

УДК 541.64:539.55:532.77

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

*Симоновский Ф. И., Кафенгауз А. П.,
Тараканов О. Г., Непышневский В. М.*

Выяснено, что разветвления в полиуретанах (ПУ), имеющие длину, соизмеримую с длиной линейной части макромолекулы, обусловливают эффект снижения вязкости растворов таких полимеров в области концентраций до 20 вес.%. Установлено, что для исследованных растворов полизифируретанмочевин такое снижение вязкости согласуется с теоретически рассчитанным значением. Высказано предположение о том, что на вязкостные свойства растворов ПУ оказывает влияние природа жесткого блока полимера. Показано, что для растворов ПУ характер кривых течения связан со строением полимерных цепей. Предполагается, что для линейных образцов ПУ форма кривых течения зависит при определенных условиях от ММР полимера.

По сравнению с исследованиями реологических свойств разветвленных полимеров и их концентрированных растворов [1–4] вязкостные свойства растворов разветвленных блок-сополимеров, какими являются, в частности, полиуретаны (ПУ), изучены в значительно меньшей степени.

Известно, что влияние разветвлений на вязкостные свойства расплавов и концентрированных растворов полимеров проявляется двояким образом [5, 6]. При небольшой длине ответвлений в определенной области концентраций наибольшая ньютоновская вязкость раствора разветвленного полимера $(\eta_0)_r$ ниже, чем вязкость раствора линейного полимера $(\eta_0)_l$, имеющего такую же ММ. С увеличением длины разветвлений $(\eta_0)_r$ быстро возрастает и в конечном итоге может превысить $(\eta_0)_l$ иногда довольно значительно. Такой эффект, как правило, реализуется в области достаточно высоких концентраций растворов полимеров при высоких значениях их ММ.

В процессе синтеза ПУ возможно образование биуретовых и аллофатных разветвлений, причем реакции, приводящие к возникновению таких разветвлений, как правило, не контролируются. Вследствие этого образующиеся полимеры имеют различную степень разветвленности, что может обуславливать невоспроизводимость вязкостных свойств их растворов.

В то же время стабильность вязкостных свойств растворов ПУ является важным фактором при их переработке. А различное молекулярное строение цепей таких полимеров оказывает, вероятно, определенное влияние и на свойства конечных продуктов.

В связи с вышеизложенным представляется важным изучение влияния строения ПУ на вязкостные свойства их концентрированных растворов, тем более, что информация о взаимосвязи между характером разветвленной структуры и ее реологическим поведением для исследованных полимеров весьма ограничена, а для ПУ, в частности, кроме работы [7], подобные исследования вообще отсутствуют.

В данной работе представлены результаты изучения влияния разветвленности ПУ на вязкостные свойства их растворов, имеющих концентрацию 20 вес. %. Растворы именно этой концентрации в основном используются для получения микропористого покрытия синтетической кожи.

Исследовали растворы полиэфиуретанов (ПЭУ) в ДМФ, полученные на основе полиоксипропиленгликоля с ММ 1000 (ПОПГ-1000), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ), взятых в мольном соотношении 1 : 3, и этиленгликоля (ЭГ); ДМФ-растворы полизифирогутамочевин (ПЭУМ), полученные на основе того же полизифира и дизодицианата, взятых в мольном соотношении 1 : 2. Удлинителями цепи в этом случае служили гидразингидрат (ГГ) и *m*-фенилендиамида (ФДА). При получении ПЭУМ на основе ПОПГ-1000, МДИ и ГГ для предотвращения желатинизации к растворам добавляли хлорид лития в количестве 0,8 вес. % от раствора ПЭУМ.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли на вискосиметре Уббелоде при 30° ($\pm 0,05^\circ$).

Вязкость растворов η измеряли на реовискозиметре «Rheotest-2» при 25° ($\pm 0,05^\circ$), используя систему коаксиальных цилиндров.

Ранее было показано [7], что разветвления различной природы в ПУ при одних и тех же условиях оказывают сходное влияние на вязкостные свойства их растворов. В связи с этим в ПУ, рассматриваемых в настоящей работе, разветвления в полимерной цепи создавались одним и тем же трехфункциональным соединением — глицерином.

Расчет значения ММ, приходящейся на узел разветвления \bar{M}_c проводили по известной формуле [8]

$$\bar{M}_c = m/c, \quad (1)$$

где m — количество полимера; c — мольная концентрация разветвляющего агента.

