

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1972

Том (A) XIV

№ 2

УДК 539 : 541.64 : 542.952/954

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ТРЕХМЕРНЫХ
ПОЛИУРЕТАНОВ МЕТОДОМ «МОЛЕКУЛЯРНОГО ЗОНДА»

Т. Э. Липатова, Е. Г. Мойся, С. А. Зубко,
Г. М. Семенович

При исследовании процесса формирования трехмерных полиуретанов нами ранее [1—3] было установлено, что в реакционной смеси при достижении определенной степени завершенности процесса возникают сетчатые микрочастицы коллоидных размеров. Концентрация их нарастает со временем до определенной величины, после чего частицы вступают во взаимодействие друг с другом, образуя полимер трехмерной структуры. Было также высказано предположение о том, что полностью отверженный сетчатый полимер должен быть структурно неоднородным, т. е. состоять из областей с высокой плотностью сшивки, связанных между собой редкими химическими связями.

Однако методом снятия спектра мутности, примененным в работах [2, 3], нельзя в полной мере проверить это предположение, поскольку он позволяет проводить исследования до 70 или 90% завершенности процесса в зависимости от метода синтеза.

В настоящей работе была поставлена задача исследования процесса формирования полиуретановых сетчатых полимеров методом «молекулярного зонда», ранее развитым для кристаллизующихся полимеров [4—6] и позволяющим проследить структурные изменения системы вплоть до полного отверждения. Изменения наблюдали по спектрам люминесценции и поглощения примесных молекул антрацена, используемых в качестве «зондов».

Исследования проводили на системе макродиизоцианат * — триметилолпропан (ТМП), взятый в качестве сивающего агента. Для синтеза макродиизоцианата были использованы полиоксипропиленгликоль с молекулярным весом 1000 (ППГ-1000) и гексаметилдиизоцианат (ГМДИ), взятые в мольном соотношении 1:2. Антрацен (А) растворяли в ксиоле и затем вводили в полиоксипропиленгликоль, находящийся в термостатированном реакторе, снабженном магнитной мешалкой и термометром. Смесь интенсивно перемешивали в течение 1 часа, после чего ксиол удаляли путем отгонки в вакууме (1—2 мм) при 80° и при интенсивном перемешивании. Систему вакуумировали в течение 2 час., а затем в токе сухого аргона в реактор добавляли навеску ГМДИ. В дальнейшем реакция протекала в атмосфере сухого аргона до исчезновения 50% NCO-групп. Изменение концентрации NCO-групп определяли методом [7]. Затем для получения трехмерного полимера в реактор добавляли ТМП, соотношение NCO / OH = 1. После тщательного перемешивания в течение 10 мин. реакционную смесь заливали в кварцевые кюветы для дальнейшего исследования. Кюветы с реакционной смесью выдерживали в течение определенного времени при 80°, затем помещали в криостат, заполненный жидким азотом. Спектры люминесценции образцов регистрировали на спектрометре ДФС-12. В качестве источников возбуждения была использована лампа ДРИ-500 с фильтром $\lambda_{\text{макс}} = 365 \text{ мкм}$. Спектры поглощения этих же образцов регистрировали на спектрографе ИСП-28; источником сплошного излучения служила лампа ГСВД-120.

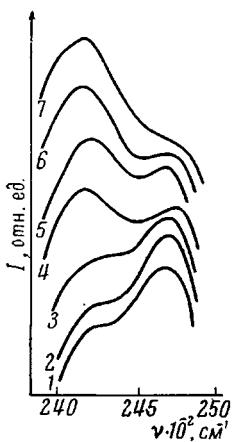
* Продукт присоединения двух молей диизоцианата к одному молю олигоэфиргликоля.

Полученные нами результаты (рисунок, табл. 1) показывают, что уже в исходном образце спектры люминесценции антрацена представляют собой сумму двух примесных спектров, положение начальных полос которых $\nu_{00}^1 = 26\ 100\ \text{см}^{-1}$ и $\nu_{00}^2 = 25\ 670\ \text{см}^{-1}$. Таким образом, уже исходная реакционная система представляет собой систему, содержащую микроболи различной плотности. Наличие указанных двух спектров, по-видимому, связано со следующим. Известно, что блок-сополимеры, способные к образованию водородных связей (полиуретаны являются именно такими блок-сополимерами), можно рассматривать как квазисшитые

[8—10]. Свойства таких полимеров определяются наложением двух типов сеток — обычной ван-дер-ваальсовской и сеткой водородных связей [8]. Результаты, приведенные в работе [9], дают основания предполагать, что в блок-сополимерах отдельные участки макромолекул ассоциируют с себе подобными участками в других молекулах, что приводит к образованию агрегатов. Таким образом, молекулы антрацена, по-видимому, попадают как внутрь агрегатов, так и в межагрегатное пространство. В процессе образования трехмерных сетчатых структур вплоть до полной завершенности процесса наблюдается возрастание относительной роли примесного спектра антрацена типа 2 (так, отношение интенсивности этих двух спектров люминесценции изменяется от величины 1,2 до величины 0,7, табл. 1), что свидетельствует об увеличении числа уплотненных областей.

