

УДК 541.64:539.2:532.13

**О ВЛИЯНИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХАРАКТЕР ВЯЗКОГО  
ТЕЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИУРЕТАНОВ**

***Симоновский Ф. И., Кафенгауз А. И., Самигуллин Ф. К.,  
Тараканов О. Г.***

Показано, что влияние межмолекулярного взаимодействия в полиуретановых блок-сополимерах и температуры их растворов, определяющих вязкость  $\eta$  в области низких скоростей сдвига  $\dot{\gamma}$ , уменьшается с увеличением сдвиговых деформаций. Для концентрированных растворов зависимость  $\eta - \dot{\gamma}$  может быть представлена универсальной характеристикой, не зависящей от температуры и межмолекулярного взаимодействия. Предложена модель вязкого течения концентрированных растворов полиуретановых блок-сополимеров.

На вязкостные свойства растворов полиуретановых блок-сополимеров с полиэфирными и уретанмочевинными блоками оказывают влияние природа этих блоков, а также разветвленность [1, 2], которая может возникнуть при неконтролируемом образовании аллофанатных и биуретовых группировок в цепи полимера. Поэтому при синтезе таких блок-сополимеров в растворе одной из наиболее трудных задач является получение воспроизводимых вязкостей растворов.

Экспериментальные данные показывают, что в полиэфируретанмочевинах наличие разветвленных в форме трехлучевой звезды макромолекул, имеющих длину ответвления, соизмеримую с размером линейной части, приводит к снижению наибольшей ньютоновской вязкости  $\eta_0$  [1], согласующемуся с рассчитанным по Бикки [3] теоретическим значением. Практически, например, небольшая добавка триола в исходный полиэфир в количестве, обусловливающем значение ММ, приходящейся на узел разветвления, около  $8 \cdot 10^5$ , уже понижает  $\eta_0$  раствора полиэфируретанмочевины с применением в качестве удлинителя цепи гидразингидрата более чем на 30% (по сравнению с линейным образцом, имеющим ту же характеристическую вязкость). Кроме того, наличие разветвленной структуры в полиуретановых блок-сополимерах оказывает заметное влияние на форму кривых течения и приводит к смещению начала аномально-вязкой области этих кривых [1].

В таких блок-сополимерах, как полиэфируретанмочевина, наличие в сильной степени самоассоциированных N,N'-замещенных мочевинных группировок приводит к практически полному разделению структур, образованных полиэфирными и уретанмочевинными сегментами [4]. В связи с этим полиэфируретанмочевины можно рассматривать как полимеры с ярко выраженным сегментным строением, проявляющие сильное межмолекулярное взаимодействие.

Однако данные о влиянии межмолекулярного взаимодействия в полиэфируретанмочевинах различного строения на характер вязкого течения их концентрированных растворов в широкой области скоростей сдвига  $\dot{\gamma}$  и температур в литературе практически отсутствуют. Лишь в работе [1]

была сделана предварительная оценка влияния строения уретанмочевиных сегментов на величину  $\eta_0$  растворов полиуретановых блок-сополимеров.

В связи с этим представляется интересным изучение влияния структуры образцов полизифируретанмочевины на реологическое поведение их растворов, а также зависимости вязкостных свойств от температуры.

Исследовали 20%-ные растворы полизифируретанмочевины в N,N-диметилформамиде на основе полиоксипропиленгликоля с  $M=1000$  и 4,4'-дифенилметандиизоцианата, взятых в мольном соотношении 1 : 2. В качестве удлиниителя цепи применялись гидразингидрат и *m*-фенилендиамин.

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли на вискозиметре Уббелоде при 30°, вязкость  $\eta_0$  растворов — на реовискозиметре «Rheotest-2» в широком диапазоне температур, используя систему коаксиальных цилиндров.

Поскольку в полизифируретанмочевинах разветвления независимо от их природы в одинаковых условиях оказывают сходное влияние на реологические свойства растворов [2], в исследованных полимерах для создания разветвлений использовался глицерин.

