

УДК 541.64:539.55

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕВЫХ ПОЛЯРНЫХ ГРУПП  
НА ВЯЗКОСТЬ ОЛИГОУРЕТАНОВ**

*Будтов В. П., Романовский Г. Е.*

Изучена вязкость расплавов олигоуретанов, различающихся молекулярной массой и строением концевых групп (олигоэфиуретаны и олигодиенуретанэпоксиды) в интервале температур 10–140°. На основе представлений о свободном объеме, определяющем локальную подвижность элементов цепи олигомера, дается объяснение аномальной зависимости вязкости от молекулярной массы. Анализируется влияние строения как концевой группы, так и основной цепи на наблюдаемые закономерности.

Одной из отличительных черт олигомеров является существенное влияние концевых групп на их физико-химические свойства [1]. Наличие на концах цепи групп, способных образовывать сильные межмолекулярные связи, приводит к появлению аномальных зависимостей свойств от молекулярной массы. Особенно существенно этот эффект проявляется на кинетических свойствах олигомеров. Так, например, увеличение ММ в 2–3 раза приводит к уменьшению вязкости  $\eta$  расплавов полиоксипропиленполиолов в 10 раз и более [2, 3].

Аномальную зависимость  $\eta$  от ММ наблюдали также в работах [4, 5]. Характеристическая вязкость растворов может быть отрицательна [6, 7]. Существенное влияние концевых групп олигомеров наблюдается и при исследовании диффузионной подвижности [8, 9].

Однозначной интерпретации указанных явлений нет. Одни авторы объясняют эти эффекты на основе представлений о структурообразовании в результате возникновения флуктуационной сетки, другие – на основе представлений об изменении мелкомасштабной подвижности (локальной вязкости) в этих системах. В связи с малочисленностью экспериментальных исследований и отсутствием четких теоретических обоснований представляется интересным, во-первых, расширить изучение влияния химического строения концевых групп и основной цепи на вязкость олигомеров, во-вторых, попытаться дать количественное объяснение этим эффектам.

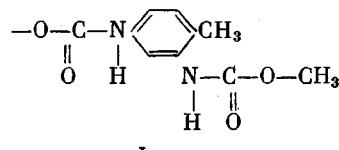
В качестве объектов исследования выбраны олигомеры, полученные на основе олигоэфира и олигодиена, с уретансодержащими концевыми группами. Такой выбор определялся не только практической значимостью объектов [10], но и тем, что в первом случае возможно образование водородных связей между концевой группой и основной цепью, а во втором – только между концевыми группами.

Олигоэфиуретаны (ОЭУ) были получены на основе полиоксипропиленгликоляй, характеристики которых приведены ниже.

Образец, №	1	2	3	4	5
<i>M</i>	535	1050	1460	1900	2730
<i>v</i>	2,03	2,11	1,92	1,90	1,70
<i>K</i>	6,46	3,40	2,23	1,70	1,06

Синтез образцов проводили по известной двухстадийной схеме [11] с использованием на первой стадии 2,4-толуилендиизоцианата, а на второй – метанола. В резуль-

тате получали олигомеры со структурой концевого фрагмента

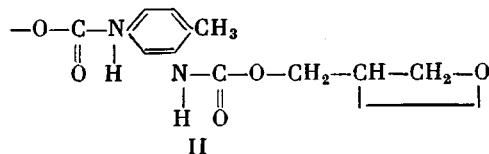


1

Олигодиенуретанэпоксиды (ОДУЭ) синтезировали из блок-сополимеров дивинила и изопрена с концевыми гидроксильными группами, которые имели следующие характеристики:

Образец, №	11	12	13	14	15	16
<i>M</i>	2680	5090	1790	2110	3650	2990
<i>v</i>	1,97	1,97	1,79	1,70	1,59	1,58
<i>K</i>	1,25	0,48	1,70	1,37	0,74	0,90

На второй стадии синтеза использовали глицидол, так что концевой фрагмент молекулы ОДУЭ имел структуру



II

Молекулярную массу исходных олигомеров  $M_n$  определяли методом эбуллиоскопии, среднечисленную функциональность – по формуле  $v = M_n \frac{1700}{K}$ , где  $K$  – содер-

жение гидроксильных групп, вес. %.