Изменение относительной интенсивности примесного спектра 2 люминесценции антрацена в исследованной реакционной смеси в ходе отверждения системы.

Номера спектров образцов соответствуют номерам в табл. 1. На рисунке приведены фрагменты спектров люминесценции полосы $\nu_{00}^1 + 1400$ и $\nu_{00}^2 + 1400\ \text{см}^{-1}$, расположенные вне области реабсорбции [4—6]. Концентрация антрацена $c_A = 3 \cdot 10^{-4}\ \text{г/г}$ реакционной смеси



Заметим, что указанные оценки отношения интенсивности полос касаются спектров люминесценции и поэтому не могут рассматриваться как отношение числа центров, ибо относительная интенсивность длинноволнового спектра может быть повышена из-за процессов переноса энергии [10]. Действительно, контрольные исследования спектров поглощения этой же системы показали, что соотношение $I_{\nu_0 + 1400}^1 / I_{\nu_0 + 1400}^2$ ниже, чем в случае люминесценции. Сам же характер возрастания числа центров типа 2 одинаково корректно прослеживается как по спектрам поглощения, так и по спектрам люминесценции молекул — «зондов».

Из изменения положения полос каждого из указанных спектров следует, что и плотности ρ_1 и ρ_2 , двух изначально сосуществующих областей не остаются неизмененными. Более того, изменения плотностей немонотонны с нарастанием глубины превращения. Так, при глубинах превращения, соответствующих временем 45 и 70 мин., плотности областей 1

остаются практически неизменными, в то время как плотности областей 2 падают на 3% (табл. 2). Полученные отличия в плотностях невелики, однако они намного превышают ошибку эксперимента: точность определения максимумов полос, зарегистрированных на спектрометре ДФС-12, составляет $\Delta\nu = \pm 5 - 10\ \text{см}^{-1}$. Разрыхление структуры областей 2, по-видимому, связано с тем, что по мере разветвления макромолекул из-за стерических препятствий ухудшаются условия упаковки макроцепей, а это приводит к разрыхлению агрегатов.

В диапазоне глубин превращений, соответствующих интервалу времени 70—110 мин., наблюдается возрастание плотности областей 2 при неизменной плотности областей 1, что вызвано, по-видимому, образованием химических связей внутри агрегатов, т. е. возникновением сетчатых

микрочастиц. Этот результат подтверждает предположения, сделанные нами ранее [2, 3] о том, что сетчатые микрочастицы образуются в результате взаимодействия функциональных групп макромолекул, находящихся в агрегированном состоянии.

При дальнейшем росте глубины превращения происходит разрыхление областей 1, при этом плотность областей 2 остается практически неизменной (табл. 1).

Обращает на себя внимание следующий экспериментальный факт: спектр полностью отверженного образца также состоит из двух примес-

Таблица 1

Частоты и отношения интенсивностей спектров люминесценции антрацена в полимеризующемся полиуретане

Образец №	Время отверждения, мин.	Примесный спектр 1		Примесный спектр 2		$\frac{I_{v_{00}} + 1400}{I_{v_{00}}^2 + 1400}$
		$v_{00}, \text{ см}^{-1}$	$v_{00} + 1400$	$v_{00}, \text{ см}^{-1}$	$v_{00} + 1400$	
1	Исходный образец	26100	24 700	25 670	24 270	1,20
2	45	26110	24 710	25 720	24 320	1,20
3	70	26090	24 690	25 710	24 310	1,15
4	110	26110	24 710	25 590	24 190	0,95
5	180	26100	24 700	25 600	24 200	0,90
6	350	26090	24 690	25 600	24 200	0,80
7	Полностью отверженный образец	26100	24 760	25 620	24 220	0,75

Таблица 2

Оценки относительных изменений плотностей ρ_1 и ρ_2 в процессе отверждения системы

Время отверждения	Плотности областей 1, %	Плотности областей 2, %	Время отверждения	Плотности областей 1, %	Плотности областей 2, %
Исходный образец	100	100	20 час. (полностью отверженный образец)	98	102
45 мин.	100	97			

ных спектров антрацена, причем различие в спектральных сдвигах примесных спектров 1 и 2 уже составляет 540 вместо 430 см^{-1} в исходном образце (табл. 1). При этом изменение плотностей можно оценить как понижение ρ_1 и возрастание ρ_2 на 2% (табл. 2). Эти результаты в сочетании с данными, полученными нами ранее [2, 3], позволяют заключить, что трехмерные полиуретаны, сформированные из расплава, являются микрогетерогенными системами с неоднородностями коллоидных размеров.

