

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 11

1975

УДК 541.64:539.55

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ВЯЗКОСТНЫЕ
СВОЙСТВА ОЛИГОДИЕНУРЕТАНЭПОКСИДОВ

*Г. К. Романовский, В. А. Читохцев, Л. Я. Рапопорт,
Г. Н. Петров*

Изучены ИК-спектры и вязкость олигодиенуретанэпоксидов с переменной концентрацией уретановых и эпоксидных групп и показано наличие высокой концентрации водородных связей, определяющих в основном их реологические свойства. Установлен факт существования экспоненциальной зависимости между вязкостью изученных олигомеров и «густотой» флюктуационной сетки, образованной водородными связями.

В литературе указывалось на большую роль, которую играют межмолекулярные взаимодействия, в частности, водородные связи в формировании комплекса физико-химических свойств олигомеров с концевыми реакционноспособными группами [1]. Параметром, весьма чувствительным к структурным изменениям, является вязкость олигомеров [2]. Было показано [3], что вязкость олигомеров с концевыми группами, способными к образованию водородных связей, значительно превосходит вязкость олигомеров сравнимой молекулярной массы без полярных групп. Причиной повышения вязкости принято считать увеличение средней эффективной молекулярной массы в результате ассоциации. Краус и Грувер [4] рассчитали средние эффективные молекулярные массы олигобутадиенов с концевыми карбоксильными группами в предположении линейной ассоциации и на основании вискозиметрических данных вычислили константы равновесия при образовании водородных связей между концевыми группами.

Однако бывают случаи, когда невозможно ограничиться моделью линейной ассоциации, и теоретические расчеты крайне затруднительны. Между тем, было бы интересно выделить зависимость вязкости таких олигомеров от «густоты» сетки водородных связей, оцененной независимым методом.

Ранее были описаны [5] реологические свойства олигоуретанэпоксида диеновой природы и высказано предположение, что его аномально высокая вязкость является следствием трехмерной ассоциации за счет межмолекулярных водородных связей. В предлагаемой работе сделана попытка получить полуколичественную зависимость между вязкостью олигоуретанэпоксида и концентрацией водородных связей, оцененной методом ИК-спектроскопии.

Образцы готовили реакцией макродиизоцианата с глицидолом при соотношениях числа эпоксидных и изоцианатных групп $m=0; 0,31; 0,38; 0,51; 0,60; 0,72; 0,80; 1,0$. Соотношение компонентов в синтезированных полимерах проверяли по результатам химического анализа на содержание изоцианатных и эпоксидных групп.

Макродиизоцианат синтезировали на основе олигодиендиола ПДИ-1 [6], содержащего 0,8 вес.% гидроксильных групп ($M=3150$, функциональность 1,7) и 2,4-толуилендизоцианата (Т-102), очищенного дополнительной перегонкой, при мольном соотношении NCO/OH, равном 2.

ИК-спектры образцов снимали на спектрофотометре UR-20 в тонком слое между окошками из NaCl при $25\pm0,5^\circ$. Призма — LiF, скорость сканирования — $64 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$, ширина щели — 4.

Вязкость измеряли на ротационном вискозиметре «Ротовиско» в диапазоне скоростей сдвига, охватывающем 1–2 десятичных порядка при термостатировании с точностью $\pm 0,05^\circ$.

На рис. 1 приведены ИК-спектры образцов, характеризуемых различной структурой концевых групп (различные m). Полоса с частотой 3080 см^{-1} относится к валентным колебаниям CH_2 -групп при двойных связях в главной цепи олигомера. Полоса 3340 см^{-1} соответствует валентным колебаниям NH -групп уретановых фрагментов на концах молекул олигомера, связанных водородной связью, полоса 3440 см^{-1} — колебаниям свободных NH -групп.

