

УДК 541(64+127)

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ  
ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СВОЙСТВА  
СШИТЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ**

*Касумова Л. Т., Калмыков Ю. Б., Ольхов Ю. А.,  
Батурина С. М., Энтелис С. Г.*

Исследована кинетика трехмерной полимеризации в системах, включающих сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена, 1,1,1-триметилолпропан и 2,4-толуилендиизоцианат. Изучено влияние полимерной среды на процесс гелеобразования, физико-химические и механические свойства полизифируретанов. В качестве полимерной среды использовали сополимеруретан, полученный путем взаимодействия сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена с *m*-хлорфенилизоцианатом.

Роль среды в реакциях изоцианатов со спиртами всесторонне исследовалась ранее [1]. При этом было количественно показано, что изменение сольватирующей способности реакционной средой оказывает существенное влияние на скорость реакции. Особое место занимают исследования, посвященные выяснению роли полимерной среды на процесс образования линейных и пространственно-сшитых полиуретанов. В последнем случае помимо вопроса о приложении механизма модельных реакций к полимерным системам в кинетическом аспекте необходимо ясно понимать природу влияния полимерной среды на конформационные изменения полимерных цепей, процессы макроциклизации и т. д.

Особенно важно знать влияние среды в поликонденсационных процессах с участием олигомерных продуктов. Полимеризация таких соединений с участием концевых реакционноспособных групп протекает, как правило, в массе олигомера или в присутствии различного типа пластификаторов, катализаторов, ПАВ.

В данной работе на примере композиций, включающих сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена (ТГФ-ОП), 1,1,1-триметилолпропан (ТМП) и 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ), исследовано влияние линейного сополимеруретана (СУ) на кинетику трехмерной полимеризации, физико-химические и механические свойства полизифируретановых эластомеров.

Исследования проводили на сополимере ТГФ-ОП (15 мол.% ОП), в котором по данным гель- и адсорбционного хроматографического анализа содержится 22,4 мол.%monoфункциональных молекул олигомера (МФМ) и 2,2 мол.% бесфункциональных молекул циклического тетрамера ОП (ЦТОП). Сополимер предварительно сушили в вакууме при 80° до содержания воды не более 0,03 вес.%, после чего он имел следующие характеристики:  $M_n=1340$ ,  $M_w=2230$ , ОН-группы 2,0 вес.%. СУ синтезировали из сополимера ТГФ-ОП и *m*-хлорфенилизоцианата при стехиометрическом соотношении функциональных групп при 60°.

ТМП, ТДИ и *m*-хлорфенилидиизоцианат очищали вакуумной перегонкой [2].

Кинетику модельных реакций и трехмерной полимеризации исследовали при стехиометрическом соотношении изоцианатных и гидроксильных групп при 60°. Наблюдение за расходом изоцианатных групп при трехмерной и линейной полимеризации осуществляли химическим методом [3]. Кинетику гелеобразования изучали методом отбора проб с последующей экстракцией ацетоном в аппарате

Сокслета [4]. Критические параметры процесса гелеобразования и степень спшивания в отверженном полиуретане рассчитывали с учетом МФМ по известным соотношениям [5]. Экспериментальные значения концентрации межузловых цепей сетки  $v_e$  определяли методом Клаффа [6] с использованием ТГФ для предварительного набухания образцов.

Физико-механические характеристики спищих полиуретанов определяли на разрывной машине типа «Шоппер» с автоматической записью диаграммы растяжения на двухкоординатном самописце типа ПДС-021. Из них усреднением 5—7 параллельных испытаний находили напряжение при разрыве  $\sigma$ , относительное разрывное удлинение  $\varepsilon_p$  и модуль упругости  $E$ . Скорость растяжения составляла 150  $мм/мин$ .

