

УДК 541.64:542.954

**АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ СЕТКИ В УРЕТАНОВЫХ
ЭЛАСТОМЕРАХ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ВЕТВЯЩИХСЯ ПРОЦЕССОВ**

В. И. Дорожкин, Т. В. Александрова

С помощью теории ветвящихся процессов выведены две системы нелинейных уравнений, математическая обработка которых на ЭВМ при подстановке некоторых экспериментальных данных позволяет получить важные характеристики литьевых и вулканизованных вальцованных полиуретанов. Обнаружено наличие разветвлений на макромолекулах предполимеров литьевых полиуретанов; высказано предположение об их строении.

При получении сетчатых эластомеров определяющую роль в достижении необходимого комплекса физико-механических свойств играют процессы образования сетки, протекающие либо в ходе получения самого эластомера, либо в результате его вулканизации. Такие параметры сетки, как эффективная плотность цепей сетки, индекс спшивания и соотношение эластически активных и неактивных цепей, оказывают первостепенное влияние на свойства получаемого материала [1].

Начиная с 1962 г., стали появляться работы [2–6], посвященные теоретическому описанию эластических свойств слабосшитых гелей вблизи точки гелеобразования. При этом наиболее удобным математическим аппаратом оказалась теория ветвящихся процессов [7, 8]. Использование основных понятий этой теории позволяет избежать слишком сложных рассуждений, необходимых при описании уже готовых пространственных сеток. Правда, эта теория также требует введения ряда упрощающих допущений [5], однако они значительно менее искажают реальную картину, чем допущения, принимаемые в классических теориях высокозластичности [9, 10].

Несмотря на простоту математического аппарата теории ветвящихся процессов, еще ряд важных практических случаев не описан теоретически, а работы, экспериментально подтверждающие полученные результаты, немногочисленны [11, 12]. Настоящая работа посвящена теоретическому описанию процесса сеткообразования в уретановых эластомерах и экспериментальной проверке полученных соотношений.

Теоретическая часть. Основную роль в теории ветвящихся процессов играют так называемые производящие функции, имеющие вид

$$F_n(\theta) = \sum W_i \theta^i, \quad (1)$$

где W_i — вероятность того, что макромолекула в «поколении» n связана с i макромолекулами последующего «поколения» [4]; θ — произвольный параметр.

Процесс спшивания линейного полимера, имеющего один тип функциональностей и образующихся связей, идет случайным образом, и производящая функция для нулевого «поколения» (начальный набор макромоле-

кул) выглядит следующим образом:

$$F_0(\theta) = \sum_{P=1}^{\infty} n_P (1-\alpha + \alpha\theta)^P, \quad (2)$$

где α — вероятность участия каждой функциональной группы в реакции сшивания; n_P — численная доля макромолекул со степенью полимеризации (поликонденсации) P .

Для полимеров, полученных реакцией поликонденсации, не осложненной какими-либо побочными химическими процессами с участием функциональных групп данного типа, величина n_P описывается функцией [13]:

$$n_P = x^{P-1} (1-x), \quad (3)$$

где x — степень завершенности реакции поликонденсации. Следовательно

$$F_0(\theta) = \sum_P x^{P-1} (1-x) (1-\alpha + \alpha\theta)^P = \frac{1-x}{x} \frac{1}{1-x(1-\alpha + \alpha\theta)} \quad (4)$$

Гордон и Добсон [4] для случайных процессов сшивания в массе полимера вывели функции для числа ориентационно N_o и эластически N_e активных цепей, приходящихся на одну первичную макромолекулу

$$N_o = [\gamma(1-V^2) - 2(1-F_0(V))]^2 / 2\gamma(1-V)^2 \quad (5)$$

$$N_e = [\gamma(1-V^2) - 2(1-F_0(V))] [\gamma(1-V)(1-2V) + 1 - F_0(V)] / \gamma(1-V)^2, \quad (6)$$

где γ — индекс сшивания или число спицовых звеньев в одной исходной макромолекуле; $\gamma = \alpha P_n$; P_n — среднечисленная степень полимеризации исходного полимера; V — вероятность того, что любая, выбранная наугад сшивка, не является частью полубесконечной цепи, исходящей из этого узла и продолжающейся до поверхности образца; $F_0(V)$ — производящая функция, в которой роль производного параметра выполняет вероятность V .