Функциональность олигоуретанов принимали равной функциональности исходных олигомеров, а молекулярную массу равной сумме масс олигодиоля и концевых фрагментов.

\*1 Вязкость измеряли на ротационном вискозиметре «Ротовиско» в широком интервале скоростей сдвига и температур. Зависимость вязкости от напряжения сдвига не наблюдали.

**Теоретические соотношения.** Обычно обсуждение результатов для систем, в которых реализуются сильные межмолекулярные взаимодействия, ведется с использованием представлений об образовании сетки и аналогичных надмолекулярных структур.

Несомненно, значительная часть необычных свойств систем объясняется именно такими образованиями. В то же время в указанных работах не рассматривается тот факт, что процесс структурообразования идет на фоне изменяющейся локальной подвижности. Здесь мы попытаемся дать объяснение наблюдаемых закономерностей для вязкости олигомерных систем с использованием представлений о влиянии специфических взаимодействий на локальную подвижность с тем, чтобы уже на этой основе в дальнейшем иметь возможность выделить эффект структурообразования.

Ранее неоднократно обсуждалось [12, 13], что вязкость полимеров можно представить в виде произведения двух сомножителей

$$\eta = \eta_{\log} \tilde{\eta}, \quad (1)$$

где  $\eta_{лок}$  — «локальная» вязкость системы, характеризующая скорость перегруппировки элементов макромолекулы;  $\eta$  — величина, определяемая межмолекулярными гидродинамическими и термодинамическими взаимодействиями. В общем случае как  $\eta_{лок}$ , так и  $\eta$  зависят от ММ и температуры (и концентрация для растворов) [13]. Здесь мы рассмотрим только изменения  $\eta_{лок}$  при изменении интересующих нас параметров. Величина  $\eta_{лок}$  в общем случае определяется наличием локальных взаимодействий в системе: вандерваальсовых и специфических, например водородных связей. Влияние подобных взаимодействий на подвижность элементов

системы удобно описывать в терминах теории свободного объема. Однако необходимо при этом помнить, что полученные соотношения описывают только основную закономерность и их необходимо корректировать с учетом наличия специфических групп, а также неадекватности этой теории [14].

Рассмотрим макромолекулу со степенью полимеризации  $Z^*$ , содержащую  $v$  специфических групп. Свободный объем, приходящийся на повторяющуюся группу, обозначим через  $v_0$ ; на концевую группу, способную образовывать водородные связи, —  $v_H$ ; на концевую группу, не образующую водородной связи, —  $v_K$ . Тогда свободный объем макромолекулы равен

$$Zv_f = v_0(Z-v) + v[\rho v_H + (1-\rho)v_K],$$

где  $v_f$  — средний свободный объем на одно звено;  $\rho$  — вероятность образования водородной связи, определяемая структурой концевой группы, температурой (и концентрацией растворителя). Отсюда  $v_f = v_0 + v/Z[\Delta v_K - \rho\Delta v_H]$ , где  $\Delta v_K = v_K - v_0$ ;  $\Delta v_H = v_H - v_0$ . При этом  $\Delta v_K, \Delta v_H > 0$ . Таким образом, при  $\rho=0$  (нет условий для образования водородных связей) свободный объем в системе увеличивается с ростом  $v$ , т. е. при ветвлении макромолекулы. С увеличением  $\rho$ , напротив, свободный объем уменьшается.

Аналогичным образом проводится учет параметров, характеризующих так называемый критический объем дырки  $v^*$  [15]. Локальная вязкость прямо пропорциональна отношению  $v^*/v_f$ , т. е. величине

$$\frac{v^*}{v_f} = \frac{v_0^*}{v_0} \left[ 1 + \frac{v}{Z} (\rho\beta - b) \right], \quad (2)$$

где

$$b = \frac{\Delta v_K}{v_0} - \frac{\Delta v_K^*}{v_0^*}; \quad \beta = \frac{\Delta v_H}{\Delta v_0} - \frac{\Delta v_H^*}{v_0^*}$$

(величины со знаком \* обозначают «критический объем дырки» для соответствующих элементов цепи). Поскольку величины  $v^*$  пропорциональны геометрическим размерам групп, отличающимся незначительно, вторыми слагаемыми в выражениях для  $b$  и  $\beta$  можно пренебречь, и тогда  $b, \beta > 0$ .

