

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 12

УДК 541.64:539.2:

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ  
СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ  
ДИЗОЦИАНАТОВ И АЛКИЛЕНСУЛЬФИДОВ

*Бресткин Ю.В., Андрианова Л.С., Белоновская Г.П.,  
Чернова Ж.Д., Френкель С.Я.*

Методом спектра мутности изучены структурные изменения на первой стадии синтеза сетчатых систем на основе дизоцианатов и алкиленсульфидов. Показано, что эти изменения обусловлены микросинерезисом, в результате которого часть алкиленсульфида выделяется из набухшей сетки полизоцианата. Размер и объемная доля образующихся таким образом неоднородностей определяются плотностью сетки.

Полимерные сетчатые системы на основе дизоцианатов и алкиленсульфидов представляют собой прозрачные пластики повышенной термостойкости и в ряде случаев усиленные каучуки [1, 2]. Синтез их протекает в две стадии [1–3]: сначала полимеризуется дизоцианат с формированием сетчатого полимера, набухшего в алкиленсульфиде (структурной единицей сетки является тризоциануратный цикл, кинетика образования которого в данном процессе изучена ИК-спектроскопическим методом [3]); на второй стадии процесса после практически полного исчерпания изоцианатных групп инициируется полимеризация алкиленсульфида, зафиксированного в сетке, с образованием линейного полимера. В результате формируется взаимопроникающая система типа «змея в клетке» [4].

Исследования методами рентгенографии и спектра мутности показали, что сетчатые композиции на основе дизоцианатов и алкиленсульфидов являются аморфными системами с коллоидным уровнем неоднородности [5]. Данная работа является продолжением этого исследования и посвящена изучению формирования гетерогенной структуры сетчатых композиций указанного типа в ходе полимеризационного процесса. Работа преследовала следующие цели: изучить изменения структуры полимеризационной смеси в процессе синтеза сетчатой композиции и выявить вклад в эти изменения первой стадии процесса — образования сетки при полимеризации дизоцианата. Для решения второй задачи исследовали структурные изменения в процессе формирования сетки в модельных условиях на примере полимеризации толуилендиизоцианата  $M_1$  в присутствии неполимеризующейся окиси пропилена  $M_2$  при различном их мольном отношении. Одновременно изучали изменение структуры в реальной системе при полимеризации смеси толуилендиизоцианата с пропиленсульфидом при мольном отношении 1 : 5.

Основным методом исследования был избран метод спектра мутности, позволяющий при ограниченных сведениях о структуре исследуемых объектов определять такие важные параметры дисперсной системы, как размер и концентрация неоднородностей коллоидного уровня [6]. Наряду со спектром мутности для анализа изменений степени конверсии во времени была привлечена ИК-спектроскопия.

Полимеризацию толуилендиизоцианата (ТДИ-М<sub>1</sub>) в смеси с окисью пропилена (ОП-М<sub>2</sub>) при мольных отношениях М<sub>1</sub> : М<sub>2</sub>, равных 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 5, проводили при комнатной температуре в герметичных оптических кюветах в атмосфере сухого аргона. Каталлизатор, третичный амин, добавляли к реакционной смеси в небольших количествах не более 0,05 моль/% к М<sub>1</sub>, что обеспечивало значительную растворимость реакции во времени и практически исключало саморазогревание реакционной смеси в начальных стадиях процесса. Кроме того, малая скорость реакции гарантировала неизменность спектров во время их записи.

Оценка размера и концентрации неоднородностей методом спектра мутности требует знания относительного показателя преломления дисперсной системы

$$m = \mu / \mu_0, \quad (1)$$

где  $\mu$  и  $\mu_0$  – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды (матрицы) соответственно.

