

УДК 542.64:542.953

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СЕТОК В РЕАКЦИИ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ*Т. Э. Лупатова*

В настоящее время нет единого четкого определения процесса поликонденсации. Определение, данное Карозерсом, не охватывает всех видов реакций, которые открыты со времени появления этого определения. По этой причине существуют самые различные названия реакций: миграционная полимеризация, поликоординация, полиприсоединение и др. Такое обилие названий приводит к тому, что одну и ту же реакцию относят к разным видам реакций. Так, например, реакцию образования полиуретанов из диизоцианатов и гликолей одни исследователи называют совместной полимеризацией [1], другие классифицируют ее как полиприсоединение [2], а третьи относят к поликонденсации [3].

Согласно определению процесса поликонденсации, данного в [4], которое мы полностью разделяем, реакцию образования полиуретанов из ди- и полифункциональных спиртов и изоцианатов можно отнести к поликонденсации. На примере этой реакции мы хотим остановиться на особенностях получения сетчатых полимеров из олигомеров по поликонденсационному механизму или, как более принято, путем реакции полиприсоединения. Действительно, эта реакция характеризуется зависимостями, присущими классической поликонденсации: например, влияние избытка мономера на среднюю степень полимеризации, влияние температуры на молекулярный вес, изменение степени полимеризации с глубиной реакции и т. д.

Отмеченная общность основных закономерностей позволяет с единой точки зрения рассматривать механизм формирования трехмерных полимеров, как для классической поликонденсации, так и для случая, который рассматривается в настоящем сообщении: для формирования сетчатых полиуретанов из диизоцианатов и полигликолей.

Качественные критерии формирования пространственной сетки были впервые сформулированы Карозерсом [5, 6]. Количественная теория гелеобразования предложена Флори [7]. Позднее появились различные теории, которые в большинстве своем крайне сложны для экспериментальной проверки [8—11].

Экспериментальная проверка теории гелеобразования, проведенная различными исследователями, в основном сводилась к сопоставлению расчетной и экспериментально определенной точки гелеобразования. Основной вывод, который можно сделать из рассмотрения результатов этих исследований, заключается в следующем. Доля реакций внутримолекулярной циклизации, которые могут приводить к несовпадению расчетной и экспериментально определенной точки геля, весьма мала и зависит от условий проведения синтеза.

Однако в последнее время появились работы Андрианова с сотр. [12—16] и другие работы [17, 18], посвященные исследованию отверждения систем, в которых экспериментально определенная степень завершенности реакции в точке геля значительно ниже, чем расчетная. Работы Андрианова с сотр. относятся к поликонденсации разветвленных олигомерных систем. Авторы объясняют свои результаты перешлетением цепей и их различной растворимостью в реакционной системе.

В [16] сформулированы факторы, определяющие процесс гелеобразования при трехмерной поликонденсации. Экспериментально показано, что для некоторых поли-

функциональных соединений, способных к внутримолекулярной циклизации, понижением общей полифункциональности системы (например, введением в сополимер с фенилтрихлорсиланом диметилдихлорсилана), можно препятствовать внутримолекулярной циклизации и направлять процесс в сторону межмолекулярных реакций. В других случаях [17, 18] отклонения в гелеобразовании связывают с изменением реакционной способности функциональных групп. Приведенные литературные данные свидетельствуют о том, что процессы гелеобразования довольно часто не согласуются с теорией. Это, по нашему мнению, обусловлено статистическим подходом к процессу формирования пространственного сетчатого полимера, а также тем, что не учитываются структурные особенности полимеризующихся систем.

В работах [19—24] было обращено внимание на возможность существования в полимеризующихся системах упорядоченных областей, которые образуются вследствие межмолекулярных взаимодействий. Результаты кинетических и структурных исследований были объяснены наличием этих упорядоченных областей [25].

Литературные данные позволяют предположить, что в подавляющем большинстве реакции полимеризации, особенно в расплавах и в массе, не являются реакциями изолированных молекул. Многие реакции в расплавах и даже в растворах протекают между молекулами, находящимися на границе раздела надмолекулярных образований и входящими в их состав [26].

По-видимому, реакции трехмерной полимеризации являются также гетерогенными или микрогетерогенными. Косвенным подтверждением неомогенности этих реакций, на наш взгляд, является локальный эффект, который обусловлен иммобилизацией мономерных или олигомерных молекул в микрообластях [27—29]. Микрообласти, по-видимому, представляют собой агрегаты разветвленных молекул, связанных между собой редкими связями.

Душек сформулировал условия, при которых возможно фазовое разделение в ходе трехмерной полимеризации, а также математическую зависимость, описывающую фазовое равновесие [30—33]. В [34] высказана вполне разумная точка зрения на механизм гелеобразования, но она недостаточно подтверждена экспериментально. Суть этой точки зрения заключается в том, что при достижении определенной степени завершенности процесса в системе возникают частицы микрогеля коллоидных размеров. Концентрация их крайне мала. Увеличение размеров частиц за счет взаимодействия с молекулами среды происходит очень медленно, так как скорость этой гетерогенной реакции очень мала. Молекулы, составляющие среду, растут значительно быстрее. За счет этого возрастает число частиц при незначительном росте их размеров. При достижении определенной концентрации частицы взаимодействуют между собой. Экспериментальные данные [35] согласуются с предложенным механизмом. Причиной возникновения гетерогенности в многокомпонентных системах также может быть различие реакционной способности групп, участвующих в трехмерной полимеризации [36].

Из приведенного краткого обзора можно заключить, что структурные превращения, которые, безусловно, происходят при формировании сетчатого полимера, играют определяющую роль в трехмерной полимеризации. Это является причиной многочисленных отклонений от теории, обнаруженных в последнее время.

Непосредственно исследованию механизма гелеобразования в процессе трехмерной полимеризации посвящены лишь единичные работы [16, 35, 36], в которых изучено крайне ограниченное число систем.

Мы изучали формирование трехмерных сетчатых полимеров путем реакции поликонденсации на примере сетчатых полиуретанов [37]. Этот объект исследования был выбран нами по следующим причинам.

1. В формировании сетчатого полимера принимают участие олигомерные молекулы, которые могут обладать гибкостью [38]. Это должно внести определенную специфику в реакцию, как нами было показано ранее на примере ионной полимеризации олигомеров [39].

2. Уретановые системы характеризуются сильными межмолекулярными взаимодействиями, которые непрерывно меняются в ходе реакции, что также, как мы полагаем, должно сказаться на течении процесса [39, 40].

3. Кроме того, на примере этих систем должны были резко выявиться изменения их структуры в ходе реакции, что является, по нашему мнению, причиной отклонений от теории.