Экспериментальные данные по влиянию строения полизифируретанмочевин приведены на рис. 1. Здесь на кривых течения проявление межмолекулярного взаимодействия в области низких  $\dot{\gamma}$  характеризуется значительной разницей между  $\eta_0$  растворов как линейных (кривые 4, 6), так и разветвленных (кривые 1, 5) полимеров с одинаковыми  $[\eta]$ , полученных с применением гидразингидрата и *m*-фенилендиамина. Это может быть объяснено более сильным взаимодействием N,N'-диарилзамещенных мочевинных группировок, входящих в состав жесткого сегмента, причем для разветвленных полимеров эффект проявляется намного слабее [1]. Известно, что присутствие в растворах линейных полизифируретанмочевин солей-электролитов понижает межмолекулярное взаимодействие [5]. Действительно, как видно из сравнения кривых 3 и 4, присутствие соли обуславливает понижение  $\eta_0$  растворов линейных образцов полизифируретанмочевины. В то же время  $\eta_0$  растворов разветвленных образцов, содержащих соль и в отсутствие ее (кривые 1, 2), практически совпадают, что подтверждает экспериментальные результаты [1] об уменьшении влияния межмолекулярного взаимодействия на  $\eta_0$  растворов таких полимеров. Последнее можно, вероятно, объяснить худшей упорядоченностью жестких сегментов в разветвленных цепях за счет разрыхления уретанмочевинных ассоциатов, обусловленного стерическими факторами. В результате межмолекулярное взаимодействие в таких цепях ослабевает и влияние соли-электролита не проявляется.

При сравнении кривых, приведенных на рис. 1, виден резко отличающийся характер сближения  $\eta$  с увеличением  $\dot{\gamma}$ . Это позволяет предполагать, что вязкое течение растворов полимеров в узком зазоре при высоких  $\dot{\gamma}$  происходит с разрушением пространственной сетки, обусловленной наличием связей между жесткими сегментами, что является причиной уменьшения межмолекулярного взаимодействия и приводит к понижению  $\eta$  растворов. При этом, видимо, определяющее влияние на  $\eta$  растворов полизифируретанмочевины с различной природой жестких сегментов в области больших сдвиговых деформаций (где все макромолекулы ориентированы вдоль потока, а влияние межмолекулярного взаимодействия исчезает) будут иметь гидродинамические факторы.

Предположение о том, что ориентация макромолекул в поле высоких  $\dot{\gamma}$  нивелирует всякое проявление межмолекулярного взаимодействия подтверждается исследованием прочностных характеристик монолитных материалов, где показана определяющая роль степени ориентации полимера на величину разрушающего напряжения [6], а также тем фактом, что прочность монолитных образцов полизифируретанмочевины при разрыве не зависит от степени самоассоциации уретанмочевинных сегментов [7].

Необходимым свойством полиуретановых блок-сополимеров, предназначенных для дальнейшей переработки, является стабильность вязкост-

ных свойств их растворов. Поэтому для получения нежелатинизирующих растворов полиэфиуретанмочевины в некоторых случаях в них вводят соли-электролиты (например, хлорид лития), которые блокируют уретанмочевые сегменты, предотвращая их самоассоциацию. Межмолекулярное взаимодействие в полиэфиуретанмочевинах оказывает различное влияние не только на  $\eta_0$  растворов, но и в целом на их реологическое поведение в широкой области  $\dot{\gamma}$  и температур. Это видно при рассмотрении зависимостей  $\eta - \dot{\gamma}$  (рис. 2) для растворов образцов полиэфиуретанмочевины, не содержащих хлорид лития и содержащих его в количестве ~4% от массы полимера.

Следует отметить, что форма сходящихся зависимостей, представленных на рисунках 1 и 2, характеризует не только уменьшение влияния