Незначительная величина мутности исследованных нами объектов позволила принять за дисперсную среду смесь полигидрофенилдиизоцианата, толуилендиизоцианата и окиси пропилена. Показатель преломления  $\mu_0$  этой смеси в первом приближении должен совпадать с  $\mu_0$  смеси мономеров того же состава. Поскольку причиной рассеяния света в исследованных нами системах является сегрегация окиси пропилена, за дисперсную фазу естественно было принять указанный инертный растворитель. Рефрактометрические измерения  $\mu_0$  смесей мономеров ТДИ : ОП с мольным отношением 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 5 дали следующие значения показателя преломления: 1,505; 1,475, 1,437.

Показатель преломления окиси пропилена равен 1,3664 (лит. данные). Определенные из этих величин значения относительного показателя преломления оказались меньше единицы. Так как подробные табуляции характеристических функций светорассеяния [6] выполнены лишь для  $m > 1$ , а с другой стороны, знак отклонения  $m$  от единицы не имеет существенного значения, оценка размера и концентрации неоднородностей сетчатых систем проводилась по обратным значениям относительного показателя преломления  $m' = 1/m$ . Значения  $m'$  для перечисленных выше смесей были найдены соответственно равными: 1,10; 1,08; 1,05.

Спектры регистрировали в виде зависимостей  $D(\lambda)$ , где  $D$  – оптическая плотность,  $\lambda$  – длина волны, на спектрофотометре СФ-18 в интервале длин волн от 400 до 750 нм. Время записи всего спектра составляло 5 мин. Кювету сравнения заполняли реакционной смесью того же состава, что и исследуемую, но без катализатора. Для определения размеров неоднородностей, ответственных за мутность системы, экспериментальные зависимости  $D(\lambda)$  строили в двойных логарифмических координатах. Пример такого построения для смеси ТДИ : ОП при мольном отношении 1 : 2 дан на рис. 1. Из графика видно, что зависимости  $\lg D$  от  $\lg \lambda$  в интервале  $\lambda$  500–700 нм прямолинейны. По наклону прямолинейных участков определяли волновой экспонент

$$n = - \frac{\Delta \lg D}{\Delta \lg \lambda}, \quad (2)$$

по величине которого и по  $m'$  на основании табуляций [6] определяли радиус  $r$  неоднородностей. Концентрацию  $N$  неоднородностей в 1 см<sup>3</sup> реакционной смеси находили, используя соотношение

$$N = \frac{\tau_\lambda}{R} = \frac{2,3D_\lambda}{lR}, \quad (3)$$

где  $\tau_\lambda$  – мутность при  $\lambda$ , соответствующей середине участка прямолинейной зависимости  $\lg D - \lg \lambda$ ,  $R$  – оптическое сечение рассеивающей частицы, табулированное [6] в зависимости от размера частицы и  $m$ ,  $l$  – длина кюветы. Поскольку рассеяние света в исследуемых нами системах может происходить как на флуктуациях плотности, так и на флуктуациях анизотропии, а табуляции волнового экспонента и оптического сечения выполнены для сферических частиц, показатель преломления которых не зависит от направления, используемый нами вариант спектра мутности позволяет определять некоторые эквивалентные характеристики дисперсной системы. Изменения мутности реакционных смесей при  $\lambda = 635$  нм во времени приводятся на рис. 2. Видно, что во всех случаях мутность смеси вначале резко возрастает, затем скорость ее роста уменьшается, и по прошествии 24 час величина мутности достигает предельного значения. Кривые нарастания мутности идут симбатно кинетической кривой полимеризации ТДИ в растворе ОП, полученной методом ИК-спектроскопии по методике работы [3]. Как видно из кривой рис. 3, полимеризация ТДИ в начальный период развивается с большой скоростью, затем процесс замедляется и завершается за 24 час. Эти данные дают основание сделать вывод о том, что нарастание мутности при синтезе рассматриваемых сетчатых систем связано с уплотнением сетки полизиоцианата. Обращают на себя внимание относительно высокие значения мутности и значительные скорости ее нарастания для реакционных смесей с повышенным содержанием ТДИ.