Формирование сетчатых полиуретанов нами было исследовано от самых начальных стадий до полного отверждения за точкой гелеобразования. Была изучена кинетика процесса химическим методом, методами ИК-спектроскопии и калориметрии. В ходе реакции определяли изменения вязкости, молекулярных весов, характеристики молекулярно-весовых распределений, теплоемкости, а также некоторые структурные и другие характеристики конечных продуктов.

В результате исследования начальной стадии процесса (45—50%-ные превращения), т. е. до резкого возрастания вязкости системы, было установлено, что реакция формирования сетчатого полиуретана из макродиизоцианатов (МДИ), полученных на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и эфирогликолей различного молекулярного веса и химической природы (полиоксипропиленгликоль — ППГ, политетраметилэтиленгликоль — ПТМГ и триметилпропана — ТМП) подчиняется уравнению второго порядка [41]. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Видно, что с уменьшением молекулярного веса полиольной компоненты МДИ константа скорости на начальных стадиях несколько увеличивается. Как было показано в [42, 43], константа скорости реакции изоцианатов со спиртами в полярных средах зависит от концентрации реагирующих веществ. Авторы объясняют это специфической сольватацией реагирующих групп молекулами полярных растворителей. Изучаемая нами система по своей полярности и природе функциональных групп очень близка к системам, исследованным в [42, 43]. По этой причине объяснение полученного нами результата следует искать также во влиянии специфической сольватации, которое сводится к тому, что с увеличением концентрации изоцианатных групп изменяется степень специфической сольватации, это приводит к некоторому изменению константы скорости реакции. В нашем случае с изменением молекулярного веса МДИ меняется концентрация NCO-групп. Тот же эффект мы наблюдали при «разбавлении» МДИ «полимерным» растворителем (диметиловым эфиром ПТМГ) до содержания NCO-групп в системе, характерного для более высокомолекулярного МДИ. Скорости реакции в разбавленной системе и в соответствующей по содержанию NCO-групп неразбавленной системе были практически одинаковы.

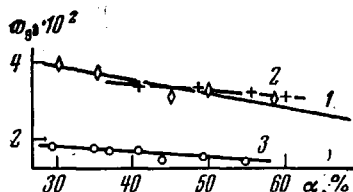


Рис. 1. Зависимость удельной скорости реакции ($w_{уд}$ экв NCO / 1000 г·мин) от глубины превращения α МДИ на основе ППГ-500 (1), ППГ-1000 (2) и ППГ-2000 (3)

Таблица 1
Величины констант скоростей реакций k и энергий активаций E на начальной стадии взаимодействия МДИ различного молекулярного веса с ТМП

T, °C	$k \cdot 10^2$, 1000 г/экв NCO·мин для МДИ на основе			
	ППГ-500	ППГ-1000	ППГ-2000	ПТМГ-1000
100	20,5	11,1	6,10	8,77
80	6,40	4,40	2,40	5,55
70	4,75	3,12	1,80	4,10
60	—	2,41	1,10	2,90
$E_{30\%}$, ккал/экв NCO	7,10	8,30	7,30	6,80

Энергия активации на начальных стадиях для всех МДИ имеет практически одинаковое значение, ее величина удовлетворительно согласуется со значением энергии активации некаталитической реакции образования моноуретанов в полярных средах [42].

Расчет удельных скоростей $w_{уд}$ реакции (или констант) в зависимости от глубины превращения α для различных систем, отличающихся молекулярным весом гликолевой компоненты в МДИ, показал, что практически до 55%-ного превращения величины удельных скоростей постоянны (рис. 1). Таким образом, до определенных глубин превращения реакция формирования сетчатых полиуретанов подчиняется обычным кинетическим закономерностям [40].

Как мы отмечали выше, для понимания механизма формирования трехмерных сеток необходимо иметь информацию о структурных изменениях в системе в процессе химических превращений. Для этой цели мы исследовали изменение характеристической вязкости системы, величины молекулярного веса, отношения M_z/M_w и среднеквадратичного радиуса инерции макромолекул \bar{R}^2 продуктов реакции в процессе отверждения [44, 45]. Изменение характеристической вязкости $[\eta]$ типично для получения трехмерных полимеров. Для исследованных нами систем резкое возрастание вязкости наблюдается в области 50–55%-ного превращения.

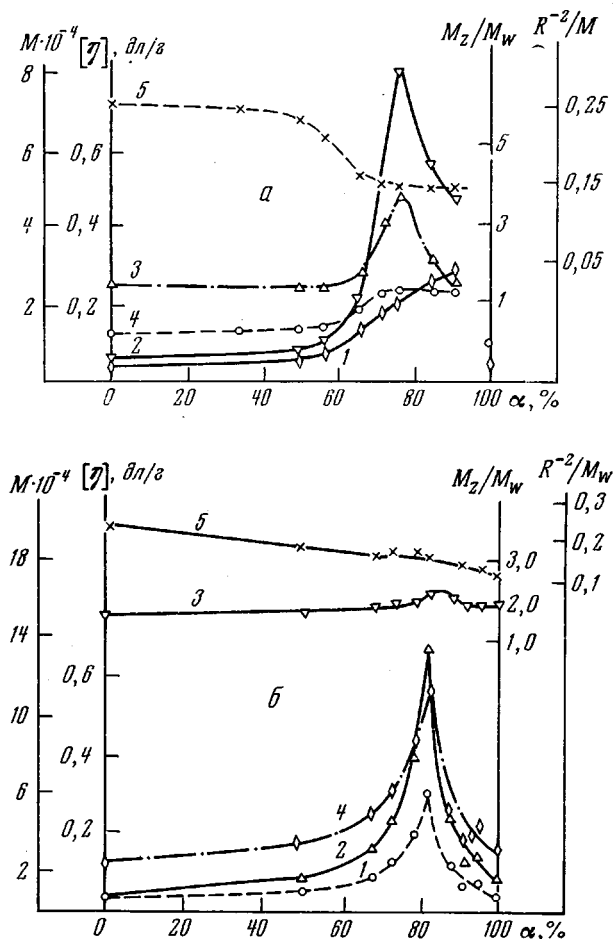


Рис. 2. Зависимость молекулярных весов M_w (1), M_z (2), отношения M_z/M_w (3), характеристической вязкости $[\eta]$ (4) и отношения \bar{R}^2/M (5) для продуктов реакции МДИ на основе ППГ-2000 с триметилпропаном при 70 (а) и 125° (б) от глубины превращения

В табл. 2 приведены типичные результаты для формирования трехмерной полиуретановой сетки (МДИ на основе ППГ-1000) [36]. Молекулярные веса были определены методом поступательной диффузии [46], и размеры цепей были рассчитаны по данным [42, 48]. Величины M_z и M_w определяли методом приближения к седиментационному равновесию на ультрацентрифуге Г-120. Полученные результаты представлены на рис. 2, а.