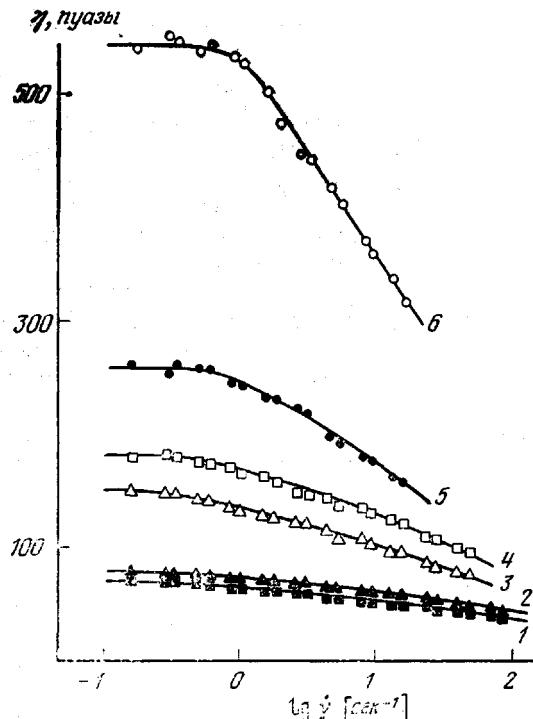


Рис. 1. Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов разветвленных (1, 2, 5) и линейных (3, 4, 6) образцов полиэфиуретанмочевины с  $[\eta]=1,55$  дл/г при  $30^\circ$ . Полимеры на основе гидразингидрата: 1, 4 - без LiCl, 2, 3 - с 4% LiCl от массы полиэфиуретанмочевины; 5, 6 - полимеры на основе *m*-фенилендиамина без LiCl

межмолекулярных взаимодействий и строения жестких сегментов полимера, но и влияние температуры на  $\eta$  растворов образцов полиэфиуретанмочевины, макромолекулы которой ориентированы в области больших  $\dot{\gamma}$ .

Для исследованных растворов полиэфиуретанмочевины, как следует из рис. 3, в изученном диапазоне температур наряду с изменением  $\eta$  изменяется и характер температурной зависимости  $\eta_0$ , имеющей важное значение для контроля  $\eta$  в процессе синтеза полиэфиуретанмочевины. Интересно отметить, что энергия активации вязкого течения в этом температурном интервале, вычисленная по графикам в координатах  $\lg \eta_0 - 1/T$ , практически не изменяется при добавлении хлорида лития и составляет около 5 ккал/моль. Это позволяет в данном случае говорить о том, что в исследованном диапазоне температур определяющим фактором, влияю-

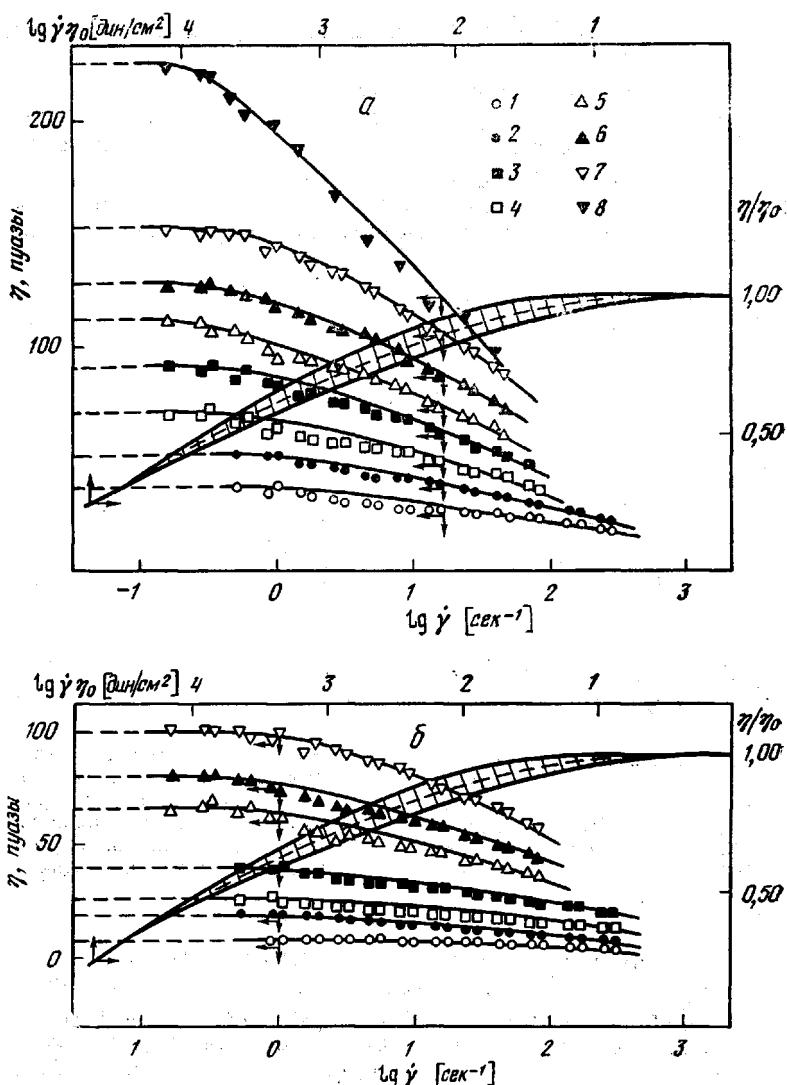


Рис. 2. Экспериментальные и температурно-инвариантные зависимости вязкости растворов полиэфируретанмочевины с  $[\eta]=1,40 \text{ дл/г}$  без LiCl (а) и с 4% LiCl от веса полиэфируретанмочевины (б) от скорости сдвига при

