

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1976

УДК 541.64:539.2

ИЗУЧЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИУРЕТАНОВ

*Е. В. Давыдова, Т. В. Еремеева, М. И. Калякина,
Ю. С. Липатов, А. В. Уваров*

Изучена структура пространственной сетки полиуретана на основе триметилолпропанфталата, отверженного алифатическим полиизоцианатом — биуретом при $20 \pm 2^\circ$. Оценка степени сетчатости проведена по сорбции хлороформа, измеренной при 15, 25 и 35° , и по величине равновесного модуля высокоэластичности. Показано, что набухание полиуретана в хлороформе сопровождается перестройкой в системе физических связей, приводящей к появлению нескольких областей спрямления на линейной изотерме сорбции в координатах видоизмененного уравнения Флори — Ренера. Сорбционными, термомеханическими и спектральными исследованиями показано, что в полиуретане формируется довольно редкая сетка, образованная химическими связями ($M_c = 2500$). Физические узлы, разнообразные по плотности (M_c порядка 200 и 500), значительно повышают эффективную плотность сетки. Отжиг и термосветовое старение пленок приводят к загущению физических узлов и стабилизации структуры.

В формировании сетчатой структуры полиуретанов важное место занимают наряду с химическими и физические взаимодействия [1, 2]. Химические и физические связи разной энергии, образованные различными функциональными группами, приводят к существенной неоднородности плотности пространственной сетки, что оказывает большое влияние на свойства полимерных материалов [3, 4].

В данной работе различными методами проведена оценка степени сетчатости полиуретановых пленок с целью изучения характера пространственной структуры.

Объектом исследования служил разветвленный гидроксилсодержащий олигоэфир — триметилолпропанфталат (ТМПФ) с содержанием $-\text{OH}$ -групп 8,95% и $M_n = 1100$, отверждаемый при $20 \pm 2^\circ$ алифатическим полиизоцианатом — биуретом, взятым в стехиометрическом соотношении $-\text{NCO} : -\text{OH} = 1$. В эксперименте использовали окончательно сформированные полиуретановые пленки, завершенность химических реакций в которых контролировали по исчезновению $-\text{NCO}$ -групп методом ИК-спектроскопии. Содержание гель-фракции в пленках составляло 97–98%.

Оценку плотности трехмерной сетки проводили сорбционным методом [5] с использованием в качестве сорбата хлороформа [6] и по величине равновесного модуля высокоэластичности [7]. Изотермы сорбции снимали в вакуумной адсорбционной установке с калиброванной микробюреткой.

Равновесный модуль высокоэластичности E_∞ определяли на линейном дилатометре по методике [8] при 120° и напряжении от 2–20 kF/cm^2 . Расчет M_c осуществляли по формуле Уолла [7]. (Следует отметить, что оба метода разработаны для редкосшитых эластомеров, однако формально применяются и для густосшитых пространственных полимеров [9, 10].)

ИК-спектры снимали на приборе UR-10 с призмой LiF. Пленки наносили на стекла NaCl.

С целью определения структурных параметров полиуретановой сетки изотермы сорбции хлороформа [6], измеренные при 15 и 35° , были обработаны в координатах видоизмененного уравнения Флори — Ренера [5, 9, 11] (рис. 1).

Приведение изотерм к линейному виду обнаруживает наличие нескольких областей спрямления, характеризующихся различными константами