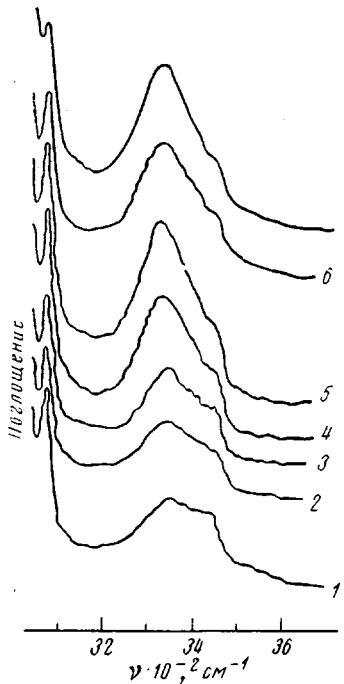


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры олигоуретанэпоксидов с отношением числа эпоксидных и изоцианатных групп $m=0$ (1); 0,31 (2); 0,38 (3); 0,51 (4); 0,72 (5); 0,8 (6) и 1,0 (7)

Рис. 2. ИК-спектры растворов макродиизоцианата ($m=0$) в CCl_4 , при весовом отношении олигомер : растворитель = 1:1 (1); 1:3 (2); 1:5 (3) и 1:24 (4)

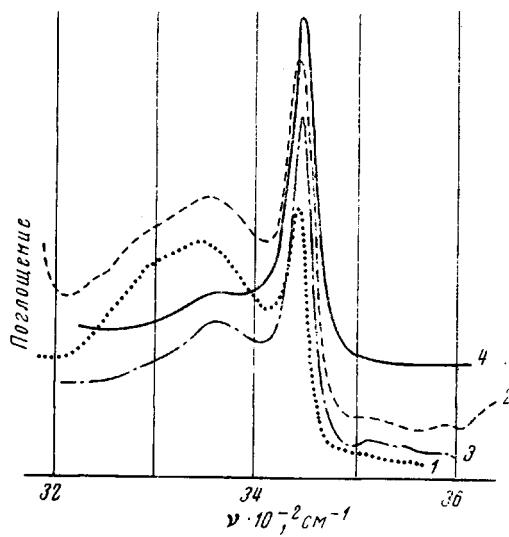


Рис. 2

Из рис. 1 видно, что при увеличении m повышается интенсивность полосы 3340 см^{-1} как по абсолютной величине, так и относительно интенсивности полосы 3440 см^{-1} . Действительно, исходный макродиизоцианат имеет по одной уретановой и одной изоцианатной группе на каждом конце молекулы. При увеличении числа изоцианатных групп, прореагировавших с глицеридолом, увеличивается количество уретановых и эпоксидных групп в олигомере, т. е. возрастает как число доноров, так и число акцепторов протонов. Результатом может быть увеличение общего числа водородных связей, а также степени их реализации и, как следствие, возникновение более развитой пространственной структуры в олигомере.

В данной работе количественную оценку концентрации водородных связей проводили с использованием оптической плотности полосы 3340 см^{-1} (пробное разделение полос в предположении симметрии полосы 3340 см^{-1} показало, что поглощение от соседних полос на частоте 3340 см^{-1} равно нулю).

Зависимость оптической плотности от концентрации связанных NH -групп может быть представлена следующим выражением:

$$d = \frac{D_{3340}}{D_{3080}} = [\text{NH}_{\text{связ}}] \frac{K_{\text{св}}}{K'c' + \gamma} + \beta, \quad (1)$$

где D_{3340} и D_{3080} — оптические плотности полос поглощения на соответствующих частотах; $K_{\text{связ}}$ — наблюдаемый коэффициент поглощения связанных NH-групп; K' , c' — коэффициент поглощения и концентрация CH₂-групп при двойной связи соответственно; β и γ — постоянные, зависящие от фона на частотах 3340 и 3080 см⁻¹. Полоса 3080 см⁻¹ используется в качестве внутреннего эталона, поскольку она относится к поглощению CH₂-групп, расположенных в главной цепи, концентрация которых практически постоянна.