Таблица 1

Исходные концентрации реагентов и константы скорости реакции *m*-хлорфенилизоцианата с ТМП и сополимером ТГФ-ОП в среде СУ

Опыт, №	Концентрации функциональных групп, $г\cdot\text{экв}/л$				$k \cdot 10^2$ , $л/г\cdot\text{экв}\cdot\text{мин}$
	$\text{ОН}_{\text{ТМП}}$	$\text{ОН}_{\text{соп}}$	NCO	уретановые группы в СУ	
1	0,215	—	0,215	1,159	4,5
2	0,223	—	0,220	1,141	4,5
3	0,418	—	0,431	1,111	5,0
4	0,603	—	0,608	1,050	4,4
5	0,941	—	0,935	0,992	4,4
6	1,202	—	1,210	0,930	4,2
7	1,480	—	1,465	0,872	4,4
8	1,805	—	1,787	0,791	4,5
9	—	0,380	0,386	0,763	4,5
10	—	0,536	0,534	0,542	4,2
11	—	0,737	0,737	0,351	4,3
12	—	1,024	1,023	0,000	4,4

Таблица 2

Состав композиций и константы скорости реакции уретанообразования в среде СУ

Опыт, №	[СУ], вес. %	Концентрации функциональных групп, $г\cdot\text{экв}/л$			$[NCO]$ $[\text{ОН}]$	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^3$
		$\text{ОН}_{\text{соп}}$	$\text{ОН}_{\text{ТМП}}$	NCO			
1	0,0	0,957	0,922	1,892	1,009	1,83	1,23
2	7,9	0,867	0,928	1,809	1,008	1,80	1,24
3	16,2	0,776	0,939	1,728	1,008	1,80	1,25
4	24,9	0,770	0,935	1,707	1,001	1,80	1,24
5	29,4	0,772	0,938	1,714	1,002	1,78	1,23
6	41,7	0,531	0,941	1,479	1,005	1,75	1,24
7	0,0	1,043	0,397	1,440	1,000	1,59	1,00
8	21,0	0,837	0,320	1,157	1,001	1,60	1,00
9	30,6	0,746	0,284	1,030	1,000	1,55	1,01
10	46,5	0,596	0,228	0,824	1,001	1,56	1,01

Прежде чем приступить к изучению трехмерной полимеризации, исследовали кинетику взаимодействия сополимера ТГФ-ОП и ТМП с *m*-хлорфенилизоцианатом в среде СУ. В табл. 1 приведены исходные концентрации реагентов и кинетические параметры обеих реакций. Как видно из приводимых в ней результатов, наблюдаемые константы скорости для обеих реакций остаются постоянными во всем изученном интервале концентраций СУ. Следует отметить, что кинетические кривые расходования изоцианатных групп хорошо спрямляются в координатах уравнения

реакции второго порядка до глубин превращения 90–95% при взаимодействии изоцианата как с ТМП, так и сополимером. На основании полученных данных можно предположить, что реакционные способности гидроксильных групп ТМП и сополимера при взаимодействии с изоцианатом в данных условиях равны между собой, а СУ, использованный в качестве «растворителя», полностью имитирует полимерную среду.

При исследовании кинетики трехмерной полимеризации концентрацию СУ варьировали в пределах 0–50 вес.%. В табл. 2 приведены составы композиций и кинетические параметры процесса уретанообразования.

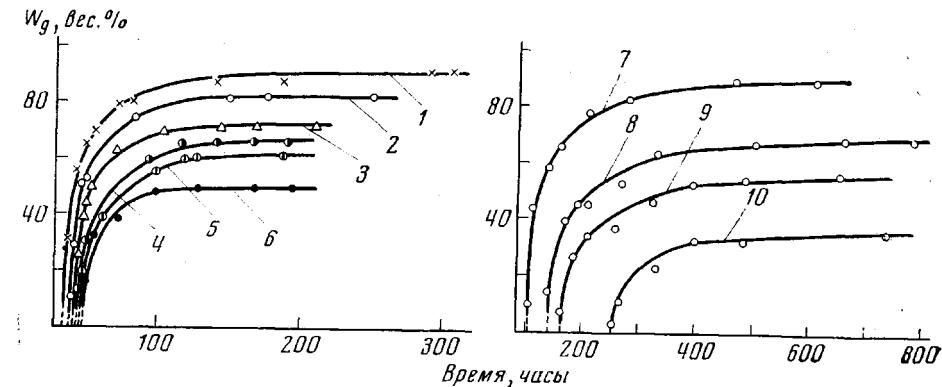


Рис. 1. Кинетика накопления гель-фракции в реакционной смеси  
ICVI, вес.%: 1 — 0; 2 — 7,9; 3 — 16,2; 4 — 24,9; 5 — 29,4; 6 — 41,7; 7 — 0; 8 — 21,0; 9 — 30,6;  
10 — 46,4

