

УДК 539.(107+55):541.64

## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ВЯЗКОСТЬ ОЛИГОДИЕНУРЕТАНДИЭПОКСИДА

*Г. К. Романовский, Л. Я. Раппопорт, Н. Г. Павлов,  
Г. Н. Петров, И. М. Сапожников*

Олигомеры с концевыми функциональными группами представляют собой класс полимерных соединений, свойства которых во многом определяются специфическими межмолекулярными взаимодействиями, возникающими, в частности, за счет концевых групп. Влияние межмолекулярных взаимодействий может отражаться на реологических параметрах олигомеров с функциональными группами [1—4], кинетике их отверждения [5] и других свойствах. Настоящая работа посвящена изучению реологических свойств продукта олигодиеновой природы, содержащего уретан-эпоксидные концевые группировки, а также некоторым особенностям влияния органических растворителей на его вязкость.

### Экспериментальная часть

Реологические свойства изучали на примере олигодиенуретандиэпоксида ПДИ-ЗА [6]. Были исследованы также некоторые промежуточные продукты его синтеза (таблица): «нефункциональный» олигомер (ПДИ-0); олигомер с гидроксильными концевыми группами (ПДИ-1); олигомер, полученный обработкой ПДИ-1 2 молями толуилендиизоцианата (форполимер), и олигомер, являющийся продуктом реакции форполимера с 2 молями спирта («закрытый форполимер»). Молекулы исследованных объектов включают в себя общую для всех олигомеров углеводородную цепь, представляющую собой блок-сополимер дивинила и изопрена (ПДИ) [7], к которой присоединены различные функциональные группы. Молекулярный вес ПДИ—4000, содержание изопрена — 20 вес. %, доля звеньев мономера в 1,2- и 3,4-присоединениях составляет  $\sim 20\%$ .

Измерения вязкости производили на ротационном вискозиметре типа «Ротовиско» при термостировании образцов с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . ИК-спектры получены на спектрометре ИКС-14 при комнатной температуре \*.

### Результаты и их обсуждение

Вязкость  $\eta$  всех исследованных олигомеров оказалась постоянной в диапазоне скоростей сдвига от 1 до 1000  $\text{сек}^{-1}$ . Наклон кривых зависимости  $\lg \eta$  от  $1/T^\circ \text{K}^{-1}$  уменьшается с повышением температуры (рис. 1). Вследствие этого для характеристики температурной зависимости вязкости использовано понятие кажущейся энергии активации вязкого течения  $E_{\text{в.т.}}^{\text{каж}}(T) = R^{\theta \ln \eta/\theta} \left(\frac{1}{T}\right)$ . Дифференцирование производили графически по

рис. 1. Сопоставление величин  $\eta$  и  $E_{\text{в.т.}}^{\text{каж}}$  со структурой олигомеров приводит к предположению о том, что определяющую роль в их вязкостных свойствах играют межмолекулярные взаимодействия за счет концевых групп. В самом деле, вязкость олигомера ПДИ-0 может определяться только гидродинамическими свойствами его молекул. Взаимодействие

\* ИК-спектры ПДИ-ЗА в  $\text{CCl}_4$  были любезно предоставлены сотрудниками Охтинского химического комбината Е. М. Бляхманом и Н. И. Гейдельман, за что авторы приносят им глубокую благодарность.

Химическая структура и реологические параметры исследованных олигомеров

Образец	Химическая структура	<i>n</i> , паузы		<i>E</i> <sub>в.т</sub> <sup>как</sup> ккал/моль	
		20°	110°	20°	110°
ПДИ-0	H-[ПДИ]-H	15	—	5	—
ПДИ-1	HO-[ПДИ]-OH	27	1,25	10	6,5
Форполимер		245	8,8 (90°)	10,8	7,2 (90°)
Закрытый форполимер		600	5	14	7,3
ПДИ-3А		3200	7	17,5	7,7

ОН-групп в олигомере ПДИ-1, например с помощью водородных связей, приводит к образованию в основном линейных ассоциатов [8]. В результате вязкость ПДИ-1 при 20° возрастает по сравнению с ПДИ-0 почти в два раза, а *E*<sub>в.т</sub><sup>как</sup> увеличивается на 5 ккал/моль, в то время как молекулярный вес практически не меняется. Дальнейшее усложнение структуры концевых функциональных групп создает условия для образования пространственных трехмерных ассоциатов. Наибольшего развития ассоциация, по-видимому, достигает в ПДИ-3А, где можно предположить существование флюктуационной сетки, образованной молекулами олигомера, «спицами» по концевым группам межмолекулярными взаимодействиями. В результате вязкость ПДИ-3А при 20° аномально велика, а *E*<sub>в.т</sub><sup>как</sup> также имеет весьма высокое значение. Интересно отметить, что в ряду ПДИ-0 — ПДИ-1 — ПДИ-3А *E*<sub>в.т</sub><sup>как</sup> при 20° возрастает на 5—7 ккал/моль. Эта величина близка к значениям энергии водородной связи [9].