Как указывалось выше, одним из аспектов влияния разветвленности макромолекул является эффект снижения их вязкости. Согласно теории вязкости полимерных систем Бикки [9], вязкость концентрированного раствора полимера с разветвленными цепями должна быть ниже вязкости раствора линейного полимера при условии равенства их ММ. По-видимому, это обусловлено меньшими размерами радиусов вращения разветвленных макромолекул по сравнению с размерами линейных той же ММ. Из теории [9] следует, что

$$(\eta_0)_p / (\eta_0)_l = g^{3,5}, \quad (2)$$

где g — соотношение среднеквадратичных радиусов вращения разветвленной и линейной макромолекул.

В настоящее время имеется достаточно большое количество исследований реологических свойств растворов разветвленных полимеров, которые количественно подтверждают эту теорию [10–13]. На рис. 1 приведены зависимости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для растворов линейных и разветвленных ПУ. Представленные экспериментальные данные в виде зависимости η от $\lg \dot{\gamma}$ позволяют сделать вывод о том, что качественное проявление эффекта снижения вязкости имеет место и для растворов ПУ. (Во всех случаях при сравнении зависимостей η от $\lg \dot{\gamma}$, а в дальнейшем и $\lg \eta$ от $\lg \dot{\gamma}$ для линейных и разветвленных ПУ были использованы полимеры, имеющие одинаковые значения $[\eta]$.) Значения \bar{M}_c для разветвленных образцов ПЭУМ, рассчитанные по формуле (1), составляли минимально 60 000, так как было выяснено [7], что при значениях $\bar{M}_c < 55 000$ невозможно получить гомогенные растворы разветвленных ПЭУМ на основе ГГ.

Представляется интересным проверить количественное соответствие экспериментально определенного снижения вязкости для ПУ значению, рассчитанному теоретически.

В литературе приводится несколько уравнений, отражающих связь параметра g со степенью разветвленности макромолекул [14–16].

Для макромолекул рассматриваемых ПУ, разветвленных с помощью глицерина (предполагая, что они имеют ветви одинаковой длины), может быть, видимо, использовано уравнение Зимма – Стокмайера [14]. Это

уравнение справедливо для звездообразных разветвленных макромолекул с равными ветвями и имеет вид

$$g = \frac{3f-2}{f^2}, \quad (3)$$

где f — число ветвей в макромолекуле.

Рассмотрим уравнение (3) в совокупности с уравнением Зимма — Килба [14]

$$[\eta]_p / [\eta]_n = g^{0.5}, \quad (4)$$

где $[\eta]_p$ и $[\eta]_n$ — характеристические вязкости разветвленного и линейного полимеров одинаковой ММ соответственно.

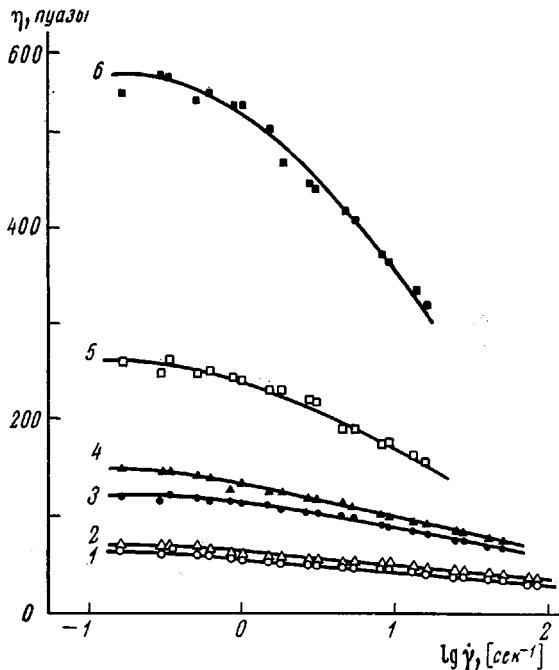


Рис. 1. Влияние разветвленности на зависимость вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для растворов ПЭУ (1, 3) и ПЭУМ на основе ГГ (2, 4) и ФДА (5, 6): 1, 2, 5 — разветвленные, 3, 4, 6 — линейные образцы

Зная одно из значений $[\eta]$ в уравнении (4), можно теоретически определить другое значение $[\eta]$ полимера той же ММ, а затем, используя уравнение (2), рассчитать и значение η_0 раствора полимера.

