

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ
СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ**

***Шейнина Л. С., Липатова Т. Э., Владимирова Л. Ю.,
Венгеровская Ш. Г.***

Проведено исследование образования сетчатых полиуретанов на основе простых олигогликолей, триметилолпропана и ароматических дизоцианатов в присутствии аэросила. Показано, что природа полизэфира не изменяет характер влияния наполнителя на структурообразование в отверждающейся системе. В зависимости от того, какой дизоцианат входит в состав реакционной смеси, введение наполнителя либо препятствует формированию геля (в случае дифенилметан-4,4'-дизоцианата), либо создает более благоприятные условия для гелеобразования, чем в ненаполненной системе (для толуилен-2,4-дизоцианата). Данные исследования кинетики и динамической вязкости в ходе процесса сшивания находятся в хорошем согласии с результатами изучения отверждений образцов методом объемного набухания.

Наполнение полимеров минеральными веществами является одним из путей не только удешевления полимерных материалов, но и улучшения их качества, причем для спицых полимеров введение наполнителей возможно только при синтезе. Формирование сетчатых структур является сложным процессом не только в отношении химических реакций, приводящих к образованию пространственной структуры, но и сопутствующих им физических явлений (структурообразование, переход системы из жидкого состояния в твердое). Введение наполнителя в такие системы может явиться способом активного вмешательства как в одни, так и в другие процессы. Каково же оно будет, без достаточного экспериментального материала (при отсутствии сформулированных теоретических представлений) не удается предсказать, так как оно является следствием целого ряда факторов: механизмов химических реакций, свойств поверхности наполнителя, процессов структурообразования, взаимодействия реагенты — наполнитель, полимер — наполнитель и т. д. В частности, нами было показано, что при форполимерном методе синтеза сетчатых полиуретанов введение аэросила существенным образом влияет на начало структурных преобразований системы в ходе отверждения и на структуру готового полимера [1, 2]. В настоящей работе была поставлена задача установить, каким образом присутствие наполнителя с высокоразвитой поверхностью влияет на формирование сетчатых полимеров при изменении состава реакционной смеси.

С этой целью провели исследование систем на основе полиоксигидропренгликоля (ПОГ) и полиокситетраметиленгликоля (ПТМГ) со среднечисленной молекулярной массой 1000, толуилен-2,4- (ТДИ) или дифенилметан-4,4'-дизоцианатов (МДИ) и триметилолпропана (ТМП), отверждение которых происходит в массе в присутствии аэросила марки А-380 с одновременным введением обоих гидроксилсодержащих компонентов (би- и трифункционального) и дизоцианата. Все реагенты готовили по описанным ранее методикам [3]. Наполнитель высушивали в смеси с соответствующим полизэфиром.

Термокинетику образования спицых полиуретанов исследовали методом калориметрии на приборе ДАК-1-1. Запись проводили в режиме непосредственной ре-

гистрации. Степень завершенности процесса по NCO-группам в начале и конце записи реакции тепловыделения определяли химическим титрованием [4], используя для конечного титрования способность сеччатого полимера к равновесному набуханию.

Изменения динамической вязкости в ходе отверждения измеряли на приборе «Rheotest-2» (узел конус — плоскость) с отбором проб по методике, описанной в работе [2]. Для построения зависимостей использовали значения вязкости, полученные при одной и той же скорости сдвига (~1000 об/мин).

Набухание проводили в дилатометрах типа Жарчинского [5] при 28° до равновесного состояния. Измеряемым параметром являлся объем поглощенного образцом растворителя. Степень равновесного набухания поэтому определяли по формуле $Q = \frac{V_{\text{растворителя}}}{V_{\text{полимера}}}$ [6], знаменатель которой ввели множитель $(1-\varphi)$, где φ — объемная доля наполнителя в полимере, используемая для учета ненабухающей фазы (наполнителя).

Определение светорассеяния микронеоднородностями, формирующими в реакционной среде при сплавании трифункциональным агентом, проведено на приборе ФПС-3М, а расчет их размеров осуществлен по методу, предложенному Галлахером и Баттельхаймом [7].

Микроструктуру полимеров изучали с помощью электронного микроскопа УЭВМ-100В методом углеродных реплик поверхности отшлифованных образцов. Образцы взяты из объема полимерного блока.