Исследование спин-решеточной релаксации растворов и расплавов полиоксипропиленполиолов ( $v=1-5$ ) [16] показывает, что в соотношение (2) необходимо добавить слагаемое, не зависящее от  $v$ , но обратно пропорциональное  $Z$ . Тогда окончательно получаем

$$\ln \eta_{лок} \cong A + \frac{B}{Z} + \frac{v}{Z} (\rho\beta - b)$$

Можно показать, что энергия активации «локальной» вязкости в таких системах (температура стеклования далека от температуры эксперимента) равна

$$H = R \frac{d \ln \eta_{лок}}{d(1/T)} = H_\infty + \frac{v}{Z} \beta \rho U_H + \frac{T^2 R}{Z} \frac{dB}{dT},$$

где  $H_\infty$  — кажущаяся энергия активации расплава полимера при отсутствии специфических групп на концах цепи [3, 13];  $U_H$  — энергия активации водородной связи.

Будем считать, что вариация тех или иных локальных взаимодействий в системе (изменение структуры концевых групп) влияет только на мелкомасштабную подвижность. Для того чтобы избежать влияния ММ на величину  $\tilde{\eta}$  в выражении (1), рассмотрим отношение вязкости олигоуре-

\* Правильнее считать, что  $Z$  — это число эффективных групп в цепи, которые могут выступить самостоятельно при анализе мелкомасштабного движения.

Рис. 1. Температурная зависимость вязкости образцов полипропиленгликолей 1–5 (1–5) и ОЭУ на их основе (1'–5')

Рис. 2. Температурная зависимость вязкости образцов 11–16 (11–16) и ОДУЭ на их основе (11'–16')

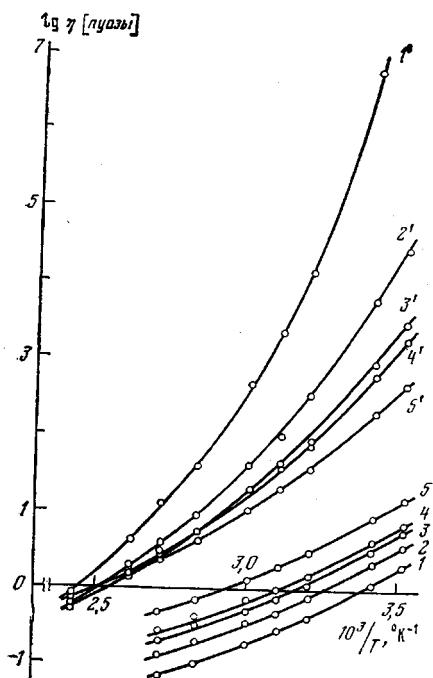


Рис. 1

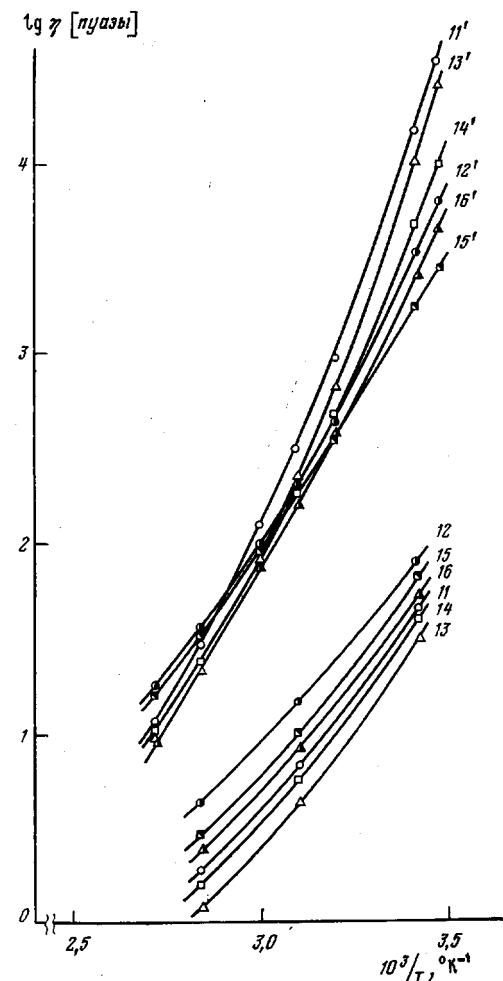


Рис. 2

тана  $\eta_2$  к вязкости исходного олигомера  $\eta_1$  с той же  $Z$ . Тогда

$$\ln \frac{\eta_2}{\eta_1} = \Delta A + \frac{\Delta B}{Z} + \frac{v}{Z} (\Delta \rho \beta - \Delta b), \quad (3)$$

где  $\Delta A$ ,  $\Delta B$ ,  $\Delta \rho$  и  $\Delta b$  – изменение соответствующих величин при переходе от исходного олигомера к олигоуретану.