Известно [14], что

$$V = \frac{dF_0(V)}{dV} / \left[\frac{dF_0(V)}{dV} \right]_{V=1} \quad (7)$$

Зная вид функции $F_0(\theta)$ (уравнение 4), можно написать для ее производной

$$F'_0(V) = \frac{1-x}{x} \cdot \frac{\alpha x}{[1-x(1-\alpha + \alpha V)]^2} \quad (8)$$

и

$$F'_0(1) = \frac{\alpha}{1-x}$$

Тогда величина V выразится как

$$V = \frac{(1-x)^2}{[1-x(1-\alpha + \alpha V)]^2} \quad (9)$$

С учетом полученного выражения V и уравнения (4) функцию $F_0(V)$ можно представить в виде

$$F_0(V) = \frac{V^h}{x}, \quad (10)$$

и при $x \rightarrow 1$ функция $F_0(V)$ стремится к величине V^h .

Заменяя в уравнениях (5) и (6) $F_0(V)$ на $V^{1/2}$, находим выражения для N_e и отношения N_o/N_e

$$N_e = [\alpha P_n (1-V^2) - 2(1-V^{1/2})] [\alpha P_n (1-V) (1-2V) + 1-V^{1/2}] / \alpha P_n (1-V)^2 \quad (11)$$

$$\frac{N_o}{N_e} = \frac{\alpha P_n (1-V^2) - 2(1-V^{1/2})}{2[\alpha P_n (1-V) (1-2V) + 1-V^{1/2}]} \quad (12)$$

Содержание золь-фракции S в сетчатом полимере связано с величинами α и V известным соотношением, вид которого не зависит от ММР исходного полимера

$$S = (1-\alpha+\alpha V)V \quad (13)$$

Таким образом, знание величин N_e , N_o/N_e и S в каждом конкретном случае структурирования позволяет по уравнениям (11) – (13) рассчитать значения V , α и P_n и определить индекс спивания γ .

Процесс образования пространственной сетки изучали на уретановых эластомерах, структурирование которых осуществляли двумя способами. В первом случае сначала синтезировали линейный уретановый каучук. Для этого смешанный олигоадипинат этилен- и диэтиленгликоля [15], содержащий концевые ОН-группы (1,92 вес. %), тщательно высушивали и смешивали с 2,4-толуилендиизоцианатом при эквимольном соотношении НО- и NCO-групп. После перемешивания при 80° и остаточном давлении 10 тор в течение 25 мин. полученную композицию отверждали при 90° в течение 48 час. в атмосфере сухого азота. Структурирование полученного линейного полиуретана проводили различными количествами вулканизующего агента – десмодура ТТ в присутствии ускорителя – десморапида ДА (2 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука). Образцы вулканизовали в прессе при 145° в течение 50 мин. Во втором случае сетчатый эластомер получали непосредственно из олигомера (литевой полиуретан). Синтез эластомера осуществляли в аналогичных условиях, но при избытке изоцианатных групп.

Степени завершенности реакции получения вальпаемого и литьевых полиуретанов устанавливали по концентрации непрореагировавших NCO-групп согласно методике [16].

Расчет числа эластически активных цепей сетки проводили на основе уравнения Муни – Ривлина

$$\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = 2C_1 + 2C_2/\lambda, \quad (14)$$

где σ и λ – условное напряжение и степень удлинения образца в условиях равновесия. Величину равновесной деформации при заданных значениях σ определяли на катетометре КМ-6. Максимальное относительное удлинение составляло 100%; относительная ошибка измерения удлинения – 0,5%. Состояние считалось равновесным, если при последующем (через 30 мин.) измерении изменение деформации составляет <1%.