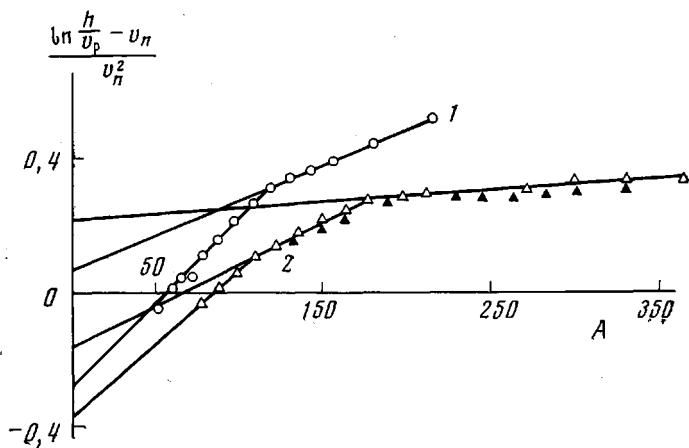


Рис. 1. Спрямленные изотермы сорбции хлороформа полиуретановой пленкой при 15 (1) и 35° (2). Здесь и далее темные значки — десорбция

$$A = \frac{\epsilon_{\text{п}} \bar{V}_{\text{п}}}{v_{\text{п}}^2} \left(\sqrt{v_{\text{п}}} - \frac{2}{f} v_{\text{п}} \right),$$

где $h = p/p_s$ — относительное давление паров сорбата; $\rho_{\text{п}}$ — плотность полимера, $v_{\text{п}}$, $v_{\text{п}}$ — объемные доли полимера и сорбата в наименшем образце соответственно; $\bar{V}_{\text{п}}$ — парциальный мольный объем сорбата, f — функциональность сетки, принятая равной 3

взаимодействия полимер — сорбат χ . Возможность изменения параметра χ от состава смесей полимер — растворитель наблюдалась в работах [12, 13]. Дискретность изменения константы Хаггинса в нашем случае, по-видимому, может быть следствием изменения структуры сетки в процессе набухания. Подобное изменение структуры возможно только при наличии в исследуемых полиуретанах подвижной сетки, образованной физическими связями [14, 15]. Изотерма сорбции хлороформа, измеренная при 35°, характеризуется двумя областями спрямления. Снижение температуры измерений до 15° приводит к появлению третьей области спрямления на линейной изотерме (рис. 1). Следует отметить, что система полиуретан — хлороформ находилась в сорбционном равновесии, так как линейная изотерма десорбции повторяет изотерму сорбции (рис. 1).

Значения степени сетчатости M_c и константы Хаггинса, соответствующие различным областям спрямления изотерм сорбции, приведены в таблице.

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что пространственная сетка полиуретана на основе разветвленных гидроксилсодержащих олигоэфиров образована узлами различной плотности. Значение M_c порядка 200 характеризует эффективную плотность сетки, образованной всеми типами связей. При достижении концентрации хлороформа в пленке ~6 ммол/г происходит разрыв слабых физических связей, что приводит к изменению эффективной плотности пространственной сетки. Величина $M_c = 410 - 570$, найденная по второй области спрямления, очевидно, оценивает также плотность сетки, в которой еще существенную роль играют физические связи. Действительно, увеличение объема сорбированного хлороформа в полиуретановой пленке приводит к появлению третьей области спрямления на линейной изотерме сорбции, измеренной при 15°. Только при этой температуре удается выявить третью область спрямления, вследствие увеличения сорбционной емкости полиуретана (>10 ммол/г). Переход к третьей области спрямления изотермы сорбции хлороформа характеризуется существенным увеличением константы Хаггинса, что свидетельствует об изменении характера взаимодействия полимер — сорбат,