По данным исследования термокинетики нами были рассчитаны значения наблюдаемых констант скоростей по уравнению второго порядка (таблица). Однако обработка по этому уравнению возможна лишь до определенных степеней завершенности реакции, не превышающих 90 %. В системах, отверждающихся с использованием МДИ (система I), на анаморфозах кинетических кривых наблюдается один излом с перегибом зависимостей в сторону видимого увеличения скорости процесса, что входит в противоречие со временами отверждения. При построении анаморфоз в

Значения констант скоростей для реакций отверждения разных полиуретановых систем в присутствии аэросила при 80°

Система	Степень наполнения, %	$K_H \cdot 10^4, 1000 \text{ г/с-экв-мин}$	
		на первом участке	на втором участке
ППГ-1000 + ТДИ	0	12,0 [8]	10,0
	5	13,0 [8]	9,5
ППГ-1000 + ТДИ, ТМП (II)	0	14,5	9,5
	5	13,5	8,8
ППГ-1000 + МДИ, ТМП (I)	0	19,0	—
	3	20,0	—
ПТМГ-1000 + ТДИ, ТМП (II)	0	90,0	10,0
	3	87,0	8,5

случае отверждения систем на основе ТДИ (система II) мы наблюдали на них два излома. В таблице приведены некоторые экспериментальные значения констант скоростей, найденные из этих зависимостей для реакций, проведенных при 80°. В первой колонке представлены значения наблюдаемых констант на участке до первого излома, во второй — до второго. Как видно из этих результатов, введение наполнителя не приводит к изменению скорости процесса. При исследовании температурной зависимости констант скоростей отверждения мы получили линейные зависимости Аррениуса, что позволило рассчитать энергию активации в этих системах. Как для ненаполненных, так и для наполненных систем I и II на обоих участках анаморфоз эта величина составляла 10 ккал/моль. Отдавая себе отчет в том, что определяемые нами значения констант скоростей являются величинами сложными, мы считаем неизменность энергий активации и значений наблюдаемых констант достаточным основанием для предположения о том, что на химизм процесса аэросил практически не оказывает влияния. В таблице для сравнения приведены константы скоро-

стей для более простой системы — процесса формирования линейных полиуретанов.

Что касается интерпретации изломов на аноморфозах, то имеется несколько точек зрения. В системах II, где мы наблюдали два излома, первый из них может быть связан как с разной реакционной способностью NCO-групп в ТДИ и в его уретанпроизводном [9], так и с существованием неоднородности форм ассоциации гидроксилсодержащих компонентов реакционной смеси, что, в частности, для ППГ было нами ранее показано [10]. Следует отметить, что на положение этого излома введение наполнителя практически не оказывает влияния. Первый излом для системы I

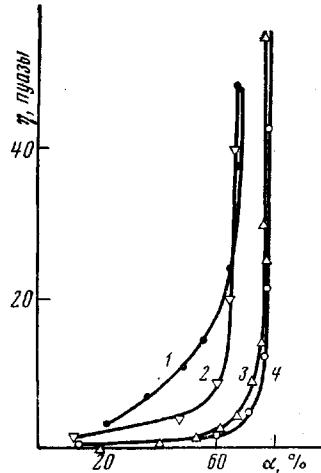


Рис. 1

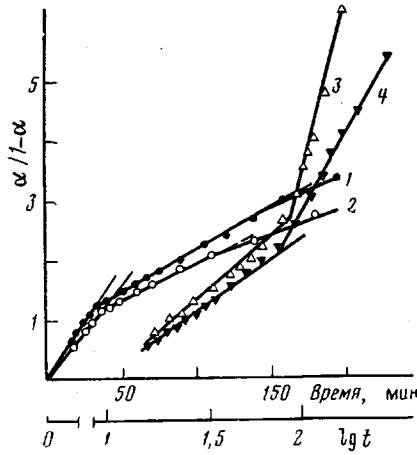


Рис. 2

Рис. 1. Кривые изменения вязкости в ходе процесса отверждения систем на основе ППГ+ТДИ +ТМП (1, 3) и ППГ+МДИ+ТМП (2, 4). Содержание аэросила 9 (1), 0 (2, 3) и 5% (4)

Рис. 2. Аноморфозы кинетических кривых в обычных (1, 2) и полулогарифмических координатах (3, 4) процесса отверждения системы ППГ+ТДИ+ТМП (1, 3) в присутствии 5% аэросила (2, 4)

и второй для системы II, видимо, связаны уже со структурными изменениями реакционной смеси, которые сопутствуют гелеобразованию.