В то же время с повышением температуры вязкость и *E*<sub>в.т</sub><sup>как</sup> исследованных полимеров поникаются таким образом, что при повышенных температурах (110°), когда межмолекулярные взаимодействия (в частности водородные связи) ослаблены, значения вязкости и *E*<sub>в.т</sub><sup>как</sup> для всех олигомеров близки между собой (таблица).

На существование пространственных ассоциатов в олигомере ПДИ-3А указывают данные ИК-спектров в области поглощения уретановых групп (рис. 2). В исходном ПДИ-3А практически отсутствует полоса «свободных» NH-групп. При введении растворителя (что эквивалентно повышению температуры) происходит уменьшение доли «связанных» и увеличение доли «свободных» NH-групп.

Разрушение сетки, образованной за счет межмолекулярных взаимодействий в олигомере ПДИ-3А, будет, по-видимому, наиболее эффективным при создании условий для конкурирующих взаимодействий между молекулами олигомера и какого-либо низкомолекулярного вещества [10]. Было предпринято изучение вязкости систем ПДИ-3А — органический растворитель, причем использованные при этом растворители условно подразделяются на две группы: нейтральные и активные. К активным растворите-

лям относятся те, в молекулы которых входят протонодонорные и электронодонорные группы. Активные растворители в настоящей работе представлены гомологическими рядами спиртов и кетонов, нейтральные — рядом углеводородов и  $\text{CCl}_4$ .

При рассмотрении экспериментальных данных по пластификации ПДИ-ЗА становится очевидным значительно больший эффект снижения вязкости и энергии активации вязкого течения олигомера активными растворителями по сравнению с нейтральными (рис. 3).

Внутри каждой группы растворителей также имеются особенности. В настоящее время трудно объяснить различие в действии на вязкость

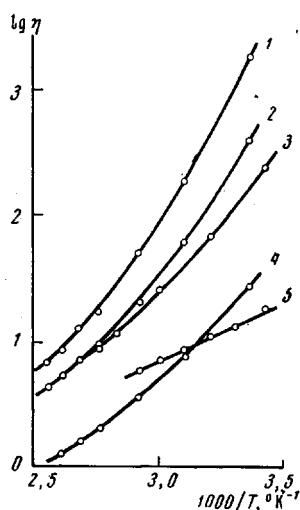


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость вязкости олигомера серии ПДИ от температуры:  
1 — ПДИ-ЗА; 2 — закрытый форполимер; 3 — форполимер; 4 — ПДИ-1; 5 — ПДИ-0

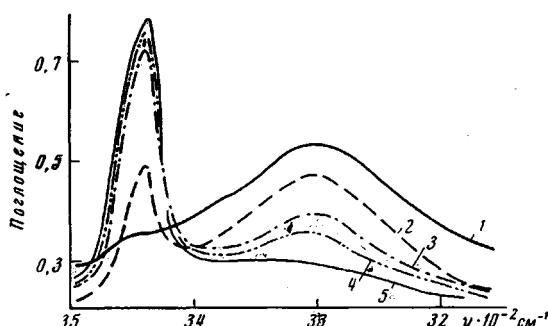


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры в области полосы поглощения NH-группы образца олигомера ПДИ-ЗА, растворенного в  $\text{CCl}_4$  при концентрации 100 (1); 9,2 (2); 5,5 (3); 2,5 (4) и 1% олигомера (5)

ПДИ-ЗА различных углеводородов. По-видимому, эффект сложным образом зависит от вязкости, полярности каждого растворителя и его совместимости с олигомером. Следует только отметить, что действие алифатических углеводородов на вязкость ПДИ-ЗА сильнее, чем циклических того же молекулярного веса (рис. 4). При добавлении к ПДИ-ЗА спиртов вязкость системы меняется таким образом, что при постоянной мольной концентрации относительная вязкость линейно зависит от диэлектрической постоянной растворителя (рис. 5).