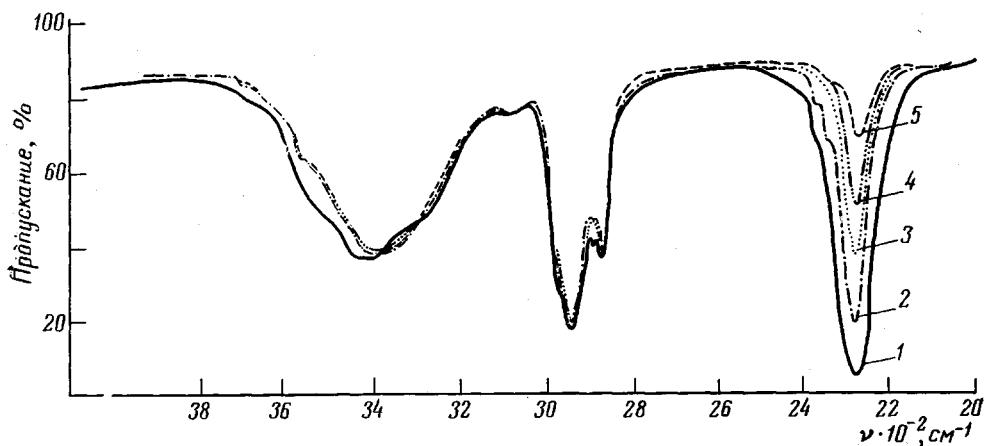


Рис. 2. ИК-спектр полиуретановой пленки после отверждения в течение 1 часа (1); 5 (2); 20 (3); 30 (4) и 40 суток (5)

т. е. о высвобождении части функциональных групп из участия в образовании физических узлов сетки. Величина M_c , рассчитанная по третьей области спрямления и равная 2500, по-видимому, более реально оценивает плотность химических узлов.

Данные ИК-спектроскопии косвенно подтверждают подобное предположение. Как видно из рис. 2, при заметном расходе изоцианатных групп в системе остается значительное количество гидроксильных групп, не вступивших в реакцию уретанообразования. Можно полагать, что образовавшиеся химические узлы снижают подвижность цепей олигоэфируретана и создают стерические препятствия для протекания реакции изоцианатных групп с гидроксильными группами олигоэфира. Изоцианатные группы в процессе формирования полиуретановой пленки расходуются весьма длительное время. Исчезновение $-NCO$ -групп происходит за счет реакции с молекулами воды, дифундирующими в полимерную пленку с образованием мочевины, а затем локально протекающих реакций образования аллофанатных, биуретовых и ацилмочевинных групп.

К сожалению, провести теоретический расчет плотности сшивки для исследуемой системы не представляется возможным, так как оба компонента являются олигомерами со значительной молекулярно-массовой и функциональной полидисперсностью [16, 17].

Представлялось интересным проследить изменение структуры пространственной сетки полиуретана в зависимости от предыстории образца. С этой целью был проведен отжиг пленки при 120° (2 часа) и термосветовое старение [18] в течение 1000 час. Отжиг пленки и еще больше термосветовое старение снижают сорбцию хлороформа по сравнению с исходной пленкой (рис. 3), что свидетельствует о структурной перестройке полиуретана, обусловленной, по-видимому, рекомбинацией связей. Характер спрямленных изотерм сорбции хлороформа отожженной и состаренной пленок отличается от исходной (рис. 4). Изменение угла наклона линейных изотерм указывает на ослабление взаимодействия хлороформа с пленками, прошедшими соответствующую обработку. При отжиге и старении происходит уплотнение эффективной сетки (таблица) до M_c , равной 140. Пространственная сетка отожженной пленки сохраняет некоторую подвижность, так как при высоких относительных давлениях (таблица) происходит раздвижение цепей до $M_c=520$. Изотерма сорбции хло-

роформа пленкой, испытавшей термосветовое воздействие, имеет только одну область спрямления вплоть до $p/p_s = 0,99$, т. е. пространственная сетка утрачивает способность изменять структуру под действием хлорформа.