Из данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 2, а, можно видеть, что молекулярные веса и полидисперсность системы до глубины превращения

~55% меняется крайне незначительно. Это хорошо согласуется с величинами характеристической вязкости. При $\alpha > 55\%$ наблюдается резкое увеличение молекулярного веса (табл. 2), а также M_z и M_w . Обращает на себя внимание увеличение отношения M_z/M_w , что свидетельствует о резком уширении кривой МВР продуктов реакции. При этом также наблюдается значительное увеличение вязкости системы. В этой же области превращений начинается интенсивный процесс разветвления цепей. Уменьшение величины \bar{R}^2/M с увеличением молекулярного веса убедительно свидетельствует об этом. Кроме того величина b в уравнении $D = KM^b$ для про-

Таблица 2

Зависимость $M, D, [\eta], (\bar{R}^2)^{1/2}, \bar{R}^2/M$ от степени превращения МДИ на основе ППГ-1000

$\alpha, \%$	M	$D \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{сек}$	$[\eta], \text{дл}/\text{г}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}, \text{А}$	\bar{R}^2/M	$\alpha, \%$	M	$D \cdot 10^6, \text{см}^2/\text{сек}$	$[\eta], \text{дл}/\text{г}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}, \text{А}$	\bar{R}^2/M
0	1480	3,95	0,075	16,8	0,192	51	1400	3,80	0,087	17,2	0,210
15	1560	3,93	0,073	17,0	0,186	63	7150	2,23	0,086	29,7	0,124
25	1570	3,90	0,074	17,0	0,185	66	19 500	1,51	0,102	44,0	0,100
30	1570	3,92	0,074	17,0	0,185	69	57 000	1,00	0,120	60,0	0,077

дуктов реакции на этих стадиях равна 0,38, что характерно для сильно разветвленных полифункциональных цепей [46]. Рост макромолекул в интервале температур 60–80° происходит с сохранением подобия формы; об этом свидетельствует относительно небольшое возрастание характеристической вязкости вблизи гелеобразования, а также уменьшение величины \bar{R}^2/M (рис. 2,а, табл. 2). Также следует отметить в этой области несколько больший прирост молекулярного веса на процент превращения, чем рассчитанный по теории Флори. Это, по-видимому, связано с тем, что в системе, для которой характерны сильные межмолекулярные взаимодействия [49] и большая вязкость, рост отдельных цепей происходит неравномерно. Это приводит к уширению МВР вблизи гелеобразования. По этой причине сетчатые частицы, которые возникают при гелеобразовании, должны отличаться неравномерностью расстояний между узлами шивки, а сам сетчатый полимер не может характеризоваться единой пространственной структурой.

Исследование золь-фракций после гелеобразования показало, что полидисперсность макромолекулярных продуктов реакции уменьшается (рис. 2,а). Это приводит к мысли о том, что в гелеобразование в первую очередь вовлекаются разветвленные макромолекулы с большим молекулярным весом. Однако после гелеобразования величина M_w золь-фракции растет по мере прохождения реакции, а характеристическая вязкость и отношение \bar{R}^2/M остаются постоянными в довольно широком интервале превращения. Это может быть связано с тем, что молекулярный вес возрастает, и частицы растут с сохранением подобия формы. Если принять во внимание установленный нами факт, что при ~85% превращения (после точки гелеобразования, рассчитанной по Флори) весовая доля золь-фракции составляет ~58% и что молекулярный вес M_w золь-фракции в ходе реакции растет, то становится очевидным, что сплошная сетка образуется лишь на самых глубоких стадиях реакции. Специально на механизме гелеобразования мы остановимся позже, а сейчас рассмотрим влияние температуры и способа проведения реакции (одно- и двухстадийного) на «предгелевую» стадию формирования сетчатых полиуретанов. Исследование влияния температуры на процесс формирования полиуретановых сеток представляет большой интерес в связи с тем, что полиуретаны отличаются от большинства других полимеров большими силами межмолекулярных взаимодействий. Изменение температуры должно было сказаться

на межмолекулярных взаимодействиях и, как мы полагаем, это должно было отразиться на формировании сетчатого полимера.

Как видно из сравнения рис. 2, а и б, при ~50%-ном превращении M_w , $[\eta]$ и полидисперсность продуктов реакции при 125° больше, чем при 70°, в то же время отношение \bar{R}^2/M меньше, чем при 70°. Это говорит о том, что при 125° до $\alpha = 50\%$ образуются более разветвленные молекулы с большим молекулярным весом. Начиная с 50% превращения и до точки геля, рассчитанной по Флори, при 125° наблюдается очень резкое увеличение M_z и M_w по сравнению с этими же величинами для продуктов реакции при 70°. Однако изменение полидисперсности формирующихся при

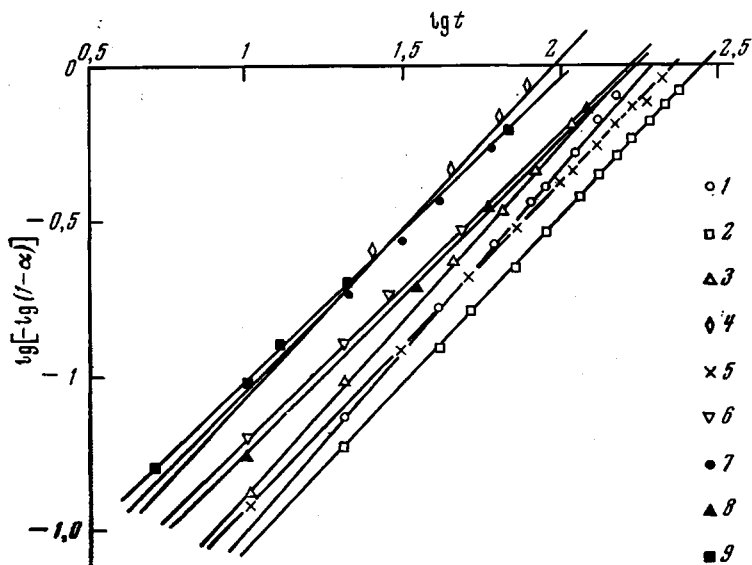


Рис. 3. Временная зависимость $\lg [-\lg(1 - \alpha)]$ для формирования различных полиуретановых сеток после точки гелеобразования при 70 (1, 2, 3, 5, 6, 8); 80 (3, 7, 9) и 90° (4) МДИ на основе ППГ-2000 (1, 3, 4); ПТМГ-2000 (2); ПТМГ-1000 (5); ППГ-500 (6, 9) и ППГ-1000 (7, 8)