В качестве примера возьмем линейную ПЭУМ на основе ПОПГ-1000, МДИ и ГГ с $[\eta]_n = 1,40 \text{ дл/г}$ и $(\eta_0)_n = 75 \text{ пузази}$. ММ такой ПЭУМ, рассчитанная с известным приближением по уравнению [17]

$$[\eta] = 2,4 \cdot 10^{-4} M^{0.8}, \quad (5)$$

равна $\sim 52\,000$. А затем рассмотрим зависимость η от $\lg \dot{\gamma}$ для раствора такой ПЭУМ и определим теоретические значения η_0 и $[\eta]$ разветвленного полимера такой же ММ.

Как следует из уравнений (3) и (4)

$$[\eta]_p = 1,41 [\eta]_n f^{-1} (1,5f - 1)^{0.5} \quad (6)$$

Уравнение (2) с учетом (4) может быть представлено как

$$(\eta_0)_p = (\eta_0)_n \left(\frac{[\eta]_p}{[\eta]_n} \right)^7 \quad (7)$$

Используя уравнение (7) совместно с (6), получим

$$(\eta_0)_p = 11,31 (\eta_0)_n f^{-7} (1,5f - 1)^{3,5} \quad (8)$$

Подставляя исходные значения $[\eta]_n$ и $(\eta_0)_n$ в уравнения (6) и (8) (при условии $f=3$), получаем $[\eta]_p=1,23 \text{ дл/г}$ и $(\eta_0)_p \sim 30 \text{ пас}$ соответственно.

Для сравнения совокупности полученных теоретических значений $[\eta]_p$ и $(\eta_0)_p$ с экспериментальными данными был синтезирован образец

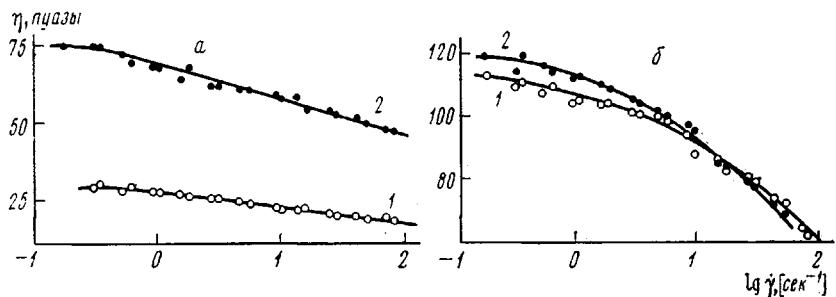


Рис. 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига:

a — для растворов ПЭУМ на основе ГГ: 1 — разветвленный образец, $[\eta]=1,22 \text{ дл/г}$ ($M_c=60\,000$), 2 — линейный образец, $[\eta]=1,40 \text{ дл/г}$; *б* — для растворов ПЭУ с $[\eta] \sim 1,22 \text{ дл/г}$: 1 — линейный образец, 2 — разветвленный образец ($M_c=64\,500$)

разветвленной ПЭУМ с $[\eta]_p=1,22 \text{ дл/г}$. Ввиду того, что ММ разветвленной ПЭУМ с $[\eta]_p=1,22 \text{ дл/г}$ в соответствии с уравнением (4) равна ММ линейной ПЭУМ с $[\eta]_n=1,40 \text{ дл/г}$, т. е. составляет также $\sim 52\,000$, можно считать, что форма практически всех макромолекул такого полимера имеет вид трехлучевой звезды.

Как видно из рис. 2, *a*, на котором приведены зависимости η от $\lg \dot{\gamma}$ для сравниваемых линейной и разветвленной ПЭУМ, совокупность теоретических значений $[\eta]_p$ и $(\eta_0)_p$ достаточно хорошо согласуется с результатами эксперимента.

Для раствора разветвленного ПЭУ, имеющего примерно такую же степень разветвленности ($M_c=64\,500$), как и рассмотренная выше ПЭУМ, эффект снижения вязкости, как видно из рис. 2, *б*, не проявляется. Однако влияние разветвленности в ПЭУ уже явно выражено, например, при $M_c=25\,000$ (ср. кривые 1 и 3 на рис. 1). Причем в этом случае не наблюдается какой-либо неоднородности раствора, как это имело место в растворах ПЭУМ при $M_c < 55\,000$, что, по-видимому, в основном объясняется более слабым взаимодействием уретановых группировок по сравнению с мочевинными.