В более общем случае при изменении химического строения концевой группы может изменяться и размер кинетического сегмента, если имеет место взаимодействие между концевой группой и основной цепью. При этом число независимых сегментов цепи изменится на  $m$  элементов, т. е.  $Z_2 = Z_1 + m$ . Тогда отношение вязкостей будет равно

$$\ln \frac{\eta_2}{\eta_1} = \Delta A + \frac{\Delta B}{Z} + \frac{v}{Z} (\Delta \rho \beta - \Delta b) - \frac{m}{Z^2} [B_2 + v(\rho_2 \beta - b_2)] \quad (4)$$

В соотношениях (3) и (4)  $\Delta b$  характеризует различие концевых групп в рассматриваемых олигомераналогах, когда водородные связи не реализуются,  $\Delta \rho$  – различие в вероятности образования водородных связей в рассматриваемых системах.

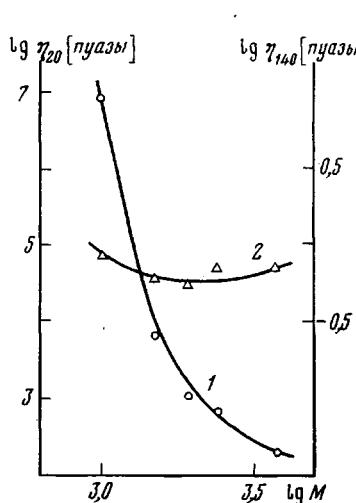


Рис. 3. Зависимость вязкости ОЭУ от молекулярной массы при 20° (1) и 140° (2)

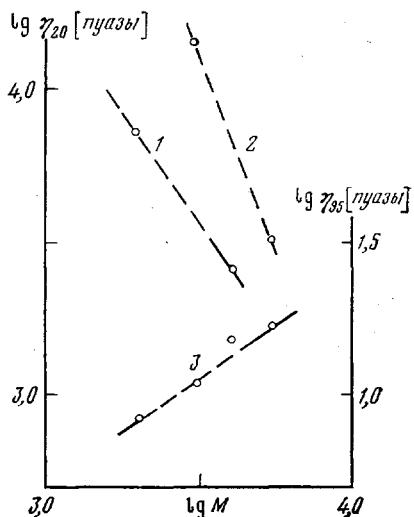


Рис. 4. Зависимость вязкости ОДУЭ от молекулярной массы

1 — образцы 11' и 12' ( $v=1,97$ ) при 20°;  
2 — образцы 15' и 16' ( $v=1,58$ ) при 20°;  
3 — образцы 11', 12', 15' и 16' при 95°

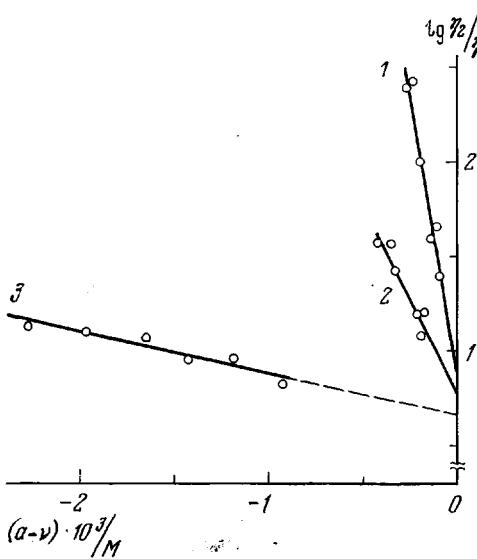


Рис. 5. Обобщенные зависимости вязкости ОДУЭ от молекулярной массы и функциональности при 20° (1), 50° (2) и 80° (3). Прямые соответствуют уравнениям (5а—в);  $a = \Delta B / (\Delta b - \Delta \rho \beta)$  (см. уравнение (3))