125° полимерных молекул выражено значительно меньше, чем при 70°. Зависимость $\lg [\eta]$ и $\lg D$ от $\lg M$ для полимеров, полученных при 125°, характерна для обычных линейных полимергомологов в хороших растворителях в отличие от этих же зависимостей для продуктов, получаемых при 70°. Это подтверждается также значениями $a = 0,68$ и $b = 0,56$ в уравнениях, связывающих величины $[\eta]$ и D [46]. Таким образом, при 125°, начиная с 50% превращения, происходит преимущественно линейный равномерный рост полимерных цепей. При гелеобразовании полидисперсность продуктов реакции увеличивается (при ~82% превращения отношение M_z/M_w достигает значения 2,2). За «точкой геля» процесс, проходящий при 125°, резко отличается от процесса при 70°. Полидисперсность золь-фракции при 125° остается практически неизменной, а величины M_z , M_w и $[\eta]$ уменьшаются по мере формирования геля. Это, по-видимому, обусловлено тем, что в построение геля из золь-фракции вовлекаются более сложные молекулы. Отмеченные различия в процессах формирования полимерной сетки, протекающих при разных температурах, связаны, вероятно, с ослаблением межмолекулярных взаимодействий в системе при повышении температуры до 125°, что приводит преимущественно к линейному росту цепей в определенном интервале глубин превращения. Данные ИК-спектроскопии также подтверждают изменение межмолекулярных взаимодействий при 125° по сравнению с 70°. При повышении температу-

ры до 125° в спектре МДИ интенсивность полосы поглощения NH-групп, связанных водородной связью (3340 см^{-1}) несколько уменьшается, и появляется полоса в области 3456 см^{-1} , которую можно отнести к свободным NH-группам [50, 51].

Таким образом, при повышении температуры несколько меняется механизм формирования полиуретановой сетки.

До сих пор мы рассматривали закономерности, относящиеся к двустадийному способу синтеза полиуретанов. Необходимо было исследовать процесс формирования сетчатого полиуретана при одностадийном способе синтеза, т. е. для такого способа, когда все компоненты смешиваются одновременно. Принципиальный ход кинетических кривых одностадийного

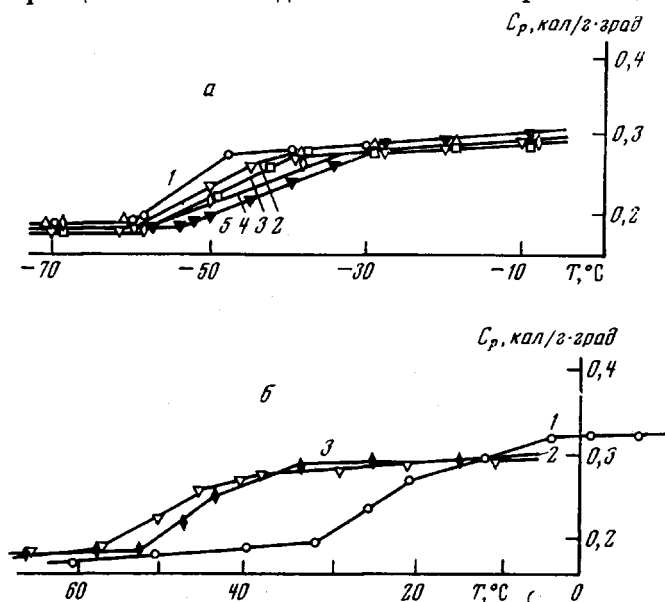


Рис. 4. Температурная зависимость C_p для реакционной системы на основе ППГ-2000 при степенях превращения 35 (1); 55 (2); 75 (3); 85 (4) и 100% (5) (а) и для системы на основе ППГ-1000 (1) и ППГ-2000 (2, 3) при 50 (1, 2) и 10%-ных превращениях (3). 3 — с добавкой 5 вес.% азосила (б)

способа получения полиуретанов не отличается от кривых двустадийного способа. Излом на анаморфозах кинетических кривых наблюдается также в области $\sim 50\%$ -ного превращения. Однако константы скорости, рассчитанные для начальных стадий реакции, при calorimetric method исследования кинетики несколько меньше, чем при двустадийном способе синтеза, и они практически одинаковы [37].

Для понимания механизма формирования полимерной сетки наибольший интерес представляет реакция после точки гелеобразования [52]. При calorimetric method исследования кинетики образования полиуретановых сеток термограмму процесса в целом разделяли на два участка: участок до точки гелеобразования, соответствующий 70%-ному превращению, и участок после нее. Участок после 70%-ного превращения обрабатывали как самостоятельную кривую, считая в соответствии с [7], что в точке гелеобразования содержание геля равно нулю. В этом случае тепловой эффект эквивалентен доле вещества, перешедшего в гель. В качестве примера некоторые результаты представлены на рис. 3, из которого видно, что процесс после точки гелеобразования подчиняется уравнению Авраами — Ерофеева [53, 54] $\alpha = 1 - \exp(-Kt^n)$. Этому же уравнению подчиняется процесс одностадийного синтеза полиуретановых сеток. Пара-

метры уравнения K и n , рассчитанные для исследованных систем, приведены в табл. 3.

Как видно из приведенных результатов, процесс гелеобразования описывается фактически уравнением первого порядка ($n \approx 1$). Изменение порядка реакции в сочетании с переходом жидкость — твердое тело и появлением поверхности раздела (микронеоднородности) свидетельствует