Кроме сорбционного метода, плотность пространственной сетки оценивалась по модулю высокоэластичности E_∞ (рис. 5). Полиуретан на основе ТМПФ имеет довольно высокую температуру стеклования T_c (55°); переход в высокоэластическое состояние сопровождается значительными удлинениями. В области высокоэластического состояния наблюдается небольшое плато, а затем при нагревании выше 100° возникает деформация сжатия. По-видимому, уменьшение деформаций может быть вызвано рекомбинацией физических связей, приводящих к возникновению новых узлов шивки, что не исключается в области высокоэластической деформации

Значения M_c и константы Хаггинса χ , определенные сорбционным методом

Полиуретановая пленка	Условия определения		M_c	χ
	$T^\circ, \text{ С}$	p/p_s^*		
Исходная	15	0,50–0,70	220	-0,36
		0,70–0,85	410	-0,16
		0,85–0,95	2500	+0,20
		0,30–0,70	230	-0,33
		0,70–0,80	570	-0,08
	35	0,40–0,80	200	-0,28
		0,80–0,95	490	+0,07
		0,50–0,90	140	-0,31
		0,90–0,97	520	+0,35
		0,50–0,89	120	-0,20
Отожженная при 120° 2 часа	25			
После 1000 час. старения в камере солнечной радиации	25			

* p/p_s — область относительных давлений.

[19]. Независимо от нагрузки при 160° наступает «химическое течение» полиуретана, обусловленное диссоциацией связей; при 150° начинают диссоциировать мочевинные связи и при повышении температуры — уретановые [20]. По данным работы [21], в условиях приложения нагрузки аллофантные, биуретовые и уретановые связи могут диссоциировать также при 150 – 160° . В связи с тем, что полиуретановая пленка в области высокоэластичности претерпевает заметный процесс рекомбинации физических связей, модуль высокоэластичности не может оставаться постоянной величиной для подобной системы. Для стабилизации структуры полиуретана был проведен отжиг пленки при 120° (2 часа). Отжиг привел к исчезновению деформации сжатия и повышению T_c полиуретана по сравнению с исходной пленкой от 55 до 75° , что свидетельствует об уплотнении полимерной сетки. Уплотнение эффективной сетки при отжиге было обнаружено и сорбционными исследованиями: значение M_c изменилось от 230 до 140 . Поскольку величина температурной деформации при переходе в область высокоэластичности оставалась одинаковой для отожженной и исходной пленок, можно полагать, что при отжиге существенных изменений в системе химических связей не произошло (рис. 5). Равновесный модуль высокоэластичности оставался постоянным для отожженной пленки при различных напряжениях (2 – 20 кГ/см^2) и составил 220 кГ/см^2 (рис. 5). Плотность эффективной сетки оценивается значением $M_c=500$. Обращает на себя внимание близость значений M_c , определенных по равновесному модулю высокоэластичности и по второй области

спрямления изотермы сорбции хлороформа полиуретановой пленкой. Межмолекулярные физические связи, существующие в высокоэластическом состоянии, очень прочны и для их разрушения требуется или большое ко-

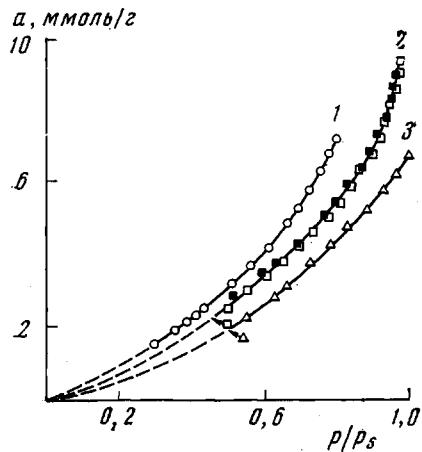


Рис. 3

Рис. 3. Изотерма сорбции хлороформа при 25° полиуретановыми пленками:

1 — исходной, 2 — отожженной при 120° в течение 2 час., 3 — после термосветового старения в течение 1000 час.