По полученным значениям константы $2C_1$ рассчитывали плотность эластически активных цепей сетки v_e в 1 см^3

$$v_e = \frac{2C_1 N_A}{RT} \quad (15)$$

и величину N_e представляли в виде

$$N_e = \frac{v_e P_n m_0}{N_A \rho} = \xi P_n, \quad (16)$$

где m_0 – молекулярная масса звена полимерной цепи (в нашем случае $m_0=1948$); ρ – плотность материала; N_A – число Авогардо.

Величины N_o/N_e выражали через константы $2C_1$ и $2C_2$, так как согласно данным работы [17] отношение числа ориентационно активных цепей к числу эластически активных цепей сетки равно $\sim 1,4 C_2/C_1$.

Содержание золь-фракции в образцах определялось по методике [18].

Расчет значений α , V и P_n проводили решением уравнений (11)–(13) на ЭВМ путем нахождения корней системы уравнений методом Ньютона. При этом в уравнение (11) вместо N_e представляли значения ξP_n , а в уравнение (12) вместо N_o/N_e – величины $1,4 C_2/C_1$. Индекс спивания γ рассчитывали как αP_n . Для сравнения значения P_n определяли экспериментально по способу [19].

Эксперименты по получению вальцаемых и литьевых эластомеров проверяли на воспроизводимость по показателям содержания золь-фракции и P_n . Оценка воспроизводимости опытов с помощью критерия Кохрена показала, что вероятность воспроизводимости составляет 0,95.

Вулканизация линейного полиуретана. Среднечисленную степень поликонденсации полимера, полученного при эквимольном соотношении реагирующих групп, можно выразить через степень завершенности реакции x

$$P_n' = \frac{1}{1-x} \quad (17)$$

Гордон [2] вывел уравнение, связывающее содержание золь-фракции в спитом поликонденсационном полимере с величинами α и x

$$S = \{2(1-x) + (2-x)[\alpha x - (\alpha^2 x^2 - 4\alpha x^2 + 4\alpha x)^{1/2}]\}/2\alpha x^2 \quad (18)$$

Используя вычисленные на ЭВМ величины α и найденные экспериментально количества золь-фракции в образцах, можно по уравнению (18) рассчитать степени завершенности поликонденсационных процессов

Таблица 1

Результаты экспериментов и расчетов для вальцемого уретанового каучука

Количество десмодура ТТ вес. ч. на 100 вес. ч. каучука	Экспериментальные данные					Расчетные данные					
	P_n	S	x	$N_0/N_e = \frac{1,4 C_2}{C_1}$	$\xi = \frac{m_0 v_e}{P_n A} (\xi \cdot 10^3)$	из уравнений (11) – (13)			$y = \alpha P_n$	x из уравнения (18)	P_n' из уравнения (17)
				P_n		V	α				
4,0	15,7	0,700	0,950	0,480	4,33	13,5	0,71	0,057	0,77	0,93	14,3
2,0	15,7	0,403	0,944	0,153	12,00	14,8	0,42	0,069	1,02	0,94	16,7
5,0	15,7	0,290	0,951	0,182	27,00	13,4	0,31	0,096	1,29	0,93	14,3

синтеза полиуретана, а затем по уравнению (17) – значение P_n' . В табл. 1 приведены экспериментальные и расчетные данные для процесса вулканизации линейного полиуретана.

Из приведенных данных можно видеть, что значения P_n , найденные экспериментально, вычисленные из системы уравнений (11) – (13), а также рассчитанные по степени превращения x для всех образцов удовлетворительно совпадают. Это свидетельствует о том, что процесс получения сетчатого полимера путем вулканизации линейного полиуретана не осложняется какими-либо побочными реакциями, и выведенные уравнения хорошо описывают структуру получаемого эластомера. Характерно, что степени завершенности реакции синтеза уретанового каучука, рассчитанные по свойствам спитых эластомеров, очень близки между собой и к практически достигаемым конверсиям в системах с эквимольным соотношением изоцианатных и гидроксильных групп.