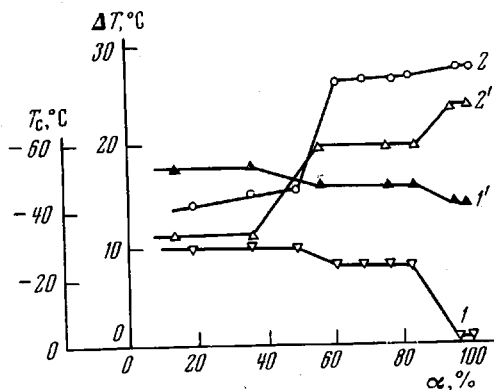


Рис. 5

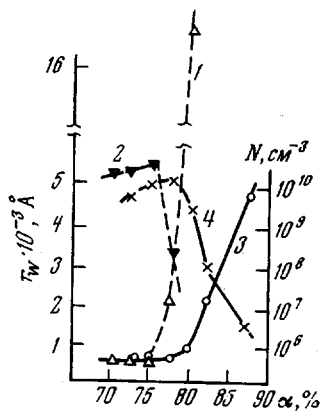


Рис. 6

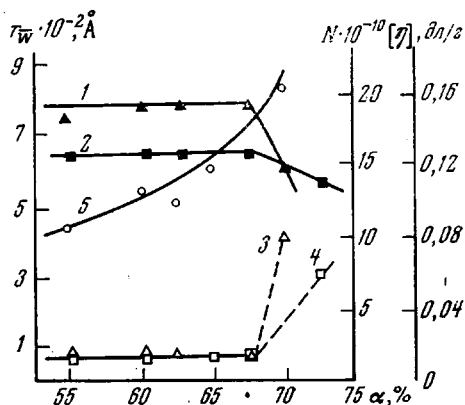


Рис. 7

Рис. 5. Зависимость температуры стеклования ($1, 1'$) и интервала стеклования ($2, 2'$) от степени завершения процесса α для систем на основе ППГ-1000 ($1, 2'$) и ППГ-2000 ($1', 2$)

Рис. 6. Зависимость размера r_w ($1, 2$) и числа частиц N ($3, 4$) для продуктов реакции МДИ на основе ППГ-1000 ($1, 2$) и ППГ-2000 ($3, 4$) с ТМД в растворах с концентрацией 5,05% от степени превращения

Рис. 7. Зависимость размеров ($3, 4$), числа частиц ($1, 2$) и характеристической вязкости (5) от степени превращения для систем на основе ППГ-1000 ($1, 3, 5$) и ППГ-2000 ($2, 4$) при одностадийном способе синтеза

о том, что течение химической реакции определяется скоростью формирования структуры реакционной системы, т. е. величиной поверхности частиц микрогеля. Это делает описание данной бимолекулярной реакции в терминах уравнения Авраами более правильным, чем в терминах кинетического уравнения первого порядка.

Из приведенных результатов следует, что процесс формирования сетчатых полиуретанов характеризуется изломом анаморфоз кинетических кривых в той области превращений, с которой начинается резкое возрастание вязкости системы; и процесс за точкой гелеобразования подчиняется уравнению фазового перехода. Обнаруженные особенности связаны, по-видимому, с тем, что трехмерная полимеризация является процессом перехода системы из одного агрегатного состояния в другое (жидкость — твердое тело); и кроме того, в ходе реакции происходит значительное увеличение межмолекулярных взаимодействий вследствие нарастания концентрации уретановых групп, способных к образованию сильных водородных связей [55].

Указанные выше соображения привели к необходимости исследования реакционных систем физическими методами.

Нами были исследованы в ходе отверждения систем параметры процесса стеклования, теплоемкости C_p [56], спектры мутности [60] и другие физические характеристики.

На рис. 4 в качестве примера приведено изменение теплоемкости в области стеклообразного перехода для систем на основе ППГ-2000. На основании данных рис. 4 и таких же результатов для другой системы построены кривые зависимости интервала стеклования ΔT_c и температуры стеклования T_c от степени завершенности процесса (рис. 5). T_c была определена как температура, при которой величина скачка теплоемкости при стекловании достигала половины своего полного значения. Из рис. 5 видно, что интервал и температура стеклования практически не изменяется вплоть до ~40%-ного превращения, затем эти величины скачкообразно изменяются в интервале превращений ~40–70%.

На рис. 4, б представлен ход C_p в области стеклообразного перехода для реакционной смеси, достигшей 50–55% превращения. Обращает на себя внимание излом на кривых C_p в интервале перехода из стеклообразного в жидкое состояние. Такой же вид имеет кривая изменения C_p в области стеклообразного перехода для системы МДИ на основе ППГ-2000 — триметиллодпропан, достигший лишь 10%-ного превращения, но содержащий 5 вес. % аэросила.

При рассмотрении результатов легко заметить, что все исследованные величины претерпевают излом в области определенных конверсий, оставаясь неизменными как до этих областей, так и после (до 85% превращения). В области $\alpha \approx 85$ –98% эти величины вновь претерпевают резкое изменение.

Наблюдаемое нами уширение интервала стеклования (рис. 5) по мнению Мейсона [57, 58] связано с нарушением равномерности распределения свободного объема. Это может быть вызвано наличием локальных уплотнений в полимерной системе [57]. Действительно, в нашем случае в результате химических процессов сшивки в пределах микрообластей могут возникнуть частицы микрогеля, находящиеся в окружении макромолекул небольшой степени сложности. Релаксационные процессы в различных микрообластях будут отличаться по скорости. Возможно, это является причиной появления излома на кривой теплоемкости. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты, полученные на системе с низкой степенью превращения (10%) и добавкой аэросила (рис. 4, б, кривая 3). Аэросил — тонкодисперсный наполнитель, имеющий на поверхности гидроксильные группы [59]. Частица или агрегат частиц аэросила может сорбировать на своей поверхности МДИ и даже химически с ним взаимодействовать. Такие образования можно считать аналогичными частицам микрогеля. Тогда релаксационная характеристика этой системы должна быть аналогична характеристике ненаполненной системы, содержащей частицы микрогеля (в нашем случае это система, достигшая ~55% превращения). Мы эту аналогию действительно наблюдали (рис. 4, б) [56]. Отсюда можно сделать предположение, что в области 40–70% превращения происходит образование частиц микрогеля, являющихся зародышами пространственной сетки, и микрорасслоение системы на фазы. Неизмен-

Таблица 3

Значение параметров K и n уравнения Аврами — Ерофеева для полиуретановых систем

Система на основе	Температура отверждения, °C	n	$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$
Двустадийный метод			
ППГ-2000	70	1,0	5,79
ППГ-1000	70	1,05	11,0
ППГ-500	70	1,0	13,6
ППГ-2000	80	1,13	7,29
ППГ-1000	80	1,0	15,9
ППГ-500	80	1,0	23,0
ПТМГ-2000	90	1,01	15,9
ПТМГ-2000	70	1,0	5,4
ПТМГ-1000	70	1,05	8,0
Одностадийный метод			
ППГ-2000	80	1,0	6,36
ППГ-1000	80	1,0	11,3
ППГ-500	80	1,0	13,0

ность параметров стеклования в области 70–85% превращения говорит о том, что в этом диапазоне система не претерпевает существенных структурных изменений. Сдвиг T_c в высокую область при конверсии выше 85%, по-видимому, связан со значительной потерей подвижности цепей в результате образования монолитной сетки. Эти логичные предположения нуждались в экспериментальном подтверждении. По этой причине для исследования формирования полиуретановой сетки был привлечен метод спектра мутности, который позволяет установить момент возникновения частиц микрогеля (если они возникают), их размер и концентрацию, а также характер их поведения при формировании сетки. Были исследованы как дву-, так и одностадийные процессы синтеза [60]. Результаты приведены на рис. 6, 7.