Принимая во внимание последнее предположение, мы провели исследование изменения вязкости при отверждении. Результаты некоторых из них представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что вязкость систем заметно зависит от введения наполнителя. Присутствие возрастающих количеств аэросила в системе II (кривые 1, 3) вызывает увеличение вязкости и приводит к ее резкому возрастанию на более ранних стадиях процесса. Такой характер влияния аэросила наблюдается во всех случаях, когда используется ТДИ [2]. Для системы I присутствие наполнителя вызывает не только уменьшение вязкости реакционной смеси при невысоких степенях завершенности реакции, но и запаздывание процесса структурообразования (рис. 1, кривые 2, 4). Параллельно с измерением вязкости проводили растворение этих проб в толуоле; в области резкого возрастания вязкости реакционной массы часть ее лишь набухала и не поддавалась растворению. Хотя наблюдения носят качественный характер, они могут быть привлечены для иллюстрации того, что мы наблюдаем не просто структурирование, а начало гелеобразования.

Возникает вопрос, имеется ли определенная зависимость степеней завершенности реакции, при которых наблюдается излом, связанный со структурообразованием, и происходит быстрый рост вязкости в разных по составу системах, от количества вводимого аэросила. Следует заметить, что

не во всех системах по анаморфозам кинетических кривых с достаточной степенью достоверности можно определить эти значения глубины протекания реакции (рис. 2, кривые 1, 2). В таком случае можно прибегнуть к построению анаморфоз в полулогарифмических координатах. При подобном графическом решении четко проявляется излом, что видно из рис. 2 (кривые 3, 4). В тех же системах, где величина α легко находится из обычной зависимости $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ от времени t , путем такого построения осуществляется контроль точности проведенного определения. Найденные таким образом значения α позволили построить зависимости, представленные

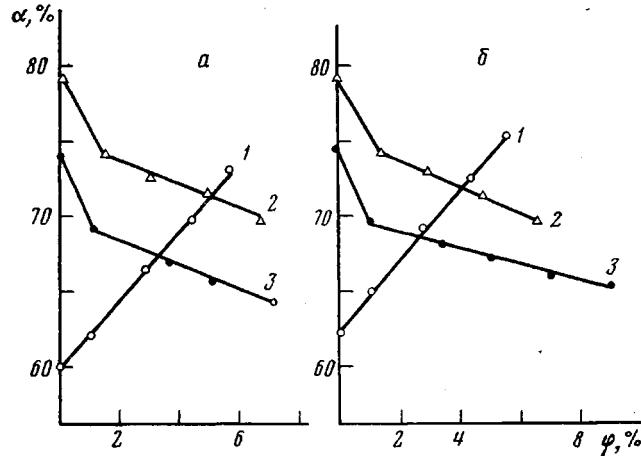


Рис. 3. Зависимость степени завершенности реакции, соответствующей началу структурообразования в системе, от степени наполнения аэросилом по данным кинетики (а) и по данным измерения вязкости (б) для систем ППГ+МДИ+ТМП (1), ПТМГ+ТДИ+ТМП (2) и ППГ+ТДИ+ТМП (3)

ные на рис. 3. Из этого рисунка видно, что результаты, полученные различными методами, находятся в хорошем согласии. Для систем II эти зависимости представляют собой кривые с изломом при 1%-ном наполнении и с тенденцией уменьшения α при возрастании φ , а для системы I они носят прямо пропорциональный характер. При сравнении этих зависимостей создается впечатление, что в первом случае имеются причины, приводящие к облегчению структурообразования, а во втором — затрудняющие его.