Рис. 4. Спрямленные изотермы сорбции хлороформа при 25° полиуретановыми пленками: 1 — исходной, 2 — отожженной и 3 — состаренной; обозначение A — см. рис. 1

Рис. 5. а — Термомеханические кривые полиуретановых пленок: исходной (1) и после отжига при 120° в течение 2 час. (2); б — зависимость равновесного модуля высокоэластичности от напряжения

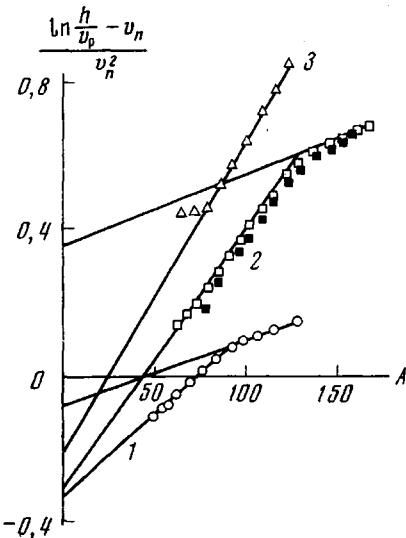


Рис. 4

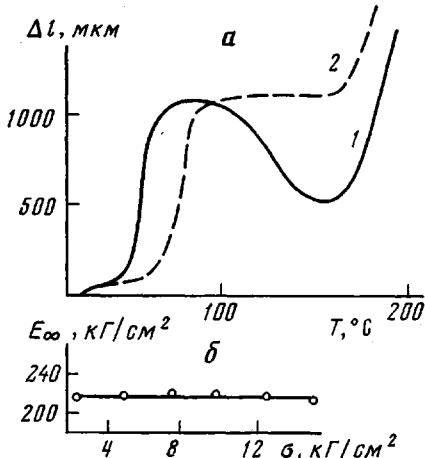


Рис. 5

личество сорбата (сорбционный метод), или значительные энергетические воздействия, что в полиуретанах может привести к «химическому течению».

Исследования показали, что набухание полиуретанов сопровождается перестройкой в системе физических связей, приводящей к появлению нескольких областей спрямления на линейной изотерме сорбции хлороформа. Термосветовое старение полиуретана приводит к стабилизации его структуры.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
10 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.
2. Т. Э. Липатова, Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», 1974.
3. K. Dusek, W. Prins, Advances Polymer Sci., 6, 1, 1969.
4. M. I. Karyakina, A. A. Blagonravova, E. V. Davydova, T. V. Eremeeva, E. S. Drabkina, XII FATIPEC, Verlag Chemie, 1974, p. 577.
5. C. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 63, 1406, 1959.
6. Е. В. Давыдова, Т. В. Еремеева, М. И. Каракина, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А18, 2145, 1976.
7. F. Wall, J. Chem. Phys., 10, 132, 1942; 11, 527, 1943.
8. Т. А. Прокофьева, Н. В. Майорова, М. И. Каракина, Е. Н. Фрисман, С. М. Лавен-делье, Сб. Модификация свойств полимеров, Рига, 1975, стр. 132.
9. T. Kwei, J. Polymer Sci., A1, 2977, 1963.
10. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
11. P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.
12. J. Sobolev, J. A. Meyer, V. Stannett, M. Szwarc, Industr. and Engng Chem., 49, 441, 1957.
13. А. А. Тагер, М. В. Цилипогтина, Д. А. Решетко, Высокомолек. соед., А17, 2566, 1975.
14. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Г. Ф. Коваленко, Высокомолек. соед., Б10, 206, 1968.
15. Ю. С. Липатов, Н. И. Щепеткина, Докл. АН СССР, 179, 879, 1968.
16. В. В. Евреинов, Т. В. Еремеева, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А16, 1884, 1974.
17. М. П. Потапова, В. И. Лущик, Т. А. Ермолаева, И. А. Пронина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, 74.
18. М. И. Каракина, С. В. Якубович, В. В. Маслов, Исследование лакокрасочных покрытий в условиях повышенной влажности и температуры, ЦИТЭИН, 1961, стр. 53.
19. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973, стр. 448.
20. А. Г. Фрейзер, Термостойкие полимеры, «Химия», 1971.
21. A. Toussaint, Farbe und Lack, 76, 872, 1970.