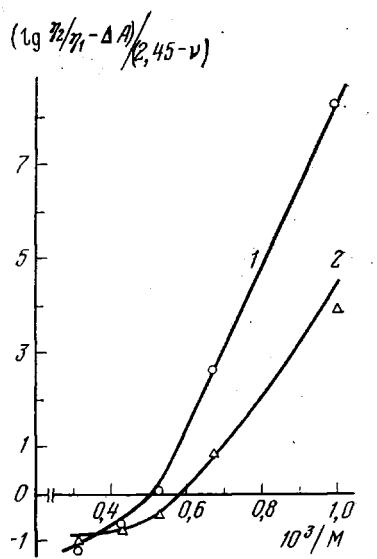


Рис. 6. Обобщенные зависимости вязкости ОЭУ от молекулярной массы и функциональности при 20° (1) и 50° (2). Кривые соответствуют уравнениям (6а, б)

**Сопоставление с экспериментом.** На рис. 1, 2 приведены температурные зависимости вязкости ОЭУ, ОДУЭ и исходных олигомеров с гидроксильными концевыми группами. Следует отметить отчетливо выраженное увеличение вязкости ОЭУ при уменьшении их ММ (рис. 3) \*. Это объ-

\* Наблюдаемая здесь зависимость вязкости от ММ может быть несколько искажена изменением функциональности, сопровождающим вариацию ММ. Поэтому для оценки зависимости вязкости от ММ необходимо также учитывать и вариацию функциональности.

ясняется усилением межмолекулярного взаимодействия вследствие возрастания концентрации концевых групп. У ОДУЭ этот эффект несколько завуалирован влиянием вариации функциональности (рис. 4). Инверсия зависимости вязкости от ММ является дополнительным свидетельством определяющей роли водородных связей в этих системах.

При повышении температуры наблюдается тенденция к изменению знака зависимости вязкости олигоуретанов от ММ (рис. 1–4) вследствие уменьшения межмолекулярных взаимодействий в системах.

В образцах ОДУЭ невозможно образование водородных связей между концевой группой и олигомерной цепью. В связи с этим экспериментальные данные были обработаны в соответствии с уравнением (3) и получены следующие результаты (рис. 5):

$$\lg \left( \eta_2 / \eta_1 \right) = 0,87 - 7050/M + 5870v/M, \quad T=20^\circ \quad (5a)$$

$$\lg \left( \eta_2 / \eta_1 \right) = 0,78 - 1690/M + 1960v/M, \quad T=50^\circ \quad (5b)$$

$$\lg \left( \eta_2 / \eta_1 \right) = 0,68 + 660/M + 210v/M, \quad T=80^\circ \quad (5c)$$

Эти соотношения дают надежную зависимость вязкости олигоуретанов от молекулярной массы и функциональности. Действительно, уменьшение коэффициента при  $v/M$  с повышением температуры отражает уменьшение числа водородных связей при нагревании образца. Интересно отметить практическое постоянство первого слагаемого.

Как отмечалось выше, в ОЭУ велика вероятность образования водородных связей между концевыми фрагментами и атомами кислорода, входящими в олигомерную цепь. В связи с этим можно ожидать, что изменится и число кинетических сегментов цепи  $Z$ . Поэтому обработка данных по вязкости ОЭУ была проведена в соответствии с уравнением (4); получены следующие соотношения:

$$\lg \frac{\eta_2}{\eta_1} = 2,1 + \frac{10^3}{M} [8,8v - 20,7] + \frac{10^6}{M^2} [30,7 - 12,1v], \quad T=20^\circ \quad (6a)$$

$$\lg \frac{\eta_2}{\eta_1} = 1,7 + \frac{10^3}{M} [6,3v - 14,9] + \frac{10^6}{M^2} [19,1 - 7,6v], \quad T=50^\circ \quad (6b)$$

Второе слагаемое в этом соотношении также качественно правильно отражает зависимость вязкости от функциональности. Третье слагаемое определяет зависимость вязкости от ММ и функциональности для полигоксипропиленгликолов.

Графическое сопоставление теории с экспериментом по ОЭУ представлено на рис. 6.