В работе исследованы две серии составов. В первой (опыты 1–6, табл. 2) реакционные смеси составлены таким образом, что независимо от степени разбавления концентрация гидроксильных групп ТМП сохранялась постоянной, т. е. при каждом разбавлении часть олигомера заменялась на СУ. Во второй серии при разбавлении сохраняли неизменным мольные соотношения между всеми типами гидроксильных групп композиции (моно-, би-, трифункциональных реагентов).

Для всех исследованных составов анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения реакции второго порядка имели типичный для реакции ТДИ характер — состояли из двух участков с соответствующими для них значениями констант скорости  $k_1$  и  $k_2$ . Как видно из приводимых в табл. 2 результатов, в обеих сериях составов наблюдаемые константы скорости реакции  $k_1$  и  $k_2$  не зависят от степени разбавления и мольного соотношения гидроксильных групп ТМП и сополимера. Ранее нами было показано, что в композициях с концентрацией ОН-групп ТМП большей, чем ОН-групп сополимера, наблюдаемые константы скорости  $k_2$  начинают возрастать по мере увеличения концентрации ТМП [7, 8]. В первой серии составов с разбавлением СУ при практически постоянной концентрации ОН-групп ТМП концентрация ОН-групп сополимера заметно снижается. При этом во всех смесях  $[\text{ОН}]_{\text{ТМП}} > [\text{ОН}]_{\text{соп.}}$ . Тот факт, что наблюдаемая константа скорости  $k_2$  при этом сохраняется неизменной, свидетельствует в пользу того, что сополимер ТГФ-ОП и СУ эквивалентны в своем влиянии на реакцию уретанообразования.

В композициях второй серии (опыты 7–10), в которых концентрация ОН-групп ТМП значительно ниже, чем в первой, общий уровень абсолютных значений констант скорости  $k_2$  ниже и равен соответствующим величинам для реакции сополимера с ТДИ [8].

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления гель-фракции при отверждении исследованных композиций. Из них видно, что скорость накопления геля в обеих сериях практически не зависит от степени разбавления, однако изменяется время появления гель-фракции  $t_{\text{вид}}$  и ее кон-

личество в полностью отверженном полиуретане  $W_g$ . Количество полимерной золь-фракции, образующейся при отверждении, рассчитывали из соотношения

$$W_s^0 = \frac{W_s - [\text{СУ}]}{100 - [\text{СУ}]} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $W_s^0$  — количество полимерного золя, вес. %,  $W_s$  — общее количество экстрагируемой фракции, вес. %,  $[\text{СУ}]$  — концентрация СУ в исходной смеси компонентов, вес. %. Кинетические и критические параметры процесса гелеобразования в среде СУ, определенные из кинетических кривых, приведены в табл. 3. Критическую конверсию изоцианатных групп в «точке геля»  $\eta_{kp}$  рассчитывали из соотношения [9]

$$\frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}] \cdot \eta_{kp}^2} = 1 + \rho_3 - \rho_1, \quad (2)$$

где  $\rho$  и  $\rho_3$  — мольные доли ОН-групп МФМ и ТМП соответственно. Как следует из полученных данных, в композициях первой серии по мере разбавления реакционной смеси СУ возрастает различие между расчетными и экспериментальными значениями  $\tau_{\text{инд}}$ . Соответствующим же образом изменяются величины  $\eta_{kp}^{\text{расч}}$  и  $\eta_{kp}^{\text{эксп}}$ . Причиной наблюдаемых отклонений, как показано ранее [7], являются процессы микроциклизации — реакции с участием молекул ТМП и дизоцианата с образованием эластически-нейтральных цепей сетки и полифункциональных узлов разветвления. Эти процессы снижают эффективную концентрацию молекул разветвляющего