Отверждение олигомерной композиции. Известно [20], что при равных условиях константа скорости реакции изоцианатных групп с гидроксилами полиэфира, по крайней мере, на порядок выше, с чем с уретановыми звенями полимерной цепи. Поэтому можно предполагать, что при получении литьевого полиуретана процесс идет в два этапа: сначала завершается реакция изоцианатных и гидроксильных групп, а затем происходит спшивание макромолекул образовавшегося преполимера путем взаимодействия концевых NCO-групп с уретановыми звенями соседних цепей.

Для таких систем среднечисленную степень поликонденсации олигомера, получаемого на первом этапе процесса, можно рассчитать по степени превращения x и соотношению реагирующих групп q ($q = [NCO]_0 / [OH]_0$) [13]

$$P_n' = \frac{q+1}{q-1+2(1-x)} \quad (19)$$

Рассчитав величину x по уравнению (18), мы нашли значение P_n' для систем с различным избытком диизоцианата (табл. 2).

Данные табл. 2 показывают, что с увеличением избытка диизоцианата значения степени поликонденсации преполимера закономерно уменьшаются. Однако, если значения P_n , определенные экспериментально и рассчитанные по уравнениям (11) — (13), совпадают достаточно хорошо, то полученные с учетом степени превращения P_n' оказываются заметно более низкими. При этом, чем больше избыток NCO-групп, тем сильнее различие P_n и P_n' . Кроме того, характерно, что при увеличении избытка диизоцианата резко понижается степень превращения реагирующих групп при получении преполимера x , и в большинстве случаев она существенно отличается от 1,0.

Таблица 2

Результаты эксперимента и расчетов для литьевого уретанового каучука

q	Экспериментальные данные					Расчетные данные						
	P_n	x	s	N_0/N_e	$\zeta \cdot 10^3$	из уравнений (11) — (13)			γ	из уравнений (18) — (20)		
						P_n	V	α		x	P_n'	ε
1,050	17,8	0,95	0,86	1,04	0,35	16,8	0,86	0,037	0,63	0,935	11,4	0,32
1,075	13,5	0,93	0,73	1,21	5,80	12,8	0,74	0,064	0,82	0,907	7,6	0,41
1,100	4,9	0,80	0,52	1,53	49,30	6,1	0,57	0,240	1,47	0,756	3,64	0,41
1,125	4,3	0,78	0,38	1,52	123,00	4,7	0,49	0,440	2,07	0,660	2,64	0,44
1,150	4,2	0,74	0,28	1,18	216,00	4,4	0,42	0,580	2,44	0,620	2,36	0,45

Отмеченные несоответствия указывают на несовершенство выведенных математических соотношений в случае синтеза литьевых уретановых эластомеров. В качестве первой поправки необходимо учесть существенное отличие степени превращения от 1,0, и в уравнениях (11) — (12) вместо $F_0(V) = V^{1/2}$ подставить величину $V^{1/2}/x$ в соответствии с уравнением (10). Добавив к модифицированной таким образом системе уравнений (11) — (13) уравнение Гордона (18), мы получили систему четырех нелинейных уравнений с неизвестными P_n , α , V и x .

Решение уравнений на ЭВМ не привело к заметному изменению получаемых значений этих величин.

По-видимому, неправомочным является предположение о раздельном протекании реакции роста цепей и их структурирования. Если разветвление и спивание цепей начинается задолго до завершения процесса уретанообразования, на эти реакции может расходоваться больше изоцианатных групп, чем при раздельном протекании процессов. Поэтому, естественно, степень превращения реакции гидроксилов с NCO-группами оказывается пониженной. Кроме того, протекание реакции уретанообразования может тормозиться заметным повышением вязкости среды в результате преждевременного разветвления и спивания цепей. Очевидно, что с увеличением избытка диизоцианата влияние этого фактора становится более существенным, и достигаемая степень превращения уменьшается.

Поскольку реакция разветвления цепей протекает по тем же законам поликонденсационных процессов, что и реакция линейного роста макро-

молекул, то, согласно Бизли [21], среднечисленная ММ полимера с учетом разветвлений равна

$$\bar{M}_n = \frac{\bar{M}_n'}{1-\varepsilon}, \quad (20)$$

где \bar{M}_n' — среднечисленная ММ при отсутствии разветвлений при росте цепи; ε — вероятность однократного разветвления среднечисленной цепи.