Обращает на себя внимание значительно меньший эффект снижения вязкости олигомера при добавлении трет.бутилового спирта по сравнению с первичным бутиловым.

В отличие от спиртов все зависимости вязкости систем ПДИ-ЗА — кетоны от концентрации ложатся на одну кривую (рис. 6), независимо как от молекулярного веса растворителя, так и от типа радикала (циклический, алифатический). Причина этого явления, очевидно, кроется в эквивалентности стерических конфигураций циклических и алифатических кетонов в отношении активности атома кислорода. Исключение в ряде кетонов составляет ацетон, который снижает вязкость олигомера значительно хуже. По-видимому, это связано с плохой совместимостью компонентов системы вследствие сильной полярности ацетона.

Фактор совместимости ПДИ-ЗА с низкомолекулярными органическими жидкостями занимает особое место при рассмотрении влияния растворителей на вязкость олигомера. Известно, что вязкость бинарных смесей весьма чувствительна к совместимости компонентов. При полной несовместимости вязкость эмульсии может превышать вязкость каждого из компонентов [11].

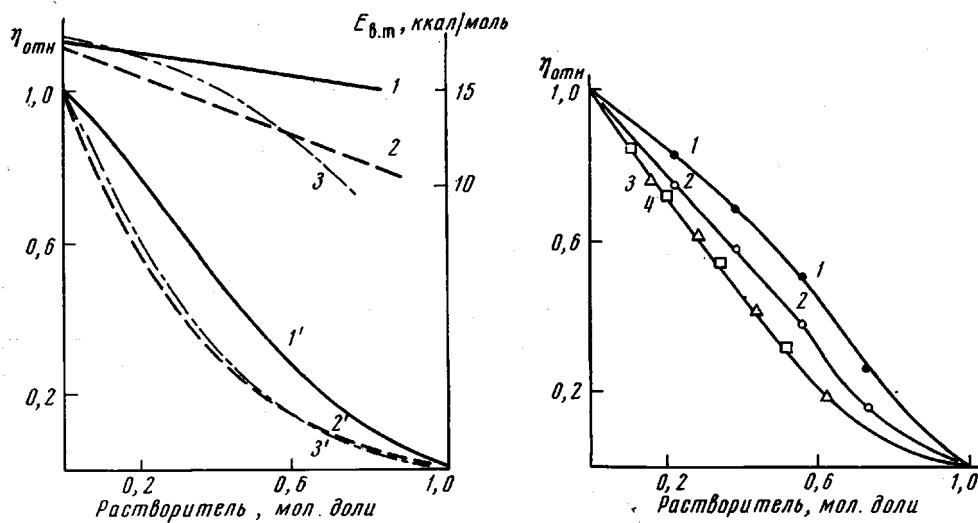


Рис. 3

Рис. 3. Обобщенные концентрационные зависимости вязкости ( $1'-3'$ ) и энергии активации ( $1-3$ ) вязкого течения систем ПДИ-ЗА — растворитель:

$1, 1'$  — углеводороды;  $2, 2'$  — спирты;  $3, 3'$  — кетоны

Рис. 4. Концентрационная зависимость вязкости для системы ПДИ-ЗА — углеводород:

1 — циклогексан; 2 — гексан; 3 — декан; 4 — пентадекан

Рис. 4

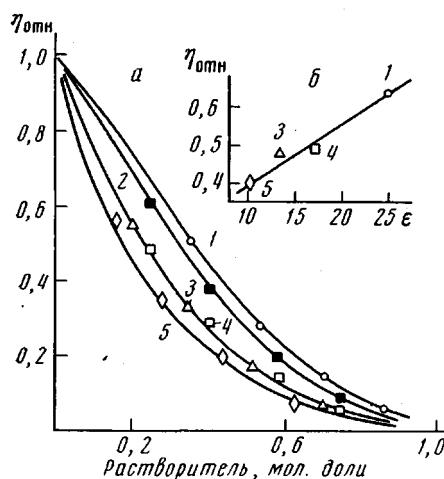


Рис. 5

Рис. 5. Концентрационная зависимость вязкости ПДИ-ЗА в различных спиртах (а) и влияние диэлектрической постоянной  $\epsilon$  растворителя на относительную вязкость растворов при концентрации 0,25 мол. долей (б):

1 — этиловый; 2 — первичный бутиловый; 3 — третбутиловый; 4 — первичный гексиловый;  
5 — первичный октиловый