Таблица 3

Зависимость кинетических и критических параметров гелеобразования от степени разбавления СУ

Опыт, №	[СУ], вес. %	$\rho_3$			$\tau_{\text{инд}}$ , часы		$\tau_{\text{полн}}$ , часы	$\eta_{kp}$ , %		$\eta_{\text{полн}}$ , %
		расчет с учетом МФМ	исходная доля	определенная кинетически	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент	
1	0,0	0,420	0,487	0,368	31,0	35	170	84,2	85,5	96,3
2	7,9	0,449	0,513	0,362	28,8	37	160	83,0	85,7	95,7
3	16,2	0,483	0,543	0,357	27,4	40	150	81,9	86,1	95,6
4	24,9	0,488	0,548	0,351	25,3	41	140	80,9	86,0	94,6
5	29,4	0,487	0,547	0,342	24,5	42	130	80,4	86,3	94,2
6	41,7	0,589	0,636	0,359	25,0	46	110	79,1	85,8	92,3
7	0,0	0,179	0,276	0,199	119,7	110	420	91,9	91,3	97,4
8	21,0	0,181	0,277	0,187	149,0	145	400	91,9	91,7	96,6
9	30,6	0,180	0,276	0,185	167,4	165	390	91,9	91,8	96,0
10	46,4	0,181	0,277	0,156	209,3	250	380	91,9	93,0	95,2

\* Точность экспериментального определения  $\tau_{\text{инд}}$  и  $\tau_{\text{полн}}$  составляла  $\pm 5\%$ .

агента, увеличивая различия между расчетными и экспериментальным кинетическими и критериальными параметрами гелеобразования. В композициях второй серии составов вероятность протекания процессов микроциклизации мала, и разбавление реакционной массы СУ не влечет за собой заметных отклонений экспериментальных значений  $\tau_{\text{инд}}$  и  $\eta_{kp}$  от соответствующих расчетных величин.

Показателем протекания побочных процессов при формировании пространственно-спиральных полиуретанов может служить, на наш взгляд, конверсия изоцианатных групп  $\eta_{\text{полн}}$  к моменту завершенности гелеобразования  $\tau_{\text{полн}}$  — времени, начиная с которого содержание золь-фракции в поли-

уретане становится постоянным. Основываясь на ранее полученных нами результатах [10], согласно которым процесс уретанообразования на стадиях до и после «точки геля» подчиняется одним и тем же кинетическим закономерностям, величину  $\tau_{\text{полн}}$  можно либо рассчитать из соотношения

$$\eta_{\text{полн}} = \frac{\tau_{\text{полн}} k_2 [\text{NCO}]_0 + 1}{\tau_{\text{полн}} k_2 [\text{NCO}]_0 + 2}, \quad (3)$$

в котором  $k_2$  — наблюдаемая константа скорости,  $\text{л}\cdot\text{г-экв}/\text{мин}$ , а  $[\text{NCO}]_0$  — начальная концентрация изоцианатных групп,  $\text{г-экв}/\text{л}$ , либо определить экспериментально [4, 10]. Эксперимент показывает, что процесс гелеобразования в изученных композициях завершается задолго до полного исчезновения изоцианатных групп в системе. Причем реакция оставшихся групп до полного их исчезновения уже не вносит существенного изменения в физико-химические и механические характеристики сплощих полиэфиуретанов. Увеличение концентрации СУ, как видно из приводимых в табл. 3 результатов, заметно снижает величину  $\eta_{\text{полн}}$ . Эти данные свидетельствуют о возможном образовании в обеих композициях микронеоднородности типа микро- и макроциклизации. Микронеоднородность такого типа в некоторых случаях может создаваться еще до появления в системе гель-фракции, инициирующим началом которой могут служить явления микроциклизации.