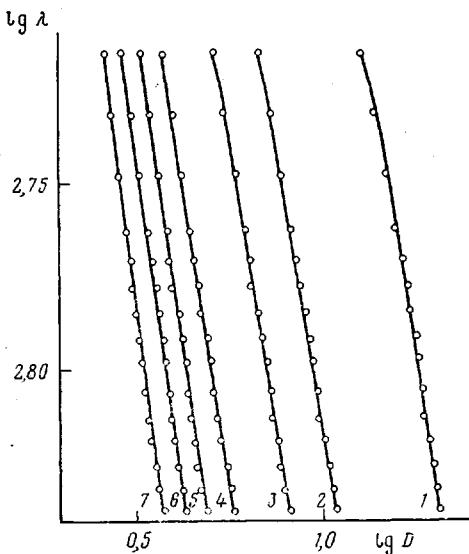


Рис. 1

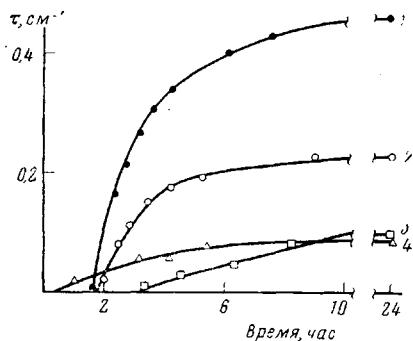


Рис. 2

Рис. 1. Изменения спектра оптической плотности ( $\lg \lambda - \lg D$ ) системы ТДИ-ОП (мольное соотношение 1:2) в зависимости от времени полимеризации ТДИ: 1 – 80, 2 – 100, 3 – 120, 4 – 160, 5 – 200, 6 – 320 мин, 7 – 24 час

Рис. 2. Зависимость мутности, измеренной при  $\lambda=635$  нм, от времени полимеризации ТДИ для системы ТДИ-ОП при мольном соотношении 1:1 (1); 1:2 (2); 1:5 (3) и для сетчатых систем на основе ТДИ-ПС (мольное соотношение 1:5 (4))

Рис. 3. Зависимость конверсии ТДИ от времени полимеризации системы ТДИ-ОП (мольное соотношение 1:5);  $T=20^\circ$ ; 0,05 мол.% тетраметилендиамина к ТДИ

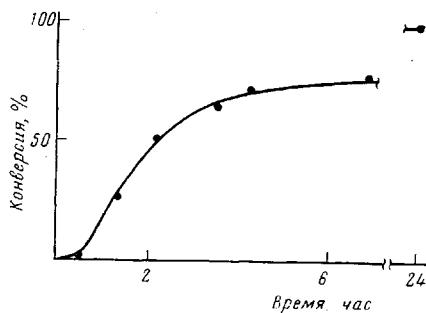


Рис. 3

Результаты определений размеров  $r$ , концентрации  $N$  и объемной доли  $V$  неоднородностей на различных стадиях реакции приведены на рис. 4. Здесь же для сравнения приводятся результаты аналогичных измерений для смеси ТДИ: пропиленсульфид. Симметричность зависимостей  $r(t)$ ,  $N(t)$  и  $V(t)$  для смесей ТДИ:ОП и ТДИ: пропиленсульфид свидетельствует о том, что изменения структуры в системах ТДИ:ОП достаточно хорошо моделируют структурные изменения, имеющие место в процессе синтеза сетчатых систем на основе дизоцианатов и алкиленсульфидов.

Следует отметить, что увеличение мутности на начальных стадиях реакции имеет место в ряде полимеризационных процессов. В работе [7] это явление наблюдали при изучении полимеризации метилметакрилата, бутилакрилата и при синтезе некоторых индивидуальных сетчатых полимеров. Авторы интерпретировали его как переход системы из состояния молекулярного раствора в состояние гетерогенной дисперсии полимерных частиц. По мнению авторов, роль дисперсионной среды в данном случае играет мономер с примесью растворенных макромолекул. В последующих стадиях реакции в результате увеличения контактов между растущими гетерогенными образованиями и полимеризацией мономера между ними происходит выравнивание показателя преломления по всему объему, которое приводит к просветлению системы\*.