Показательно, что обработка данных по вязкости ОЭУ в соответствии с уравнением (3) дает качественно неверную зависимость вязкости от функциональности, что свидетельствует о неадекватности физической модели (3) для ОЭУ. Более того, как показывает анализ выражений (6a) и (6b) при  $v \sim 2$ , именно квадратичный член относительно  $1/M$ , учитывающий взаимодействие концевой группы с олигомерной цепью, обеспечивает наблюдаемую экспериментально зависимость вязкости ОЭУ от ММ. Понятно, взаимодействие концевых фрагментов структуры (I) только между собой недостаточно для получения инверсной зависимости вязкости от ММ. Концевые фрагменты структуры (II) отличаются присутствием еще одного акцептора протона — атома кислорода эпоксидной группы. Это существенно усиливает межмолекулярное взаимодействие и приводит к инверсной зависимости вязкости ОДУЭ от ММ. Известно, что вязкость и энергия активации вязкого течения олигодиенов с концевыми фрагментами вида (I) и (II) сильно различаются [17]. В то же время для олигоэфиров такое различие отсутствует, так как там имеется много атомов кислорода в основной цепи, на фоне которых наличие или отсутствие

концевых эпоксидных групп не играет никакой роли. Следовательно, существует принципиальное различие общей картины межмолекулярных взаимодействий и свойств олигомеров в случаях, когда имеют место специфические взаимодействия только между концевыми группами и когда в них могут участвовать также звенья олигомерной цепи.

Таким образом, в работе показано, как с помощью соотношений (3) и (4) можно описать имеющийся экспериментальный материал по зависимости вязкости олигомеров от молекулярной массы и функциональности. При этом продемонстрировано влияние химического строения концевого фрагмента и основной цепи на величину вязкости этих материалов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
11 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева. В кн. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 252.
2. В. Н. Кузнецов, Л. В. Лесневская, В. А. Петрова, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., A11, 213, 1969.
3. В. П. Будтов, О. Л. Вагин, Я. Х. Бешев, Высокомолек. соед., B17, 477, 1975.
4. В. Д. Шумской, С. А. Зубко, Н. И. Лицов, Л. В. Хайленко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A14, 1409, 1972.
5. В. В. Магдинец, В кн. Успехи химии полиуретанов, «Наукова думка», 1972, стр. 67.
6. C. Sardon, P. Rempp, J. Polymer Sci., 24, 127, 1958.
7. В. Б. Будтов, В. В. Арефьева, Высокомолек. соед., A18, 1353, 1976.
8. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, Б. П. Николаев, Вестник ЛГУ, 1972, № 16, стр. 61.
9. Б. И. Голиков, А. Е. Чалых. Диффузионные явления в полимерах, ч. 1, материалы конференции, Рига, 1977, стр. 114.
10. Л. С. Кофман, Г. Н. Петров, А. Е. Калаус, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 676, 1974.
11. П. Райт, А. Камминг, Полиуретановые эластомеры, под ред. Н. П. Апухтиной, «Химия», 1973, стр. 18.
12. G. C. Berry, T. G. Fox, Advances Polymer Sci., 5, 261, 1968; T. G. Fox, V. R. Allen, J. Chem. Phys., 41, 344, 1964.
13. В. П. Будтов, В сб. Реология. Полимеры и нефть, под ред. С. Б. Кутателидзе и Г. В. Виноградова, Ин-т теплофизики СО АН СССР, Новосибирск, 1977, стр. 5; Высокомолек. соед., A12, 1355, 1970.
14. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., B17, 339, 1975.
15. M. H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164, 1970; 52, 3038, 1970.
16. В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., A14, 2486, 1972.
17. Г. К. Романовский, Л. Я. Рапопорт, Г. Н. Петров, Н. Г. Павлов, И. М. Сапожников, Высокомолек. соед., A14, 2241, 1972.

#### INFLUENCE OF END POLAR GROUPS ONTO OLIGOURETHANE VISCOSITY

Budtov V. P., Romanovskii G. K.

#### Summary

Within temperature interval 10–140° the viscosity of oligourethane melts which differ one from other with molecular mass and end groups structure has been studied. Based on the free volume conception that determines a local mobility of oligomer chain units, the anomalous dependence of viscosity on the molecular mass was explained. The effects of structure of the end group as well as of the main chain onto observed relationships were analysed.