Из приведенных результатов видно, что при двустадийном способе синтеза (рис. 6) к 70% превращения появляются частицы коллоидных размеров ($r_w = 650 \text{ \AA}$). Измерению размера частиц при различных концентрациях раствора (1–6%) и различных растворителях (ацетон, метилэтилкетон) показали, что размер частиц остается неизменным. Измерения угловой зависимости интенсивности света I_{90°/I_0 при различных концентрациях растворов и температурах (20 и 70°) позволяют считать [60], что в системе присутствуют сшитые частицы, а не агрегаты макромолекул.

Как видно из рис. 6, с момента появления частиц их число в ходе реакции увеличивается, а размер практически не меняется. При достижении определенной концентрации размер частиц резко возрастает, а их число соответственно падает. Это позволяет предположить, что увеличение размера частиц происходит либо за счет их непосредственного взаимодействия друг с другом, либо за счет связывания их сложными разветвленными макромолекулами. При этом рост частиц в системе с ППГ-1000 происходит резче, чем в системе с ППГ-2000 (рис. 6).

В отличие от двустадийного способа синтеза при одностадийном сетчатые микрочастицы появляются на более ранних степенях превращения (~55%) (рис. 7). Затем в пределах $\alpha = 55\text{--}65\%$ их размеры и концентрация остаются неизменными в пределах ошибки измерений.

В области $\alpha = 67,5\text{--}72,5\%$ концентрация частиц резко возрастает. При 72,5% (для системы с ППГ-1000) и 75% (для системы с ППГ-2000) реакционная смесь становится нерастворимой и при длительном контакте с растворителем лишь набухает в нем.

Как видно из приведенных данных, в отличие от теоретических представлений процесс гелеобразования при одностадийном способе синтеза смещен в сторону меньших степеней превращения по сравнению с двустадийным и при обоих способах синтеза наблюдаются отклонения от теоретически рассчитанной точки гелеобразования. Объяснить различия в гелеобразовании при одно- и двустадийном способе синтеза причинами, приведенными в работах [14, 15], невозможно, так как при одностадийном синтезе не образуется дополнительных узлов сетки по сравнению с двустадийным (M_c сетки одностадийного полимера больше M_c двустадийного полимера). Причины этих отклонений надо искать в условиях микрорасслоения систем при различных способах синтеза. Микрорасслоение в системах происходит в тех случаях, когда в состав полимерной молекулы входят группы разной химической природы, в основном, полярные и неполярные [61]. При этом подобные группы разных молекул ассоциируют друг с другом [62], что приводит к агрегации макромолекул. По-видимому, подобные процессы происходят в ходе химической реакции, в результате которой накапливаются уретановые группы, способные к сильным физическим взаимодействиям. При сравнительно небольших глубинах превращения (~40%) в системе наряду с молекулами полиуретана существуют молекулы не прореагировавших диизоцианата, эфироспирта, триола, т. е. система менее однородна по составу, чем при двустадийном синтезе. По этой причине микрорасслоение в таких системах возможно

на более ранних стадиях превращения. При этом происходит агрегация макромолекул, содержащих уретановые группы, так как среда, в которой они находятся, является для них нерастворителем. Присоединение триола и диизоцианата к агрегированным молекулам приводит, по-видимому, к образованию сетчатых микрочастиц. При израсходовании диизоцианата и триола образование новых микрочастиц становится мало вероятным, так как молекулярная сложность макроцепей на этих стадиях превращения невелика (табл. 4). Действительно, мы имеем такую область превращений,

Таблица 4

Характеристика золь-фракций на разных глубинах превращения

α , %	Фракция, №	M_w	M_z	M_z/M_w	Весовая доля
55	1	1750	1950	1,1	0,66
	2	6500	7500	1,1	0,252
	Смесь двух фракций	2800	5200	1,87	0,92
70	1	3100	4800	1,55	0,477
	2	93 000	130 000	1,4	0,473
	Смесь двух фракций	45 000	127 600	2,8	0,95

в которой концентрация микрочастиц не меняется (рис. 7, кривые 3 и 4). Одновременно происходит рост молекулярного веса остальной массы макромолекул, что подтверждается ростом характеристической вязкости системы (рис. 7, кривая 5) и величиной молекулярных весов золь-фракций при ~55 и ~70% превращения (табл. 4). Данные, приведенные в табл. 4, свидетельствуют о том, что при достижении ~70% превращения молекулярная сложность макроцепей становится высокой. Это может служить причиной появления новых сетчатых микрочастиц. Так как к этому времени в системе уже существует некоторое число микрочастиц, то критическая их концентрация достигается при меньших глубинах превращения, чем при двустадийном синтезе. Микрочастицы начинают взаимодействовать между собой, и формирование монолитной сетки происходит так же, как при двустадийном синтезе.

Полученные экспериментальные данные убедительно показывают, что независимо от способа синтеза можно четко выделить два периода в формировании геля: а) возникновение сетчатых частиц коллоидных размеров, сосуществующих с золь-фракцией, б) образование монолитной сетчатой структуры (структурное гелеобразование) вследствие связывания между собой микрочастиц при достижении ими критической концентрации.

Таким образом, понятие о точке гелеобразования лишено четкого физического смысла. Более приемлемым является понятие об области (или интервале) гелеобразования.

Высказанные предположения о микронеоднородности систем можно было экспериментально подтвердить методом молекулярного зонда [63, 64]. Этот метод позволяет проследить структурные изменения, происходящие в реакционной системе, во всем диапазоне превращений.

Полученные результаты (рис. 8 и табл. 5) показывают*, что спектры люминесценции антрацена в исходном образце представляют сумму двух примесных спектров, положение начальных полос которых $\nu_{00}^2 = 26\ 100\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{00}^1 = 25\ 670\text{ см}^{-1}$. Это говорит о том, что уже исходная

* Исходная реакционная смесь представляла собой макродиизоцианат на основе ППГ-1000 и гексаметилендиизоцианата с триметилпропаном. Температура реакции 80°.