\* Оптическое сечение  $R$  рассеивающих частиц при  $r < \lambda$  резко снижается при уменьшении  $\lambda$ . Вследствие этого неравномерность плотности сетки индивидуальных сетчатых полимеров, проявляющаяся в наличии неоднородностей с  $r \ll \lambda$ , не оказывается существенным образом на мутности.

Отражением этого процесса в исследуемых нами системах является снижение числа неоднородностей в интервале времени реакции 2–8 час (рис. 4, б) и уменьшение их объемной доли, наблюдаемое в системах с малым содержанием толуилендиизоцианата (рис. 4, в). Рост числа неоднородностей на самых ранних стадиях реакции нами не фиксировался из-за весьма малых эффектов мутности.

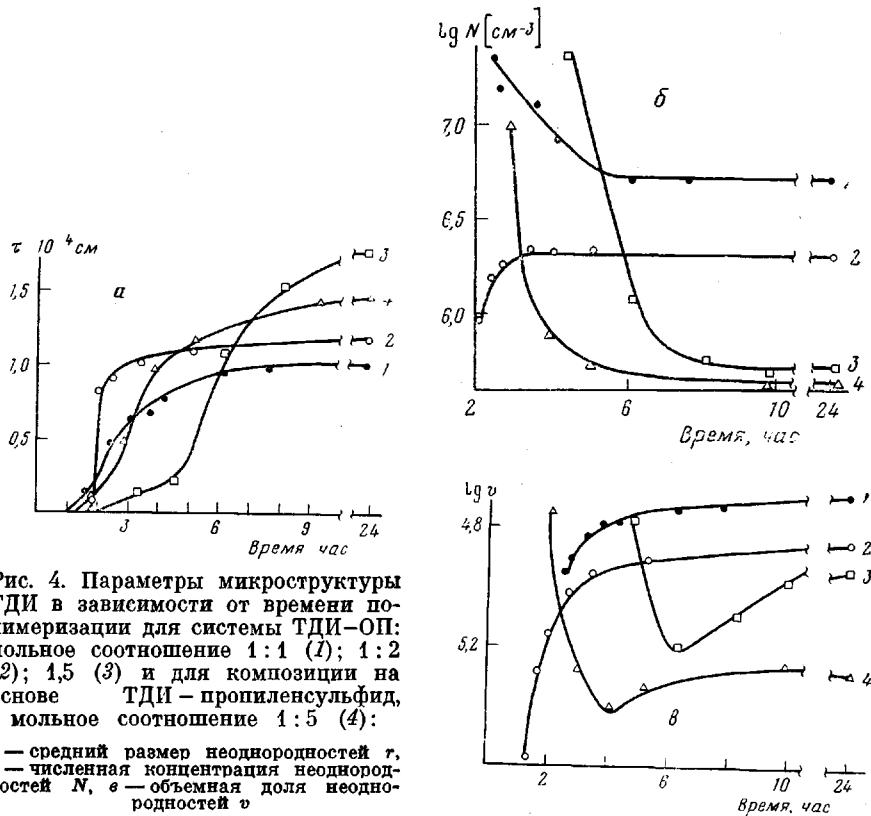


Рис. 4. Параметры микроструктуры ТДИ в зависимости от времени полимеризации для системы ТДИ–ОП: мольное соотношение 1:1 (1); 1:2 (2); 1,5 (3) и для композиции на основе ТДИ – пропиленсульфид, мольное соотношение 1:5 (4):

а — средний размер неоднородностей  $\tau$ , б — численная концентрация неоднородностей  $N$ , в — объемная доля неоднородностей  $v$

Однако в исследуемом полимеризационном процессе просветление реакционной смеси на заключительных стадиях реакции не происходит.