Отсюда следует, что экспериментально измеряемая величина d линейно зависит от концентрации NH-групп, связанных водородной связью, если только $K_{\text{связ}}$ постоянен, т. е. выполняется закон Ламберта — Бера.

Были изучены спектры растворов четырех образцов ($m=0$; 0,31; 0,6 и 1,0) в CCl₄ (рис. 2).

Наблюдаемый коэффициент поглощения свободных NH-групп $K_{\text{своб}}$ определяли экстраполяцией к нулевой концентрации NH-групп. Затем наблюдаемые коэффициенты поглощения NH-групп, связанных водородной связью $K_{\text{связ}}$, вычисляли по тангенсу угла наклона прямых, задаваемых выражением

$$\frac{D_{3340}}{D_{3440}} = \frac{K_{\text{связ}}}{K_{\text{своб}}} \left(\frac{[\text{NH}]}{[\text{NH}_{\text{своб}}]} - 1 \right) \quad (2)$$

полученным из закона Ламберта — Бера для полос поглощения свободных и связанных NH-групп. Значения наблюдаемых коэффициентов поглощения (в л/г-экв·см) приведены ниже.

m	0	0,31	0,6	1,0
$K_{\text{своб}}$	120	120	110	105
$K_{\text{связ}}$	90	125	125	110

Их разброс относительно средней величины составляет $\pm 15\%$. В то же время известно [7], что погрешность подобных расчетов без использования интегральных интенсивностей может превышать $\pm 10\%$. Поэтому не будет серьезной ошибкой считать закон Ламберта — Бера выполняющимся, и наблюдаемые коэффициенты поглощения не зависящими от структуры образцов.

Обработка спектров дала линейную зависимость величины d из уравнения (1) от m (рис. 3), что является следствием высокой степени реализации водородных связей во всех образцах. Действительно, если степень ассоциации α в выражении $[\text{NH}_{\text{связ}}] = \alpha[\text{NH}]_0$ близка к единице, то небольшие ее изменения не будут существенно искажать линейной зависимости концентрации NH-групп, связанных водородной связью, от общей их концентрации.

Вязкость исследованных образцов не зависит от скорости сдвига и возрастает при увеличении m , причем зависимость вязкости η от m подчиняется экспоненциальному закону (рис. 3). Зависимость вязкости от концентрации водородных связей можно попытаться ввести через теплоту активации вязкого течения, воспользовавшись формулой Эйринга [8]

$$\eta = A e^{\Delta H / RT}, \quad (3)$$

где ΔH — теплота активации вязкого течения; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; A — коэффициент, считая H и A зависящими от m .

Такой подход оправдан физически, так как согласно Эйрингу теплота активации представляет собой энергию, необходимую для преодоления потенциального барьера между двумя положениями равновесия, в данном случае энергию межмолекулярных водородных связей.

Температурная зависимость вязкости изученных образцов в интервале 0–40° (рис. 4) с помощью метода наименьших квадратов была аппроксимирована прямыми, из наклона которых были найдены значения кажущейся теплоты активации вязкого течения $\Delta H'$, а из ординат при $T^{-1}=0$ – значения A . Их зависимость от m также приведена на рис. 3. Для зависимостей, представленных на рис. 3, методом наименьших квадратов были получены следующие аналитические выражения:

$$d=0,32+0,37 m; \Delta H'=10,8+6,7 m; \lg A=5,71-3,74 m \quad (4)$$

Первое из них показывает, что при удвоении общей концентрации NH-групп в образце число NH-групп, связанных водородной связью, также

