

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1971

Том (A) ХІІІ

№ 11

УДК 541.64 : 542.952/.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРОВ  
В ПОЛЕ СДВИГОВЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

Ю. С. Липатов, Л. М. Сушко

В последние годы при изучении полимеризационноспособных олигомеров большое внимание уделялось вопросам предварительного упорядочения молекул олигомеров перед полимеризацией в трехмерную сетку. В ряде работ [1, 2] было установлено, что предварительное упорядочение олигомерных молекул, вызванное различными причинами, приводит к проявлению у полученных полимеров нового комплекса свойств. Так, Липатова и сотр. [3, 4] на примере анионной полимеризации олигоэфиракрилатов показали, что возможное распрямление олигомерной цепочки под влиянием находящихся на ней одноименных зарядов при их полимеризации с комплексом натрий-нафталин приводит к существенным отличиям от полимеризации клубкообразных олигомерных молекул. Этот вопрос для других систем был также подробно исследован Берлиным [2].

Ранее нами при исследовании реологических свойств олигомеров было обнаружено явление антидикотропии [5], связанное с распрямлением олигомерных молекул в поле сдвиговых напряжений и их взаимным упорядочением. Представляло существенный интерес исследование процесса полимеризации в поле сдвиговых напряжений, поскольку при этом происходит распрямление и ориентация цепей, которые влияют на ход процесса.

В настоящем сообщении приводятся некоторые результаты исследования процессов сшивания при непрерывном воздействии сдвиговых напряжений для олигоуретанов и олигобутилметакрилата \*.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись олигоуретановая и олигобутилметакрилатная композиции. Их отверждение проводили непосредственно в зазоре коаксиальных цилиндров реовискозиметра Трапезникова с вращающимся внешним цилиндром при различных напряжениях сдвига [6].

Олигоуретановую композицию получали на основе олигодиэтиленгликольдипината с молекулярным весом 1750, десмодура Т-65 (толуилендиизоцианат, смесь 2,4- и 2,6-изомеров в отношении 3:7) и сшивающего агента (смесь триэтанол- и диэтаноламина — 1,5:1,0). Состав композиции в молях: олигоэфир:диизоцианат:сшиватель — 1:2,05:0,66. В каждом эксперименте использовали свежеприготовленную по обычной методике композицию [7].

Бутилметакрилатную композицию готовили следующим образом: бутилметакрилат, триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3) [7] и перекись бензоила в соотношении 100:0,25:0,03 вес. ч. выдерживали при 60° в течение 20 мин., а затем при 90° до образования формполимера с  $n_D^{20}$  1,4400, после чего смесь быстро охлаждали и перед отверждением в композицию вносили еще 0,1 вес. ч. перекиси бензоила. Все вещества очищали, их константы соответствовали литературным. Цилиндры реоЭластостикосиметра покрывали антиадгезионной смазкой ввиду высокой адгезии применяемых композиций к металлу; характер течения олигоуретановой и бутилметакрилатной композиций при этом не менялся.

\* Авторы выражают благодарность В. Г. Синявскому, Н. П. Стрижак, А. Н. Кулеву за любезно предоставленные композиции.

## Результаты и их обсуждение

Исходя из изложенных во введении положений, следовало ожидать, что влияние сдвиговых напряжений на процессы отверждения должно проявляться наиболее заметно в той области напряжений сдвига, при которой достигается максимальное значение вязкости в обычной олигомерной системе. Для этого следовало определить соответствующие скорости сдвига для исследуемых систем. Мы исследовали зависимость вязкости от скорости сдвига при различных температурах для систем, моделирующих изучаемые нами системы —

блокированного метанолом макродиизоцианата, полученного на основе олигодиэтиленгликольдицианата с молекулярным весом 1750 и толуилендиизоцианата и олигобутилметакрилатной композиции (рис. 1). В обеих системах имеют место эффекты антитиксотропии, описанные нами ранее для других систем. Во всех случаях наблюдается восходящая ветвь структурной вязкости, максимум и затем спадание вязкости (разрушение структуры) и далее — область независимости вязкости от градиента скорости (течение в полностью разрушенной структуре).