Метод спектра мутности фиксирует рост размера неоднородностей и увеличение их объемной доли, что и обуславливает непрерывное нарастание мутности во время реакции (рис. 2 и 4). Это означает, что наряду с процессом образования бесконечной сетки, выравнивающим показатель преломления по всему объему, имеет место фазовое разделение системы, т. е. микросинерезис.

Согласно Душеку [8], фазовое разделение в процессе трехмерной полимеризации имеет место, когда максимальная степень набухания сетки, снижающаяся по мере увеличения плотности сетки, достигает степени разбавления геля. Условие фазового разделения может быть записано в следующем виде [9]:

$$RT \left[ \ln(1-v_2) + v_2 \left( 1 + \frac{1}{x} \right) + \chi v_2^2 \right] = RT v_1 v \left( \frac{v_2}{2} - v_2^{1/2} \right), \quad (4)$$

где  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $v_2$  — объемная доля полимера в сетке;  $x$  — число сегментов полимерной цепи между узлами;  $v$  — число сшивок (узлов сетки) в единице объема «сухой» сетки;  $v_1$  — мольный объем растворителя;  $\chi$  — параметр взаимодействия полимер — растворитель.

В этом уравнении правая часть определяет изменение химического потенциала растворителя при растворении полимерных молекул из  $x$  сегментов; левая часть — изменение химического потенциала растворителя, обусловленное деформацией сетки при набухании. При  $\chi < 0,5$  растворение полимера сопровождается снижением свободной энергии, тогда как деформация сетки в результате набухания увеличивает свободную энергию. Вследствие этого существует критическое значение плотности сетки  $v$ , соответствующее определенным значениям  $\chi$  и концентрации полимера, по достижении которого начинается процесс фазового разделения.

Уравнение (4) выведено для слабо спищих сеток с гауссовым распределением расстояний между узлами и не учитывает неравномерности плотности сетки, поэтому при использовании его для описания наших систем можно рассчитывать лишь на качественное согласие с экспериментом.

Как уже было упомянуто ранее, синтез сетчатых систем на основе дизоцианатов и алкиленсульфидов протекает в две стадии, причем на первой стадии полимеризуется только дизоцианат. Вследствие этого роль растворителя на этой стадии реакции играет мономер-алкиленсульфид, а в исследованной нами модельной системе — окись пропилена. При полимеризации дизоцианата происходит увеличение средней плотности сетки, определяемой величиной  $v$ , и параметра взаимодействия  $\chi$ . Изменения последнего связаны с уменьшением конформационного набора участка цепи между узлами сетки. В соответствии с уравнением (4) увеличение  $v$  и  $\chi$  сдвигает область фазового разделения в сторону низких концентраций растворителя. При фазовом разделении растворитель выделяется в области с пониженной плотностью сетки.

Для интерпретации данных спектра мутности следует обратить внимание на эффекты разбавления, обусловливающие различную среднюю плотность изоцианатной сетки. При этом чем больше содержание дизоцианата в исходной композиции, тем более густой оказывается сетка конечного продукта. Подтверждением этого являются исследования механических свойств рассматриваемых сетчатых систем [2]: композиции с большим содержанием полидизоцианата обнаруживают свойства стекол, тогда как сетчатые системы с малым содержанием полидизоцианата являются усиленными прозрачными каучуками. В результате различий в конечных величинах плотности сетки, а стало быть, и в скоростях роста плотности, фазовое разделение в системах с большим содержанием дизоцианата должно произойти раньше, а эффекты этого разделения должны быть более сильными, чем в системах с малым содержанием дизоцианата. Именно этим объясняется большая мутность и большая скорость роста мутности в композициях с относительным содержанием ТДИ:ОП 1:1 и 1:2 по сравнению с композициями, для которых это соотношение равно 1:5.