По величинам P_n и P_n' (табл. 2) были рассчитаны параметры разветвления ε для различных избытков дизоцианата, представленные в табл. 2. Ход изменения ε подтверждает, что с увеличением избытка дизоцианата возрастает разветвленность молекул преполимера.

Установление факта разветвления цепей в ходе их роста делает необходимой замену выражения численной доли n_P (уравнение (3)), верного для линейного роста макромолекул, на функцию, отвечающую реальному процессу образования преполимера. Использование функции Бизли для этой цели приводит к слишком сложным уравнениям, мало пригодным для практических расчетов. Поэтому вывод функции n_P лучше провести способом, предложенным Флори [22] для поликонденсации соединений с функциональностью $f > 2$. В нашем примере f характеризует число возможных точек разветвления в образующейся линейной макромолекуле олигомера. В таком случае численную функцию распределения по степеням поликонденсации разветвленного полимера можно записать следующим образом:

$$n_P = x^{P'-1} (1-x) x^{P-P'} (1-x)^{f-1} C_{P-P'+f-1}^{P-P'}, \quad (21)$$

где $C_{P-P'+f-1}^{P-P'}$ — число возможных вариантов образования боковых ответвлений со степенью поликонденсации $P-P'$ (число сочетаний). В уравнении (21) произведение $x^{P'-1} (1-x)$ характеризует распределение неразветвленного олигомера по степеням поликонденсации P' , а остальная часть — распределение боковых ответвлений по степеням поликонденсации $P-P'$.

Поскольку реакции роста цепи по концевым группам линейного олигомера не приводят к спшиванию макромолекул, а начало роста одного бокового ответвления связано с исчезновением одной функциональности в линейной макромолекуле и не меняет величины f , производящую функцию для нулевого «поколения» можно представить в виде

$$\begin{aligned} F_0(\theta) &= \sum_{P=P'=0}^{\infty} x^{P-P'} (1-x)^{f-1} C_{P-P'+f-1}^{P-P'} (1-\alpha+\alpha\theta)^{P-P'} = \\ &= \frac{1}{x} [1-x+x(1-\alpha+\alpha\theta)]^{P-P'+f-1} \end{aligned} \quad (22)$$

Величину V для данного случая находим так же, как отношение $F'_0(V)/[F'_0(V)]_{V=1}$:

$$F'_0(V) = \left[\frac{dF_0(\theta)}{d\theta} \right]_{\theta=V} = \alpha(P-P'+f-1) [1-x+x(1-\alpha+\alpha V)]^{P-P'+f-2} \quad (23)$$

$$[F'_0(V)]_{V=1} = \alpha(P-P'+f-1) \quad (24)$$

$$V = [1-x+x(1-\alpha+\alpha V)]^{P-P'+f-2} \quad (25)$$

Согласно теории ветвящихся процессов

$$[F'_0(V)]_{V=1} = \alpha P_n \quad (26)$$

Следовательно, $P - P' + f - 1 = P_n$, и уравнения (22) (для $\theta = V$) и (25) можно переписать с введением величины P_n

$$F_0(V) = \frac{1}{x} [1 - x + x(1 - \alpha + \alpha V)]^{P_n} \quad (27)$$

$$V = [1 - x + x(1 - \alpha + \alpha V)]^{P_n - 1} \quad (28)$$

Сравнивая уравнения (27) и (28), можно получить важное равенство

$$F_0(V) = \frac{1}{x} V^{P_n / (P_n - 1)}, \quad (29)$$

или для величин P_n , заметно превышающих единицу,

$$F_0(V) \approx V/x \quad (30)$$

Заменяя в уравнениях (5) и (6) $F_0(V)$ на величину V/x , находим выражения для N_e и отношения N_o/N_e

$$N_e = [\gamma(1 - V^2) - 2(1 - V/x)][\gamma(1 - V)(1 - 2V) + 1 - V/x]/\gamma(1 - V)^2 \quad (31)$$

$$N_o/N_e = \frac{\alpha P_n(1 - V^2) - 2(1 - V/x)}{2[\alpha P_n(1 - V)(1 - 2V) + 1 - V/x]} \quad (32)$$

Решая эти уравнения совместно с уравнениями (13) и (18), находим неизвестные α , V , P_n и x .