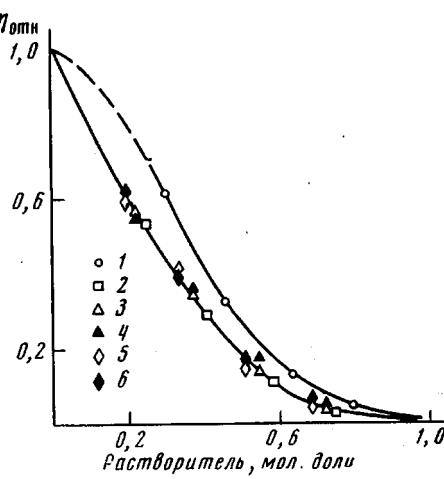


Рис. 6

Рис. 6. Концентрационная зависимость вязкости для систем ПДИ-ЗА — кетоны:

1 — этиловый; 2 — первичный бутиловый; 3 — трет. бутиловый; 4 — первичный гексиловый;  
5 — циклогексанон

Олигомер ПДИ-ЗА дифилен по своей природе, и он может быть полностью совместим только с жидкостью, являющейся хорошим растворителем как полярных, так и неполярных веществ. Из веществ, использованных в данной работе, только алифатические спирты высокого молекулярного веса совмещаются с ПДИ-ЗА в достаточно широком диапазоне концентраций. Поэтому от эффекта совместимости не удается избавиться, и интерпретация результатов затруднена. Тем не менее, полученный эксперимен-

тальный материал позволяет сделать определенные предположения относительно классифицирующего действия растворителей на олигомер. Молекулы активных растворителей взаимодействуют с концевыми группами молекул олигомера и тем самым ослабляют взаимодействие олигомер — олигомер, и поэтому эффект снижения вязкости ПДИ-ЗА при введении активных растворителей заметно больше, чем при введении нейтральных. В предложенной выше схеме, очевидно, немаловажную роль играют стерические эффекты. Так, например, гидроксильная группа в молекуле трет.бутилового спирта сильно экранирована метильными группами радикала, и поэтому действие его на вязкость олигомера значительно слабее, чем первичного бутилового, хотя полярность обоих изомеров практически одинакова.

### Выводы

1. Изучены вязкость и энергия активации вязкого течения олигодиенуретандиэпоксида (ПДИ-ЗА) и промежуточных продуктов его синтеза. Значения вязкости и энергии активации вязкого течения  $E_{\text{в.т}}^{\text{каж}}$  при 20° увеличиваются при усложнении структуры концевых функциональных групп, а при 110° различия в значениях вязкости и  $E_{\text{в.т}}^{\text{каж}}$  невелики для всех исследованных олигомеров.

2. Изучены концентрационные зависимости вязкости ПДИ-ЗА, классифицированного различными нейтральными и активными органическими растворителями. Показано, что действие активных растворителей на вязкость ПДИ-ЗА выражено сильнее, чем действие нейтральных.

3. Предполагается, что определяющую роль в реологических свойствах ПДИ-ЗА играют межмолекулярные взаимодействия с участием концевых групп, в частности водородные связи.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
31 III 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Ю. Н. Панов, Л. С. Сушко, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 176, 1341, 1967.
2. М. Х. Глузман, Г. С. Башура, Б. И. Дашевская, Высокомолек. соед., 7, 2024, 1965.
3. А. А. Берлин, И. Н. Творогов, Г. В. Королев, Докл. АН СССР, 170, 1073, 1966.
4. G. Graus, J. T. Grueger, Rubber Chem. and Technol., 42, 80, 1969.
5. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A12, 2313, 1970.
6. Авт. свид. 283569; Бюлл. изобретений, 1970, № 31.
7. Авт. свид. 224060; Бюлл. изобретений, 1968, № 25.
8. A. Bondi, J. Chem. Phys., 14, 591, 1946.
9. Дж. Пимментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964.
10. Ю. Н. Панов, А. Я. Малкин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A9, 2381, 1967.
11. В. Клейтон, Эмульсии, Изд-во иностр. лит., 1950.

### INTERMOLECULAR INTERACTIONS AND VISCOSITY OF OLIGODIENE-UPETHANE DIEPOXIDE

G. K. Romanovskii, L. Ya. Rappoport, N. G. Pavlov,  
G. N. Petrov, I. M. Sapozhnikov

#### Summary

The rheological characteristics of diene oligomers with functional end groups are governed mainly by intermolecular interactions and, in particular, by the hydrogen bonds formed between these groups. When solvents with molecules containing proton- or electron-donating groups are added, the viscosity of oligomers decreases much more than for solvents without functional groups.