При отверждении олигоуретановых композиций в поле сдвиговых напряжений при различных температурах и различных гради-

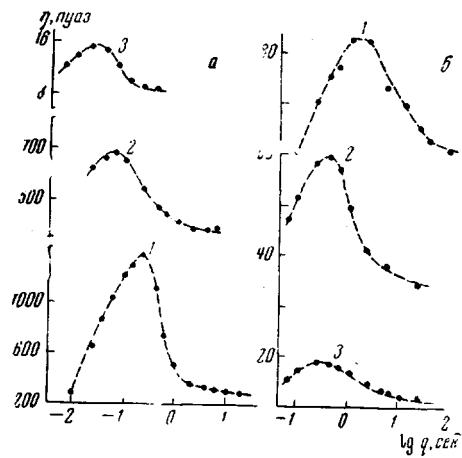


Рис. 1. Кривые течения модельной системы блокированного макродиизоцианата (а) и форбутилметакрилата, стабилизированного гидрохиноном (б): 1 — 20, 2 — 60, 3 — 90°

ентах скорости их вязкость нарастает (рис. 2), причем скорость нарастания вязкости системы при отверждении зависит от скорости сдвига. В известном приближении это нарастание вязкости можно сопоставить со скоростью процесса. Такое сопоставление не является строгим, так как на эффект роста вязкости вследствие спшивания накладывается одновременно эффект нарастания вязкости вследствие разворачивания в поле напряжений растущих цепей. Однако качественно на основании этих данных можно судить о скорости процесса. Полученные данные показывают, что скорость роста вязкости во времени увеличивается с возрастанием скорости сдвига тем быстрее, чем выше температура. Таким образом, мы имеем дело с одновременным влиянием на скорость процесса как его температуры, так и сдвиговых эффектов. На рис. 3 приведены данные о нарастании вязкости во времени для олигобутилметакрилатной композиции при ее полимеризации в поле сдвиговых напряжений при 90°.

Сопоставление полученных данных указывает на некоторые различия в поведении двух исследованных систем. Для олигоуретанов в исследованном интервале градиентов скорости наблюдается увеличение вязкости при росте скорости сдвига. Для олигобутилметакрилатной композиции имеет место экстремальная зависимость скорости нарастания вязкости от градиента скорости, причем максимум скорости роста вязкости соответствует тому значению градиента, при котором в модельной системе наблюдается максимум вязкости. Опыты по полимеризации мономерного бутилметакрилата в поле сдвиговых напряжений не показали зависимости скорости роста вязкости от напряжения сдвига.

Обнаруженная зависимость скорости роста вязкости, или условно скорости полимеризации, от напряжения сдвига безусловно связана с эффек-