При сравнении зависимостей η от $\lg \dot{\gamma}$, представленных на рис. 1, для линейных и разветвленных ПЭУМ на основе ФДА и ГГ (ср. кривые 2, 5 и 4, 6) в обоих случаях видна значительная разница между величинами η_0 их растворов. Можно предполагать, что такой эффект обусловлен более сильным взаимодействием диарилзамещенных мочевинных группировок, присутствующих только в ПЭУМ на основе ФДА. Причем разница между η_0 у растворов разветвленных ПЭУМ более чем в 2 раза меньше, чем у растворов линейных образцов, что объясняется, видимо, более слабым проявлением такого взаимодействия в разветвленных макромолекулах ПУ.

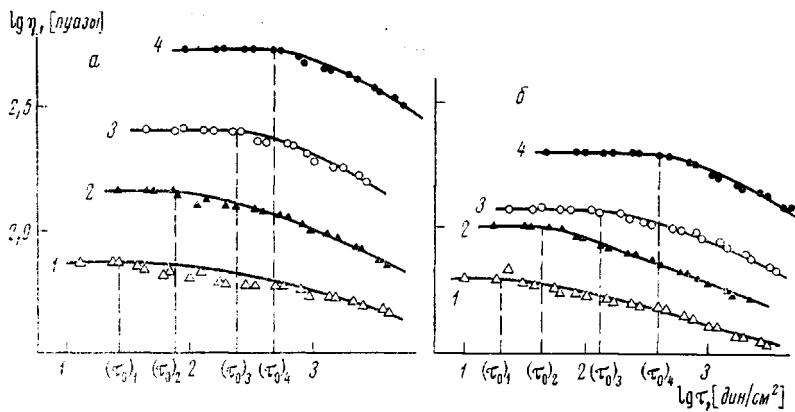


Рис. 3. Влияние разветвленности на зависимость вязкости от напряжения сдвига:

a — для растворов ПЭУМ на основе ГГ (*1, 2*) и ФДА (*3, 4*) с $[\eta] \sim 1,55$ дл/г: *1, 3* — разветвленные образцы ($M_c = 60\ 000$), *2, 4* — линейные образцы; *б* — для растворов ПЭУ: *1, 2* — разветвленные образцы с $[\eta]_1 = 1,23$ и $[\eta]_2 = 1,40$ дл/г ($M_c = 25\ 000$), *3, 4* — линейные образцы с $[\eta]_3 = 1,23$ и $[\eta]_4 = 1,44$ дл/г

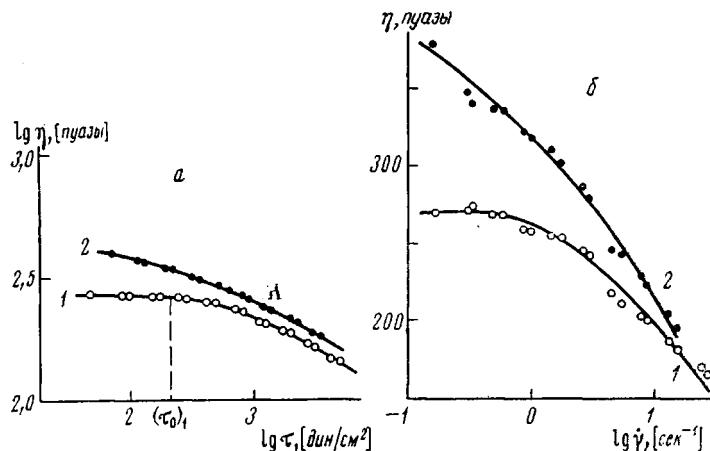


Рис. 4. Влияние прогрева раствора ПЭУ на зависимость вязкости от напряжения сдвига (*а*) и скорости сдвига (*б*):

1 — прогретый образец, $[\eta] = 1,44$ дл/г; *2* — непрогретый образец, $[\eta] = 1,45$ дл/г

Интересен вопрос о влиянии разветвлений на характер кривых течения, однако в литературе подобные сведения весьма ограничены [4, 18].

Нами были получены зависимости $\lg \eta$ от $\lg \tau$, характеризующие влияние разветвленности на форму кривых течения растворов ПУ, которые представлены на рис. 3. Как видно, наличие разветвленности в ПУ оказывает влияние на характер течения растворов ПУ, смешая величину характерного напряжения сдвига τ_0 в область более низких значений. Величину τ_0 можно рассматривать как

$$\tau_0 = \eta_0 \dot{\gamma}_0, \quad (9)$$

где $\dot{\gamma}_0$ — характерная скорость сдвига.