Как видно из табл. 3, по мере разбавления систем СУ уменьшается доля изоцианатных групп ( $\eta_{\text{полн}} - \eta_{\text{кр}}$ ), пошедших на соединение микрогелевых фрагментов в структуру сплошной полимерной сетки. Это, в свою очередь, означает, что количество и размер данных фрагментов к моменту начала процесса гелеобразования зависит от степени разбавления различным образом для композиций первой и второй серий.

Таблица 4

**Физико-химические и механические характеристики полиэфиуретанов**

Опыт, №	$v \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>			$W_s$ , вес. %	$\sigma$ , $\text{kГ}/\text{см}^2$	$\epsilon_p$ , %	$E$ , $\text{kГ}/\text{см}^2$	$W_s^0$
	$v'$	$v_k$	$v_e$					
1	3,98	3,65	2,42	9,3	16,7	142	12,0	9,3
2	3,98	3,30	2,37	17,9	14,5	135	11,7	10,9
3	4,18	3,00	1,98	26,2	12,2	149	9,1	11,9
4	4,18	2,96	1,74	34,2	8,5	132	6,9	12,4
5	4,17	2,94	1,39	38,6	7,7	118	6,3	13,0
6	4,37	2,63	0,66	51,3	4,5	97	4,5	16,5
7	1,30	1,43	0,77	12,3	8,4	297	6,8	12,3
8	1,05	1,12	0,53	33,9	6,9	445	3,5	16,3
9	0,93	0,93	0,20	46,0	4,6	571	1,9	23,9
10	0,73	0,68	0,03	67,0	1,4	835	0,2	38,3

Ранее было показано, что между кинетическими и критическими параметрами процесса гелеобразования, с одной стороны, и структурными характеристиками образовавшихся сплощих полиуретанов — с другой, существует непосредственная взаимосвязь [5]. Проследим, как влияет разбавление на структуру сетки полиуретана и его механические свойства. В табл. 4 приведены основные физико-химические и механические свойства синтезированных полиэфиуретанов. Ранее было установлено, что даже с учетом присутствия в системах МФМ олигомера экспериментальные значения концентрации межузловых цепей сетки, как правило, отличаются от расчетных, причем всегда расчетные значения выше экспериментальных. Различие между ними тем сильнее, чем выше исходная концентрация ТМП [7]. В основе наблюдаемых различий между  $v'$  и  $v_e$  лежат

процессы микроциклизации. В принципе, к отклонению  $v_e$  от расчетных величин могут приводить и процессы макроциклизации, протекающие на стадии после «точки геля». Для оценки глубины протекания процессов микро- и макроциклизации на стадии до «точки геля» может служить отношение расчетных значений концентрации межузловых цепей с учетом

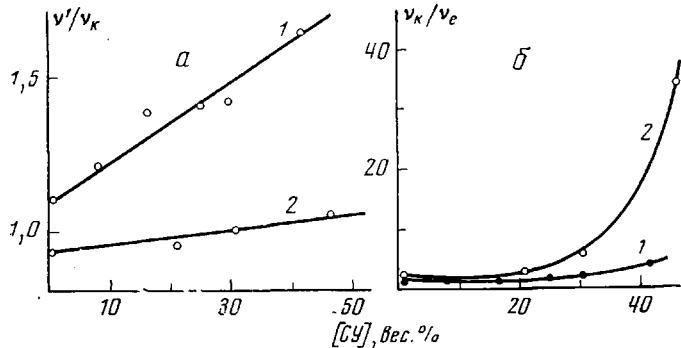


Рис. 2. Влияние СУ на процессы микро- (а) и макроциклизации (б) в композициях первой (1) и второй серий (2)

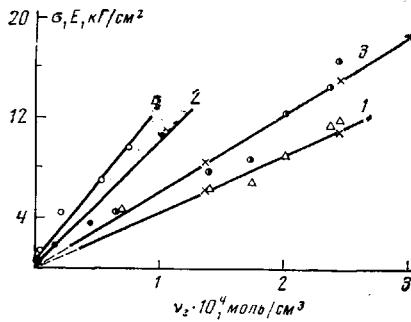


Рис. 3. Зависимость модуля упругости (1, 2) и разрывного напряжения (3, 4) от степени сшивания; прямые 1, 3 — первая серия, 2, 4 — вторая серия,  $\times$  — данные работы [8]