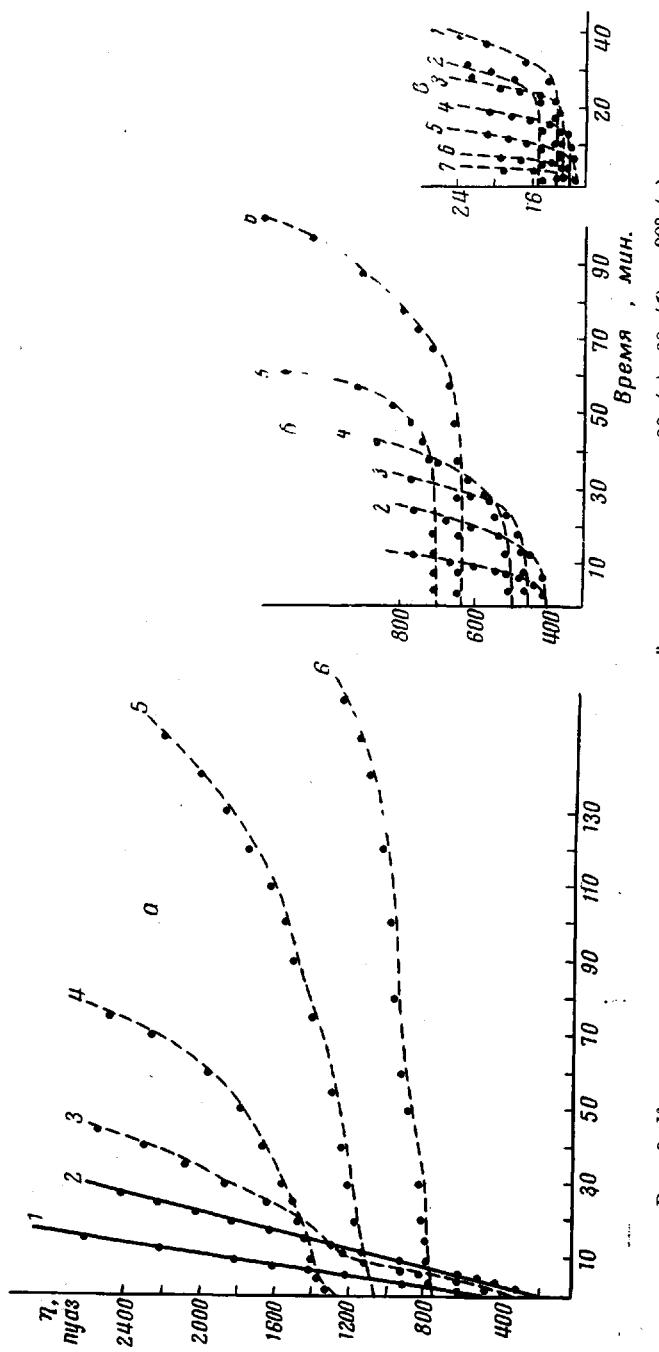


Рис. 2. Кинетика полимеризации олигоуретановой композиции при 20 (a), 60 (б) и 90° (в)  
Графикамы,  $\text{сек}^{-1}$ : а — 25,4 (1), 8,78 (2), 3,8 (3), 0,38 (4), 0,087 (5), 0,038 (6); б — 8,78 (1), 3,8 (2), 0,582 (3), 0,087 (4), 0,025 (5), 0,087 (6), 0,025 (7); в — 8,78 (1), 3,8 (2), 0,582 (3), 0,087 (4), 0,025 (5), 0,087 (6), 0,025 (7)

тами появления более упорядоченного расположения цепей друг относительно друга при течении и с изменением формы этих цепей. Полученные данные показывают, что влиять на скорость процесса полимеризации или отверждения можно путем создания предварительной упорядоченности полимеризующихся молекул при действии на них сдвиговых напряжений. При этом поведение олигобутилметакрилатной композиции хорошо соответствует реологическим данным, так как в области напряжения сдвига, где происходит падение вязкости модельной системы, наблюдает-

ся замедление скорости реакции. Отсутствие экстремальной зависимости в случае олигоуретановых композиций, вероятно, можно объяснить большей гибкостью полимерных цепей, вследствие которой превышение критического градиента скорости приводит к разрушению структуры в модельной системе. Продолжается дальнейшее разворачивание цепей, облегчающее их химическое взаимодействие друг с другом, несмотря на то, что сдвиговые напря-

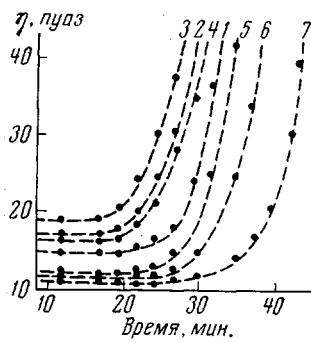


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика полимеризации форбутилметакрилата при 90°  
Градиенты,  $\text{сек}^{-1}$ : 1 — 0,058; 2 — 0,087; 3 — 0,38; 4 — 0,58; 5 — 3,8; 6 — 5,82;  
7 — 8,78

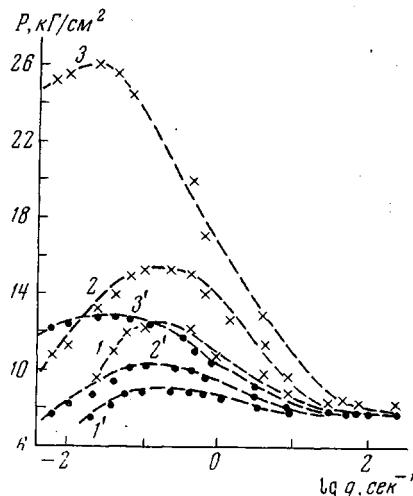


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость механических свойств олигоуретана от градиента скорости, при котором осуществлялся процесс отверждения для продольных (1—3) и поперечных срезов (1'—3'). Температуры отверждения — 20 (1, 1'), 60 (2, 2') и 90° (3, 3')

жения при этом разрушают пространственную структуру, обусловленную физическими взаимодействиями. Если описанные эффекты действительно связаны с изменениями конформаций полимеризующихся цепей, то они должны одновременно приводить также и к изменению механических свойств отверженных композиций. В таблице представлены данные по разрывной прочности  $D$  отверженных олигоуретанов и олигобутилметакрилата, полученных при определенном значении градиента скорости, отвечающего максимуму вязкости для бутилметакрилатной композиции, и синтезированных в отсутствие напряжения сдвига. Как видно из таблицы, эти характеристики заметно превышают значения, определенные для полимеров, синтезированных в отсутствие напряжения сдвига.