Принимая во внимание уравнение (9), такое смещение τ_0 можно, вероятно, объяснить эффектом снижения вязкости у растворов разветвленных ПУ.

Общеизвестно, что на вязкостные свойства полимеров, кроме таких характеристик, как ММ и разветвленность, влияет и ММР.

Для линейных полимеров с одинаковой средневесовой ММ расширение ММР, например, приводит к изменению начала области аномалии вязкости и формы кривой течения [2].

На рис. 4, а представлены зависимости η от τ в двойных логарифмических координатах для линейных ПЭУ. Оба образца имеют практически одинаковые значения $[\eta]$, однако их предыстория различна. Образец, характеризуемый кривой 1, был подвергнут прогреву при 90° , в то время как образец, характеризуемый кривой 2, дополнительному прогреву не подвергался.

При сравнении этих кривых заметно проявление тенденции к более раннему отклонению кривой 2 от ньютоновского характера течения, что, очевидно, связано с наличием более широкого ММР у образца, не подвергавшегося дополнительному прогреву. Этот факт, как видно из рис. 4, б, подтверждается и значительной разностью между значениями вязкости растворов, что характеризует присутствие более высокомолекулярных фракций, которые определяют более высокую вязкость в области низких значений $\dot{\gamma}$ [2].

Отсутствие таких фракций в образце 1 можно, вероятно, объяснить тем, что в ДМФ имеются следовые количества диметиламина, которые аминолизуют ПУ в процессе прогрева. При этом разрыв полимерных цепей, происходящий по закону случая, затрагивает, в первую очередь, более высокомолекулярные фракции.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
10 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. W. F. Busse, R. Longworth, J. Polymer Sci., 58, 49, 1962.
2. W. W. Graessley, J. S. Prentice, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1887, 1968.
3. W. W. Graessley, E. S. Shinbach, J. Polymer Sci., 12, A-2, 2047, 1974.
4. W. W. Graessley, T. Masuda, J. E. L. Roovers, N. Nadichristidis, Macromolecules, 9, 127, 1976.
5. G. C. Berry, T. G. Fox, Advances Polymer Sci., 5, 261, 1968.
6. G. Kraus, J. T. Gruver, J. Polymer Sci., 8, A-2, 305, 1970.
7. А. П. Кафенгауз, В. М. Непышневский, Ф. К. Самигуллин, Н. В. Казаринова, Ф. И. Симоновский, Тезисы Всесоюзного научно-технического совещания по полиуретанам, Владимир, 1976, стр. 141.
8. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 331.
9. F. Bueche, J. Chem. Phys., 40, 484, 1964.
10. D. P. Wyman, L. Elyash, W. J. Frazer, J. Polymer Sci., A3, 681, 1965.
11. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 46, 409, 1960.
12. W. L. Petricolas, J. Polymer Sci., 58, 1405, 1962.
13. H. P. Schreiber, E. B. Bagley, J. Polymer Sci., 58, 29, 1962.
14. B. Zimm, R. Kilb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
15. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964, стр. 42.
16. L. G. Spiro, D. A. Goring, C. A. Winkler, J. Phys. Chem., 68, 323, 1964.
17. В. Б. Медведева, Кандидатская диссертация, Днепропетровск, ДХТИ, 1971.
18. G. Kraus, J. T. Gruver, J. Polymer Sci., A3, 105, 1965

VISCOUS PROPERTIES OF BRANCHED POLYURETHANE SOLUTIONS

Simonovsky F. I., Kafengaus A. P., Tarakanov O. G.,
Nepyshnevsky V. M.

Summary

It has been found, that the branchings in polyurethanes (PU) having a length commensurable with the length of linear part of macromolecule stipulate the effect of viscosity reduction of such polymer solutions in the region of concentrations to 20% by weight. It has been proved, that for the poly (urethane urea) solutions such a viscosity reduction agrees with that calculated theoretically. It is assumed, that the nature of polymer rigid block influences the viscous properties of PU solutions. It is shown, that a character of flow curve is related with the constitution of polymer chains for the PU solutions. It can be assumed, that for linear PU samples under the definite conditions the form of flow curves particularly depends on the molecular-mass distribution of polymer.