реакционная система имеет микрообласти различной плотности. Возникновение таких областей связано с наличием сильных межмолекулярных взаимодействий, которое приводит к агрегации молекул. Молекулы антрацена попадают, по-видимому, как внутрь агрегатов, так и в межагрегатные пространства. В ходе формирования полиуретановой сетки вплоть до полной завершенности процесса наблюдается возрастание относительной

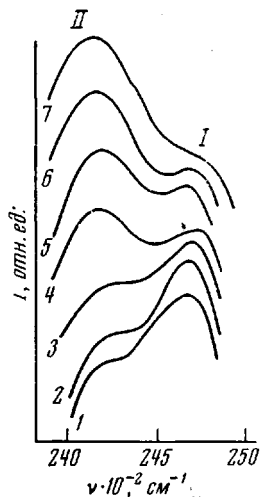


Рис. 8. Изменение интенсивности примесных спектров I и II люминесценции антрацена в исследованной смеси в ходе формирования полимерной сетки. Номера образцов на рисунке соответствуют номерам в табл. 5

интенсивности примесного спектра II антрацена (табл. 5), что свидетельствует о возрастании в смеси количества уплотненных областей. Измерения положения полос каждого спектра показали, что плотности ρ_1 и ρ_2 двух первоначально сосуществующих областей также изменяются. Обращает на себя внимание, что в интервале 45–70 мин. от начала процесса (табл. 5) плотности областей I остаются практически неизменными, в то время как плотности областей II уменьшаются на ~3%. Разрыхление структуры областей II можно объяснить ухудшением условий упаковки макромолекул по мере их разветвления из-за стерических препятствий. В интервале 70–110 мин. наблюдается возрастание плотности областей II, что по-видимому, связано с образованием химических связей внутри агрегатов, т. е. с возникновением сетчатых микрочастиц, что находится в полном согласии с высказанным выше предположением о химической сшивке внутри агрегатов молекул. При дальнейшем углублении процесса происходит разрыхление областей II при практически неизменной плотности областей I (табл. 5). Полностью отвержденный образец также характеризуется двумя примесными спектрами антрацена. Различие в спектральных сдвигах примесных спектров I и II составляет 540 вместо 430 см^{-1}

Таблица 5
Частоты и отношение интенсивностей спектров люминесценции антрацена в отверждающейся системе

Образец, №	Время отверждения, мин.	Примесные спектры				$\frac{I_1}{I_2}$ $\frac{\nu_{00}+1400}{\nu_{00}+1400}$
		II		I		
		$\nu_{00}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{00}+1400$	$\nu_{00}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{00}+1400$	
1	Исходный	26 100	24 700	25 670	24 270	1,20
2	45	26 110	24 710	25 720	24 320	1,20
3	70	26 090	24 690	25 710	24 310	1,15
4	110	26 110	24 710	25 590	24 190	0,95
5	180	26 100	24 700	25 600	24 200	0,90
6	350	26 090	24 690	25 600	24 200	0,80
7	Полностью отвержденный	26 160	24 760	25 620	24 220	0,75

в сочетании с результатами исследования структур конечных продуктов позволяют предположить, что глобулярные образования вообще характерны для аморфных сетчатых полимеров. Глобулярные образования связаны между собой макромолекулами, которые могут входить в структуру глобул или быть связанными только с их поверхностью. Таким образом глобулярные образования могут быть связаны между собой проходными цепями по аналогии с проходными цепями аморфно-кристаллических полимеров, которые связывают друг с другом кристаллиты.

Из всего сказанного очевидно, что формирование сетчатых полимеров по поликонденсационному механизму из олигомеров, характеризующихся сильными межмолекулярными взаимодействиями, с самого начала происходит в микрогетерогенных условиях. В процессе роста цепей происходит перераспределение межмолекулярных взаимодействий благодаря росту концентрации уретановых групп. В результате этого в реакционной системе образуются агрегаты, что приводит к изменению кинетических условий роста цепей. Процесс поликонденсации может протекать внутри агрегатов, что приводит к образованию спитых частиц коллоидных размеров (микродель), на поверхности этих частиц и в пространстве между частицами. Протекание реакции в каждой области характеризуется, по-видимому, своей константой скорости. Следует особенно заметить, что для случая формирования сетчатых полиуретанов, доля реакций, протекающих в различных областях, меняется в зависимости от глубины превращения.

Результаты исследования структуры [65] и релаксационных характеристик [66, 67] сетчатых полиуретанов хорошо согласуются с приведенным описанием процесса формирования полиуретановых сеток. Действительно, аморфные сетчатые полиуретаны имеют глобулярную структуру и их релаксационные характеристики зависят от размера глобулярных образований [67]. Размер последних, в свою очередь, зависит от молекулярного веса олигомера, из которого формируется полимерная сетка.

Изменение условий синтеза приводит к изменению структуры реакционной среды, что в конечном итоге приводит к изменению структуры и свойств конечного продукта.

Независимо от способа синтеза сетчатого полиуретана можно различить две четкие области гелеобразования: возникновение сетчатых частиц коллоидных размеров, сосуществование золь- и гель-фракций и нарастание концентрации частиц до определенного значения; образование пространственного геля, которое происходит за счет сшивания частиц микродель либо непосредственно между собой, либо через разветвленные макромолекулы, не вошедшие в состав частиц. Отсюда очевидна неизбежность микронеоднородности конечного продукта и возможность регулирования этой неоднородности.

Выводы

1. Исследован механизм формирования полиуретанов сетчатого строения. Показано, что формирование полимерных молекул с самого начала происходит в условиях микронеоднородности, однако примерно до 50% -ного превращения процесс описывается кинетическим уравнением второго порядка. При резком возрастании вязкости системы определяющая роль начинает принадлежать процессам структурообразования вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий.
2. Установлено, что процесс гелеобразования охватывает довольно широкую область глубин превращения, которая может быть разделена на область формирования микродель, в которой сосуществуют золь- и гель-фракции и область «структурного» гелеобразования, в которой происходит взаимодействие частиц микродель, приводящее к образованию монолитной трехмерной структуры.
3. Показано, что выявленный механизм формирования сетчатых полимеров неизбежно приводит к микрогетерогенной структуре готового про-