При решении уравнений использовали экспериментальные данные в границах доверительных интервалов, определенных по критерию Стью-

Таблица 3
Расчетные данные для литьевых уретановых эластомеров

q	из уравнений (31), (32), (13) и (18)				v	P_n' из уравнения (19)	e из уравнения (20)
	P_n	v	α	x			
1,075	13,4	0,729	0,104	0,92	1,38	8,7	0,35
1,100	5,6	0,595	0,309	0,73	1,74	3,3	0,38
1,125	4,5	0,52	0,458	0,63	2,06	2,5	0,45
1,150	4,3	0,44	0,650	0,59	2,80	2,2	0,51

дента для восьми параллельных образцов при каждом значении q . В табл. 3 приведены результаты расчета по выведенным уравнениям для образцов, полученных при $q \geq 1,075$ (экспериментальные данные см. в табл. 2).

Из табл. 3 видно, что решение уравнений, выведенных с учетом одновременного роста основных цепей и образования боковых ответвлений, дает величины P_n , лучше согласующиеся с экспериментальными значениями, чем при использовании ранее предложенных зависимостей.

Анализируя значение P_n и P_n' , приведенные в табл. 3, можно высказать предположения о возможной структуре образующегося олигомера. Например, при $q = 1,125$ и $1,150$ величины P_n' и $P_n - P_n'$ близки к двум, поэтому можно считать, что олигомер состоит главным образом из молекул, образованных при взаимодействии концевой группы линейного димера с уретановым звеном такой же димерной молекулы.

Таким образом, теория ветвящихся процессов позволяет при наличии небольшого и легкодоступного экспериментального материала определить

молекулярную массу сшиваемого полимера, индекс сшивания, а также приблизенно установить строение разветвленного преполимера.

Авторы приносят благодарность Ю. О. Аверко-Антоновичу за полезную дискуссию.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
11 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. К. Кармин*, Труды Международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 49.
2. *M. Gordon*, Proc. Roy. Soc., A268, 240, 1962.
3. *D. S. Bulter, M. Gordon, G. N. Malcolm*, Proc. Roy. Soc., A295, 29, 1966.
4. *G. R. Dobson, M. Gordon*, J. Chem. Phys., 43, 705, 1965.
5. *В. И. Иржак*, Высокомолек. соед., A17, 534, 1975.
6. *А. В. Подалинский*, Высокомолек. соед., A18, 279, 1976.
7. *А. Н. Колмогоров, Н. А. Дмитриев*, Докл. АН СССР, 56, 7, 1947.
8. *Б. А. Севастьянов*, Ветвящиеся процессы, «Наука», 1971.
9. *Л. Трелоар*, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
10. *Л. С. Присс, Коллоидн. ж.*, 19, 607, 1957.
11. *M. Gordon, G. R. Scantlebury*, Trans. Faraday Soc., 60, 604, 1964.
12. *Л. М. Богданова, Г. С. Домашнева, В. И. Иржак, Е. М. Сапожников, Б. А. Розенберг*, Высокомолек. соед., A18, 1100, 1976.
13. *Л. Б. Соколов*, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
14. *I. J. Good*, Proc. Roy. Soc., A272, 54, 1963.
15. *Ю. О. Аверко-Антонович*, Диссертация, 1966.
16. Анализ продуктов производства синтетических каучуков, под ред. И. В. Гармонова, «Химия», 1964, стр. 316.
17. *G. R. Dobson, M. Gordon*, Trans. Inst. Rubber Ind., 40, 262, 1964.
18. *А. С. Лыкин*, Диссертация, 1966.
19. *Р. А. Андрианов*, Авт свид. 358652; Бюлл. изобретений, 1972.
20. *Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш*, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
21. *J. K. Beasley*, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6123, 1953.
22. *P. J. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.