а: 1 — 86, 2 — 75, 3 — 67, 4 — 56, 5 — 46, 6 — 35, 7 — 26, 8 — 14°, б: 1 — 86, 2 — 75, 3 — 64, 4 — 50, 5 — 36, 6 — 25, 7 — 12°. Области разброса экспериментальных значений заштрихованы

щим на энергию активации, видимо, является собственная гибкость полимерных цепей.

В инженерной практике удобным методом для приближенного расчета  $\eta$  полимеров при различных  $\dot{\gamma}$  является представление вязкостных свойств в температурно-инвариантной форме [8].

Для растворов полиуретановых блок-сополимеров, используемых в настоящее время в производстве синтетической кожи, в диапазоне техногических температур зависимость  $\eta-\dot{\gamma}$ , как это видно из рис. 2, можно также представлять в виде универсальной характеристики в координатах  $\eta/\eta_0-\lg \dot{\gamma}\eta_0$ . Важным практическим следствием отсюда является не только вывод о принципиальной возможности выражения зависимостей  $\eta$  растворов полиуретановых блок-сополимеров от  $\dot{\gamma}$  в инвариантной по отношению к температуре форме, но и то обстоятельство, что для растворов этих полимеров с различным межмолекулярным взаимодействием температур-

но-инвариантные характеристики описываются одной и той же усредненной универсальной кривой.

На основании вышесказанного, а также используя данные о характере изменения  $\eta$  растворов полиуретановых блок-сополимеров в области низких  $\dot{\gamma}$  [9, 10], модель вязкого течения их концентрированных растворов может быть представлена следующим образом.

В начальном состоянии при отсутствии воздействия внешней силы, большинство уретанмочевинных сегментов полимера в растворе находится

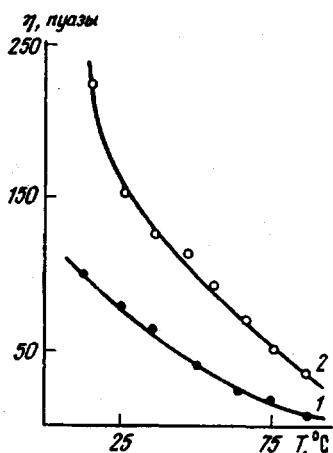


Рис. 3. Температурные зависимости наибольшей ньютоновской вязкости растворов образцов полиэфируретанмочевины с  $[\eta]=1,40 \text{ д.д./г}$  с 4% LiCl (1) и без LiCl (2)

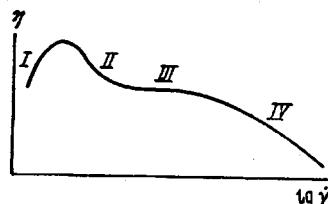


Рис. 4. Общий вид зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов полиуретановых блок-сополимеров в широком диапазоне скоростей сдвига

в ассоциированном виде. Ориентация жестких сегментов относительно друг друга обуславливает соблюдение ближнего порядка. В этом состоянии мягкие полиэфирные сегменты, как и все макромолекулы в целом, имеют случайное расположение, т. е. дальняя ориентация отсутствует. Под действием внешней силы при очень низких  $\dot{\gamma}$  начинает увеличиваться степень ориентации мягких сегментов [11]. При этом ближняя ориентация жестких сегментов сохраняется, а домены, образованные ими, можно представить как фиксированные узлы пространственной решетки, затрудняющие течение мягких сегментов.