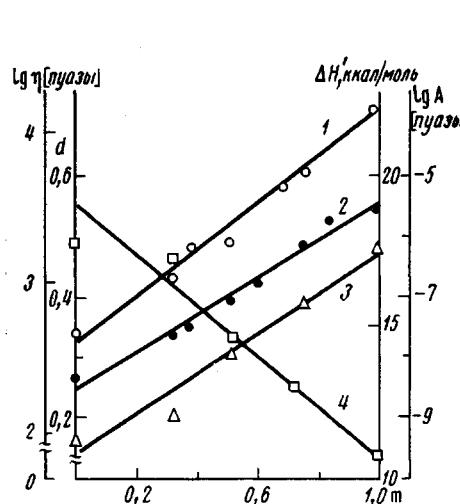


Рис. 3

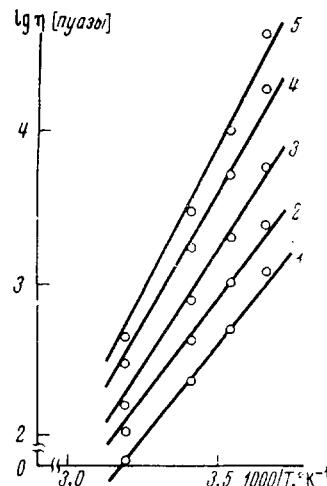


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость относительной оптической плотности (1), вязкости (2), кажущейся теплоты активации вязкого течения (3) и предэкспоненциального множителя (4) от отношения числа эпоксидных и изоцианатных групп в олигомере

Рис. 4. Зависимости вязкости образцов с $m=0$ (1), 0,31 (2); 0,51 (3); 0,72 (4) и 1,0 (5) от температуры

возрастает приблизительно вдвое. Этот результат подтверждает сделанный ранее вывод о высокой степени реализации водородных связей в уретановых олигомерах.

После подстановки уравнения (4) в выражение (3) получается следующая эмпирическая зависимость вязкости олигоуретана от концентрации водородных связей при 25°:

$$\eta=23,4 \cdot e^{7,31d} \quad (5)$$

Таким образом, вязкость олигомера сильно зависит от величины, пропорциональной концентрации концевых групп, связанных водородной связью, что находится в соответствии с современными представлениями о роли специфических межмолекулярных взаимодействий в формировании вязкостных свойств полимерных систем.

В случае, когда водородных связей нет, соответствующая подстановка в уравнение (5) с учетом уравнения (1) дает значение вязкости $\eta=23,4 \cdot e^{7,31\beta}$, причем величина β зависит в основном от интенсивности фона на частоте 3340 см⁻¹ в ИК-спектрах. Фон на этой частоте определяется первыми оберtonами валентных колебаний транс-1,4-звена дивинила (1675 см⁻¹) и тризамещенной двойной связи 1,4-звена изопрена (1670 см⁻¹), и интенсивность его невелика. Следовательно, вязкость гипо-

тетического олигомера без водородных связей, вычисленная из уравнения (5), не должна сильно отличаться от 24 пуз. Вязкость реального гомолога изученных образцов, не содержащего концевых полярных групп, лежит в пределах 22–28 пуз. Таким образом, проверка дала удовлетворительный результат.

В заключение необходимо отметить, что, по-видимому, форма и коэффициенты зависимости типа уравнения (5) будут существенно зависеть от характера структур, образуемых с помощью водородных связей в конкретной полимерной системе.

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

Поступила в редакцию
18 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 252.
2. А. А. Берлин, А. Г. Кондратьев, Н. Н. Творогов, Э. С. Панкова, А. Я. Малкин, Высокомолек. соед., Б15, 740, 1973.
3. E. A. Collins, W. H. Bauer, Trans. Soc. Rheol., 9, 1, 1965.
4. G. Kraus, J. T. Gruver, Rubber Chem. and Technol., 42, 800, 1969.
5. Г. К. Романовский, Л. Я. Раппопорт, Н. Г. Павлов, Г. Н. Петров, И. М. Сапожников, Высокомолек. соед., А14, 2241, 1972.
6. Г. Н. Петров, Г. Ф. Лисочкин, В. П. Шмагин, О. М. Шibanova, Л. В. Дугина, Авт. свид. 330178, 1964; Бюлл. изобретений, 1972, № 8.
7. И. Кесслер, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, «Мир», 1964, гл. 4.
8. С. Глэстон, К. Лейдер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.