дукта, который характеризуется неоднородностями коллоидных размеров. Высказано предположение, что образующаяся структура может быть описана как образованная глобулярными частицами, связанными друг с другом проходными цепями.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 192.
2. *Kunststoffe und Kautschuk, Literatur-Schnelldienst*, 1962, N 1, 12.
3. Ф. В. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 188.
4. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 13.
5. W. H. Carothers, *Chem. Rev.*, 8, 402, 1931.
6. W. H. Carothers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 929, 1935.
7. P. Y. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
8. M. Gordon, G. R. Scantlebury, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 604, 1964.
9. M. Gordon, G. R. Scantlebury, *Proc. Roy Soc.*, A292, 380, 1966.
10. A. Kahn, *J. Polymer Sci.*, 49, 283, 1961.
11. Y. Tanaka, H. Kakiuchi, *J. Polymer Sci.*, A3, 3279, 1965.
12. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, *Пласт. массы*, 1965, № 2, 23.
13. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, И. М. Райгородский, *Пласт. массы*, 1965, № 7, 23.
14. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, *Высокомолек. соед.*, A9, 1005, 1967.
15. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, *Высокомолек. соед.*, A10, 455, 1968.
16. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, *Высокомолек. соед.*, A13, 1230, 1971.
17. M. C. Bruneau, P. Burgaud, *Compt. rend.*, C265, 1422, 1964.
18. M. C. Bruneau, P. Burgaud, *Compt. rend.*, C266, 191, 1968.
19. А. А. Берлин, Н. П. Творогов, Г. В. Королев, *Изв. АН СССР, серия химич.* 1966, 193.
20. А. А. Берлин, Н. П. Творогов, Г. В. Королев, *Докл. АН СССР*, 170, 1073, 1966.
21. Г. В. Королев, Н. П. Творогов, *Высокомолек. соед.*, 6, 1006, 1964.
22. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, *Докл. АН СССР*, 158, 939, 1964.
23. М. В. Каждан, Т. Н. Дюмаева, В. А. Каргин, *Высокомолек. соед.*, 8, 204, 1966.
24. В. А. Каргин, И. В. Письменко, Е. П. Чернева, *Высокомолек. соед.*, A10, 846, 1968.
25. Т. Э. Липатова, В. М. Сидерко, В. А. Будникова, *Высокомолек. соед.*, 6, 910, 1964.
26. Н. А. Плата, *Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул*, изд-во «Наука», 1968.
27. Г. В. Королев, А. А. Берлин, *Высокомолек. соед.*, 4, 1954, 1962.
28. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, *Высокомолек. соед.*, 4, 1520, 1962.
29. W. Funke, *Advances. Polymer Sci.*, 4, 157, 1965.
30. K. Dušek, *J. Polymer Sci.*, B3, 209, 1965.
31. K. Dušek, *J. Polymer Sci.*, C16, 1289, 1967.
32. J. Scidl, J. Malinsky, K. Dušek, W. Heitz, *Advances Polymer Sci.*, 5, 113, 1967.
33. K. Dušek, *Polymer Preprints*, 11, 536, 1970.
34. E. G. Bobalek, E. R. Moore, S. S. Levy, C. C. Lee, *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 625, 1964.
35. L. Gallacher, F. A. Battelheim, *J. Polymer Sci.*, 58, 697, 1962.
36. W. Funke, *Chimia*, 22, 11, 1968.
37. С. А. Зубко, *Диссертация*, 1970.
38. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, *Высокомолек. соед.*, B10, 277, 1968.
39. Т. Э. Липатова, *Диссертация*, 1968.
40. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, *Высокомолек. соед.*, A11, 2217, 1969.
41. В. К. Иващенко, *Диссертация*, 1969.
42. И. А. Проница, Ю. Л. Спирин, А. А. Благодирова, С. М. Арефьев, А. Р. Гантмахер, *Кинетика и катализ*, 7, 439, 1966.
43. A. E. Oberth, R. S. Brunner, *J. Phys. Chem.*, 72, 845, 1968.
44. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Ю. С. Липатов, *Высокомолек. соед.*, B12, 150, 1970.
45. Т. Э. Липатова, А. Е. Нестеров, В. К. Иващенко, Ю. С. Липатов, *Высокомолек. соед.*, A12, 1039, 1970.

46. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, изд-во «Наука», 1964.
47. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, **29**, 1393, 1959.
48. С. И. Кленин, Диссертация, 1961.
49. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1970, стр. 37.
50. Т. Тапакэ, Т. Йокояма, К. Каку, Mem. Fac. Engng, Kyoto. Univ. **23**, 115, 1963.
51. Ю. М. Боярчук, Л. Я. Раппопорт, В. Н. Никитин, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., **7**, 778, 1965.
52. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Докл. АН СССР, **184**, 877, 1969.
53. M. Avrami, J. Chem. Phys. **8**, 212, 1940; **9**, 177, 1941.
54. Б. В. Ерофеев, Докл. АН СССР, **52**, 515, 1946.
55. Т. Тапакэ, Т. Йокояма, Y. Yamaguchi, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 2157, 1968.
56. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Высокомолек. соед., **A12**, 1555, 1970.
57. P. Mason, J. Chem. Phys., **35**, 1523, 1961.
58. P. Mason, Polymer, **5**, 625, 1964.
59. Аэросил, его свойства, применение и технологические условия, Львов, 1965.
60. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **A12**, 2252, 1970.
61. Ю. С. Липатов, Н. Ф. Прошлякова, Успехи химии, **30**, 517, 1961.
62. S. L. Coorer, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polymer Sci., **10**, 1837, 1966.
63. Е. Г. Мойся, Диссертация, 1967.
64. Ю. П. Егоров, Е. Г. Мойся, И. А. Арьев, Теорет. и эксп. химия, 1967, 3772.
65. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Л. И. Безрук, Высокомолек. соед., **A13**, 1701, 1971.
66. В. И. Павлов, Ю. С. Липатов, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Г. П. Святненко, Высокомолек. соед., **A11**, 2784, 1969.
67. В. И. Павлов, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Ю. С. Липатов, Г. П. Святненко, Высокомолек. соед., **A13**, 682, 1971.

MECHANISM OF NETWORKS FORMATION IN POLYCONDENSATION AND POLYADDITION REACTIONS

T. E. Lipatova

Summary

The mechanism of formation of polyurethanes of network structure is investigated. From the very beginning, the formation of polymer molecules occurs under the conditions of microinhomogeneity. However, up to about 50% conversion degree, the process is described by a second order kinetic equation. Further, with the system viscosity increasing sharply, the cross-linking processes become of decisive importance owing to strong intermolecular interactions. Special attention is given to gel-formation as the key moment in the formation of polymer network. The gel-formation process extends over a rather wide region of conversion degrees, which can be divided into two zones: zone of microgel formation in which sol- and gel-fractions coexist and zone of «structural» gel-formation in which microgel particles interact to form a monolithic three-dimensional structure. This mechanism of formation of cross-linked polymers inevitably leads to a microinhomogeneous structure of the finished product, which is characterized by inhomogeneities of the scale of colloidal particles. It is suggested that the structure obtained can be described as being formed by globular particles connected with one another.