Наращающее сопротивление сдвигу при постепенном увеличении  $\dot{\gamma}$  вследствие усиления взаимодействия ориентированных полиэфирных сегментов и образование в результате этого определенной структуры проявляется как возрастание  $\eta$  такой системы [12], как это видно из рис. 4 (область I). При дальнейшем увеличении  $\dot{\gamma}$  в системе с ориентированными мягкими сегментами начинается направленное движение жестких сегментов и, таким образом, реализуется подвижность макромолекул в целом вдоль потока. Уменьшающееся в этом случае сопротивление сдвигу существующей структуры приводит как бы к ее ослаблению, что выражается уменьшением  $\eta$  в области II. Однако ослабление системы по мере увеличения  $\dot{\gamma}$  при определенном значении этого параметра компенсируется усилением пространственной сетки физических связей за счет возникающей дальнейшей ориентации жестких сегментов в «вытянутых» вдоль потока макромолекулах. Усиление взаимодействия между жесткими сегментами можно, вероятно, объяснить большей возможностью их к упорядочиванию в ориентированных цепях, что связано с ростом агрегатов

уретанмочевинных сегментов [13]. Такой характер течения проявляется при переходе от области II к области III.

В области III линейная зависимость  $\eta$ , видимо, объясняется неизмеримо малым временем релаксации разрушенных связей между жесткими сегментами при сдвиге по сравнению с временем существования таких связей. Отсюда следует, что течение в этой области, характеризуемое  $\eta_0$ , зависит только от межмолекулярного взаимодействия полностью ориентированных вдоль потока полимерных цепей.

После прохождения характерной скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  (где скорость разрушения начинает превалировать над скоростью восстановления межмолекулярных связей) и переходе в область IV увеличивающаяся подвижность макромолекул в поле больших  $\dot{\gamma}$  приводит к их «растаскиванию». Происходящее разрушение сетки физических связей выражается в уменьшении  $\eta$  раствора. В поле очень больших  $\dot{\gamma}$ , за пределами области IV, исчезновение межмолекулярного взаимодействия приведет, видимо, к совпадению кривых течения растворов полиуретановых блок-сополимеров с различной природой жестких сегментов. Это подтверждается выраженной тенденцией к совмещению зависимостей  $\eta-\dot{\gamma}$ , представленных на рис. 1, особенно проявляющейся с повышением температуры, как это видно из рис. 2.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
3 V 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Симоновский, А. П. Кафенгауз, О. Г. Тараканов, В. М. Непышневский, Высокомолек. соед., А20, 1511, 1978.
2. 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.
3. F. Bueche, J. Chem. Phys., 40, 484, 1964.
4. В. В. Жарков, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, 1977, вып. 24, стр. 71.
5. Н. И. Наймарк, В. В. Васильев, Г. М. Палюткин, В. В. Жарков, Т. В. Козлова, Ф. К. Самигуллин, В. М. Непышневский, В сб. Материалы V Всесоюзной конференции по физико-химической механике, Уфа, 1971, стр. 214.
6. В. А. Бернштейн, Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Механика полимеров, 1977, 963.
7. А. П. Кафенгауз, Ю. М. Фролов, В. С. Наумов, Г. М. Конопленко, И. М. Кафенгауз, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, 1976, вып. 18, стр. 73.
8. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 150, 574, 1963.
9. О. И. Начинкин, А. И. Агеев, И. Г. Рубан, Высокомолек. соед., Б15, 520, 1973.
10. А. И. Агеев, О. И. Начинкин, И. Г. Рубан, Высокомолек. соед., Б18, 80, 1976.
11. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 216.
12. А. А. Берлин, А. Г. Кондратьева, Н. Н. Творогов, Э. С. Панкова, А. Я. Малкин, Высокомолек. соед., Б15, 740, 1973.
13. В. А. Виленский, Ю. Ю. Керча, В. А. Кузьмина, В. В. Шевченко, В. И. Павлов. В сб. Физико-химические свойства и структура полимеров, 1977, стр. 81.

---

#### ON THE EFFECT OF INTERMOLECULAR INTERACTION AND TEMPERATURE ON THE CHARACTER OF VISCOUS FLOW OF POLYURETHANE SOLUTIONS

*Simonovsky F. I., Kafengauz A. P., Samigullin F. K., Tarakanov O. G.*  
Summary

It is shown that the effect of intermolecular interaction in polyurethane block-copolymers and their solution temperature that define the viscosity  $\eta$  in the region of low shear rates  $\dot{\gamma}$ , decreases by increasing shear strains. For concentrated solutions the  $\eta-\dot{\gamma}$  relationship can be presented by a universal characteristics, independent of temperature and intermolecular interaction. A model of viscous flow of the concentrated solutions of polyurethane block-copolymers is presented.

---