Аналогичные типы структур наблюдались ранее Ребиндером с сотр. [11–14] при исследовании поливинилформалия, полученного при ацетилировании поливинилового спирта формальдегидом в водных растворах, и названных криптогетерогенными или криптоконденсационными структурами. Полученные нами результаты как с помощью спектра мутности, так и с помощью метода «молекулярного зонда» находятся в хорошем согласии с этими работами.

Таким образом, можно предположить, что подобная структура вообще характерна для некристаллических трехмерных полимеров и что она в принципе аналогична структуре аморфнокристаллических полимеров, где кристаллиты связаны между собой проходными макромолекулами.

На основании результатов, приведенных в настоящем сообщении, и исследований, проведенных ранее [1—3], можно также высказать некоторые соображения об особенностях кинетики процесса формирования полиуретановых сеток. Действительно, полученные результаты говорят о том, что процесс формирования сетчатых полиуретанов протекает в микрогетерогенных условиях. В этом случае возможно протекание реакций как в пределах каждой из фаз, так и на границе раздела с соответствующими константами скоростей. При этом доля тех или иных реакций в общем химическом процессе меняется в зависимости от глубины превращения. В области гелеобразования преобладающими становятся реакции на границе раздела надмолекулярных частиц (взаимодействие частиц друг с другом или со сложными макромолекулами). С этим, очевидно, и связано ускорение процесса отверждения, наблюдавшееся нами ранее [1].

Выводы

1. На примере процесса формирования полиуретановой сетки из макродиизоцианата показана применимость метода «молекулярного зонда» к исследованию хода отверждения системы, а также структурных особенностей трехмерных сетчатых полимеров.

2. Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс формирования сетчатых полиуретанов протекает, начиная с начальных стадий, в микрогетерогенных условиях.

3. Поскольку наблюдаемое в процессе отверждения разрыхление областей 2 далее резко сменяется ростом плотности этих областей, полученные результаты свидетельствуют, по-видимому, о том, что на определенной стадии сетчатые микрочастицы образуются в результате внутриагрегатной спшивки макромолекулы.

4. На основании полученных результатов можно заключить, что некристаллические трехмерные полиуретаны являются микрогетерогенными системами с неоднородностями колloidных размеров.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
3 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Высокомолек. соед., А12, 1555, 1970.
2. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А12, 2252, 1970.
3. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б13, 346, 1971.
4. Е. Г. Мойся, Ю. П. Егоров, Ж. прикл. спектроскопии, 1, 363, 1964.
5. Е. Г. Мойся, Ю. П. Егоров, Ж. теорет. и экспер. химии, 3, 131, 1967.
6. Ю. П. Егоров, Е. Г. Мойся, И. А. Арьев, Ж. теорет. и экспер. химии, 3, 772, 1967.
7. Н. Е. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.
8. Ю. П. Панов, А. М. Сталевич, В. Г. Тиранов, П. К. Яковенко, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1967, 399.
9. S. L. Соорег, A. V. Тобольский, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1837, 1966.
10. Е. Г. Мойся, Е. В. Моздор, И. А. Арьев, Ю. П. Егоров, Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 60.
11. A. M. North, J. C. Reid, J. B. Shortall, Europ. Polymer J., 5, 565, 1969.
12. П. А. Ребиндер, И. Н. Влодавец, Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, изд-во «Знание», 1967, стр. 5.
13. Г. М. Плавник, Г. М. Синицына, И. Н. Влодавец, Там же, стр. 103.
14. Г. М. Синицына, И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Сб. Поверхностные явления в полимерах, изд-во «Наукова думка», 1970, стр. 101.

INVESTIGATION OF THE FORMATION OF THREE-DIMENSIONAL
POLYURETHANES BY THE «MOLECULAR PROBE» METHOD
T. E. Lipatova, E. G. Moysya, S. A. Zubko,
G. M. Semenovich

Summary

The process of formation of three-dimensional polyurethanes has been studied using the «molecular probe» method. The peculiarities of this process have been established. Three-dimensional polyurethanes are shown to be microheterogeneous systems.