#### Прочность на разрыв образцов олигоуретана и олигобутилметакрилата при 90°

Олигоуретан		Олигобутилметакрилат	
время, $\text{сек}^{-1}$	$P, \text{кГ/см}^2$	время, $\text{сек}^{-1}$	$P, \text{кГ/см}^2$
0	8	0	10
0,0381	26,3 *	0,381	72,1 *
0,0381	12,9 **	0,381	158 **

\* Высечка образцов вдоль оси цилиндров.

\*\* Высечка образцов вдоль потока.

га. Механические свойства в двух направлениях зависят от градиента скорости, при котором осуществлялся процесс отверждения олигоуретанов (рис. 4). При этом особо следует отметить возникающую анизотропию механических свойств, характер которой различен для полиуретанов и полибутилметакрилата. В случае полибутилметакрилата прочность в направлении потока примерно в два раза превышает прочность в направле-

нии, поперечном потоку, что легко объяснимо с изложенных выше позиций. Для полиуретана наблюдается обратная картина.

Мы еще не располагаем достаточными данными для объяснения этой аномалии, однако можно предположить, что она связана со следующими причинами. Известно, что в пространственной сетке полиуретанов основная роль принадлежит не химическим узлам сетки, а физическим [8]. С этой точки зрения возможность образования таких узлов, естественно, значительно выше в направлении, перпендикулярном оси вытянутой молекулы, чем вдоль оси. Вероятно, множественные физические связи между цепями в направлении, перпендикулярном направлению потока, приводят к возникновению большей механической прочности в этом направлении.

Таким образом, полимеризация в поле сдвиговых напряжений создает не только возможность регулировать скорость процесса, что само по себе достаточно важно, но также и заметно улучшать механические свойства получаемых продуктов, а также вызывать анизотропию механических свойств в пределах, которые можно регулировать непосредственно в ходе процесса, без какого-либо повторного воздействия на предварительно полученный полимер. Очевидно, изложенные выше результаты могут иметь существенное значение для синтеза полимеров с заранее заданными свойствами.

### Выводы

1. Обнаружен эффект изменения скорости нарастания вязкости при отверждении олигоуретана и олигобутилметакрилата в поле сдвиговых напряжений и его зависимость от температуры и градиента скорости.
2. Установлено, что полимеры, отверженные в поле сдвиговых напряжений, обладают ярко выраженной анизотропией механических свойств.
3. Эффекты изменения скорости нарастания вязкости, связанные со скоростью реакции отверждения и появлением анизотропии механических свойств, могут быть связаны с возникновением предварительной упорядоченности в расположении олигомерных молекул при действии сдвиговых напряжений и разворачиванием цепей в поле напряжений. Указанные эффекты тесно связаны с явлением антитиксотропии, проявляемым исследованными системами.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
23 III 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, Диссертация, 1968.
2. А. А. Берлин, Европ. Polymer J., 5, 15, 1969.
3. Т. Э. Липатова, В. М. Сидерко, Докл. АН СССР, 178; 856, 1968.
4. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук, Н. П. Базилевская,  
Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
5. Ю. С. Липатов, Ю. Н. Панов, Л. М. Сушко, С. Я. Френкель, Докл. АН  
СССР, 176, 1341, 1967.
6. А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 1960, № 6, 70.
7. В. Г. Синявский, Л. П. Финн, Н. П. Стрижак, А. А. Липатников и др.,  
Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 144.
8. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Синтез и физико-химия  
полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 131.

## STUDY OF THE POLYMERIZATION OF OLIGOMERS IN THE SHEAR STRESS FIELD

*Yu. S. Lpatov, L. M. Sushko*

### Summary

The change in the viscosity increase rate during curing of oligourethane and oligo-(butyl methacrylate) in the shear stress field is associated with the curing rate and the appearance of the anisotropy of mechanical properties, which can be caused by preliminary ordering in the arrangement of oligomer molecules under the action of shear stresses and chain uncoiling in the stress field. These phenomena are closely related to the antithixotropy of the systems studied.