Различия в конечных величинах радиусов неоднородностей и в скоростях их роста также связаны с различиями в  $v$  исследованных модельных систем. В соответствии с уже сказанным единичную неоднородность, по крайней мере на заключительной стадии полимеризации дизоцианата, можно рассматривать как каплю выделившейся окиси пропилена. Увеличение размера капли связано со снижением поверхностной энергии границы раздела: набухший гель — сегрегированный растворитель. Росту капли препятствует необходимость затраты энергии на деформацию сетки в окрестности капли. Поскольку величины работы деформации густо и слабо спищих сеток не одинаковы, система с малым содержанием дизоцианата имеет возможность большего снижения поверхностной энергии, чем система с высоким содержанием дизоцианата. Вследствие этого конечный радиус неоднородностей в композициях с содержанием ТДИ:ОП, равным 1:5, больше, чем в композициях с относительным соотношением компонентов 1:1 или 1:2 (рис. 4, а). С другой стороны, в композициях с малым содержанием дизоцианата сегрегация растворителя происходит

позже, чем при малом содержании этого компонента (рис. 2 и 4, а). Это связано с высокой способностью к набуханию более редкой сетки.

Таким образом, данная работа показала, что гетерогенность рассмотренных сетчатых систем связана с эффектами микрорасслаивания (микросинерезисом) в системе набухания изоцианатная сетка — незаполимеризованный алкиленсульфид, имеющими место на первой стадии синтеза — полимеризации диизоцианата. Выделение алкиленсульфида из набухшей изоцианатной сетки и его последующая полимеризация приводят к образованию областей с повышенной концентрацией линейного полимера. Размер и концентрация образующихся таким образом неоднородностей оказались зависящими от плотности изоцианатной сетки.

Поскольку плотность сетки можно регулировать вариацией условий полимеризации, возможно регулирование и степени гетерогенности рассмотренных сетчатых композиций. Учитывая, что механические и иные свойства однофазных систем зачастую существенно отличаются от свойств гетерогенных композиций того же состава, можно надеяться, что тем самым открывается возможность направленного изменения свойств сетчатых систем на основе диизоцианатов и алкиленсульфидов путем вариации не только состава, но и степени гетерогенности.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
30 VII 1979

#### Литература

1. Г. П. Белоновская, Л. С. Андрианова, Ж. Д. Чернова, Л. А. Коротнева, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 212, 615, 1973.
2. G. P. Belonovskaya, J. D. Chernova, L. A. Korotneva, L. S. Andrianova, B. A. Dolgoplosk, S. K. Zakharov, Ju. N. Sazanov, K. K. Kalnins, L. M. Kaljuznaya, M. F. Lebedeva, Europ. Polymer J., 12, 817, 1976.
3. Ж. Д. Чернова, К. К. Калниньш, Г. П. Белоновская, Высокомолек. соед., B19, 61, 1977.
4. L. H. Sperling, In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Suppl. № 1, N. Y., 1976, p. 288.
5. В. И. Кленин, М. Ю. Прозорова, Л. С. Андрианова, Ю. В. Бресткин, Г. П. Белоновская, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A19, 1138, 1977.
6. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, В. И. Лаврушин, Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем, Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1977.
7. В. П. Рошупкин, Б. В. Озерковский, Ю. Б. Калмыков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., A19, 699, 1977.
8. K. Dusek, J. Polymer Sci., C 16, 1289, 1967.
9. P. I. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5222, 1956.

## STRUCTURAL TRANSFORMATIONS DURING THE SYNTHESIS OF NETWORK POLYMER SYSTEMS FROM DIISOCYANATES AND ALKYLENE SULFIDES

Brestkin Yu. V., Andrianova L. S., Belonovskaya G. P.,  
Chernova Zh. D., Frenkel' S. Ya.

#### Summary

The structural transformations on the first stage of the synthesis of network systems from diisocyanates and alkylene sulfides have been studied using the opacity spectrum method. It has been shown that these transformations are due to the micro-syneresis resulting in the separation of some part of alkylene sulfide from the swelled polyisocyanate network. The dimensions and the volume fraction of the inhomogeneities formed by this way depend on the network density.