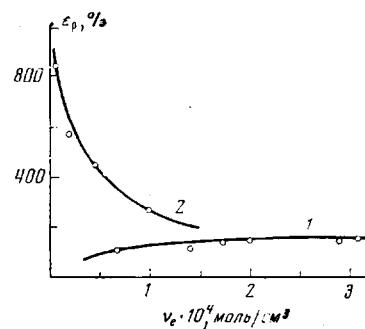


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения при разрыве от степени сшивания (обозначения те же, что на рис. 2)

МФМ  $v'$  и кинетики процесса гелеобразования  $v_k$ . В предположении, что процессы микроциклизации на глубоких стадиях реакции отсутствуют и  $\eta_{kp}^{расч} = \eta_{kp}^{эксп}$ , отношение  $v_k$  к  $v_e$  может служить мерой глубины протекания процессов макроциклизации.

На рис. 2 сопоставлены глубины протекания процессов микро- и макроциклизации в полиуретановых композициях обеих серий от степени разбавления СУ. Видно, что в составах 1–6 степень микроциклизации возрастает с ростом концентрации СУ, в составах 7–10 эти процессы практически отсутствуют. На процесс макроциклизации, как видно из рис. 2, б, оказывает влияние не только степень разбавления, но и концентрация ТМП. К аналогичным выводам приходим и при рассмотрении дефектности типа золь-фракций. Как видно из табл. 4, содержание полимерного золя в композициях второй серии значительно выше, чем в первой при равных степенях разбавления.

Для слабополярных полимеров, а также полиуретанов на основе простых полиэфирдиолов с небольшим содержанием полярных уретановых групп в межузловых цепях, при возрастании степени их сшивания повышается разрывная прочность и снижается относительное удлинение при разрыве [8, 11]. В большинстве случаев взаимосвязь  $\sigma - v_e$  имеет прямоли-

нейный характер в небольшом диапазоне изменения  $v_e$ . На рис. 3 в координатах  $\sigma - v_e$  и  $E - v_e$  приведены механические характеристики исследованных полиэфируретанов. Сопоставляя эти закономерности между собой, приходим к выводу, что исследованные в данной работе серии композиций имеют различный характер дефектности их пространственной структуры, даже несмотря на то, что все они синтезированы в идентичных условиях. Дело в том, что, как показано выше, дефектность полиуретанов первой серии определяется совокупностью процессов микро- и макроциклизации, в то время как во второй — только процессами макроциклизации. В последнем случае при равной степени спивки полиуретановые эластомеры, как видно из рис. 4, обладают лучшими механическими свойствами. При этом нужно отметить, что характер дефектности сетки первого типа, по всей видимости, остается таким же, как и при их синтезе без СУ. Функции  $\sigma = f(v_e)$  и  $E = f(v_e)$  в обоих случаях совпадают друг с другом. Взаимосвязь деформационных характеристик и концентрации межузловых цепей сетки подтверждает сделанные выводы (рис. 4). Особенno это относится к области редких сеток.

В заключение следует отметить, что полученные результаты показывают важную роль полимерной среды в формировании пространственно-спицтовых полиэфируретанов, а также необходимость дальнейших детальных исследований в этой важной области физической модификации полимерных сеток.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
3 III 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Тигер, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1966.
2. В. А. Григорьев, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A14, 1345, 1972.
3. R. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.
4. Ю. А. Ольхов, А. И. Иванов, В. Б. Луговой, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A12, 1694, 1970.
5. Ю. А. Ольхов, В. Б. Луговой, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A14, 2662, 1972.
6. E. F. Glaff, E. K. Gladding, R. G. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
7. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, вып. 12, стр. 61.
8. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A18, 150, 1976.
9. M. Gordon, Proc. Roy. Soc., A268, 240, 1962.
10. А. И. Иванов, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., B11, 659, 1969.
11. П. Райт, А. Камминг, Полиуретановые эластомеры, «Химия», 1973.