Чтобы найти объяснение такому разному поведению аэросила в системах I и II, мы попробовали провести более подробно структурное исследование отверждения ненаполненных систем I и II и оценить морфологический характер структур готовых полимеров. На рис. 4 представлены результаты исследования методом светорассеяния. Как видно из представленных зависимостей, размер микрообразований, создающих светорассеяние, в системе I в несколько раз больше, чем в системе II. Авторы метода [7] считают часть кривой с максимумом собственно областью гелобразования. Положение этой области на данных зависимостях является еще одним подтверждением возможности определения начала структурообразования в системе по данным кинетического исследования. Как мы видим в случае системы I, на кривой изменения размеров микрогетерогенностей после максимума наблюдается уменьшение размеров почти на 100 Å, по-видимому, вследствие такого процесса сжатия происходит существенная усадка полимера при окончательном отверждении, чего не наблюдалось при отверждении систем II. Готовые полимеры имеют структуру, представленную на микрофотографиях рис. 5. Из них видно, что полимер

на основе ТДИ достаточно однороден, а на основе МДИ образуется двухфазный полимер. Последнее, по-видимому, является следствием плохой совместимости геля и золя в реакционной смеси. Усадка полимера потому и происходит, что наблюдается явление, аналогичное предполагаемому в случае растворения полимера в плохом растворителе, когда взаимодействие между звеньями в цепи свернутой макромолекулы больше, чем с молекулами растворителя и клубок стремится сжаться. Привлекая к нашим рассуждениям еще такой факт, как малая адгезия отверженного на основе системы I полимера, можно высказать предположение, что для него наиболее выгодна структура, при которой полярные группы ориентируются внутрь объема, а не на поверхность. В цикле работ [11–13] способность

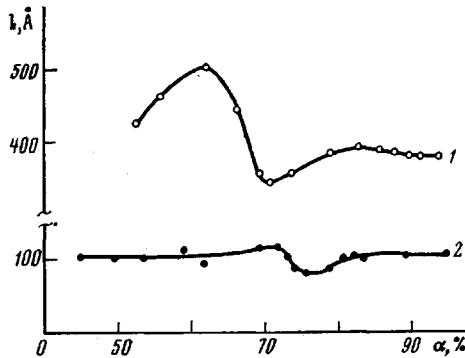
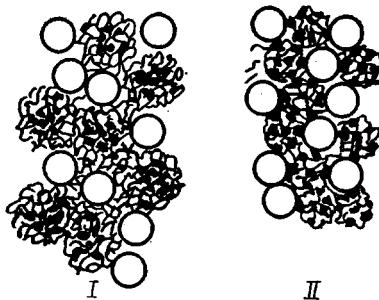


Рис. 4. Зависимость размеров микронеоднородностей l , возникающих в процессе спшивания, от степени завершенности реакции в системах ППГ+МДИ+ТМП (1) и ППГ+2,4-ТДИ+ТМП (2)

к фазовому разделению или же к полной аморфизации полиуретанов определяется преимущественно симметрией диизоцианатных жестких сегментов: в системах на основе МДИ и 2,6-ТДИ наблюдается самоассоциация жестких фрагментов и образование из них доменов, в то время как в системах на основе 2,4-ТДИ происходит смешение гибких и жестких участков цепи, т. е. их распределение носит статистический характер и фиксируется образующимися между ними водородными связями.

На основании изложенного взаимодействие аэросила с реакционной средой в системах I и II может быть схематически представлено следующим образом:



(светлые кружки — частицы наполнителя, прямые темные штрихи — жесткие фрагменты макромолекул (носители NH-связей), волнистые линии — гибкие сегменты цепей).

В случае реакционных смесей типа II при отверждении в присутствии аэросила возникающие микрогетерогенности за счет азота уретановой группы способны к образованию связей, подобных водородным [14] с силанольными и силоксановыми группами поверхности наполнителя. Возникают условия для создания еще одной сетки, состоящей из частиц наполнителя, связанных друг с другом через прослойки полимера. Такая сетка является как бы матрицей для образования геля в полиуретановой системе, что и приводит к смещению начала процесса структурообразования на

макроуровне к меньшим значениям степеней завершенности реакции. О том, что введение наполнителя в систему связано с каким-то дополнительным процессом, свидетельствует излом на зависимости α от φ . В случае системы I взаимодействие такого типа при достаточно высокой подвижности реакционной массы не может реализоваться из-за малой концентрации полярных групп на поверхности микрогелевых образований, и частицы наполнителя в полимере существуют преимущественно сами по себе, не образуя структуры ни друг с другом через полимер (здесь может быть неблагоприятным и такой фактор, как соотношение размеров больших полимерных частиц и значительно более мелких наполнителя [14]), ни просто с полимером. Поэтому, находясь в реакционной среде, они явля-

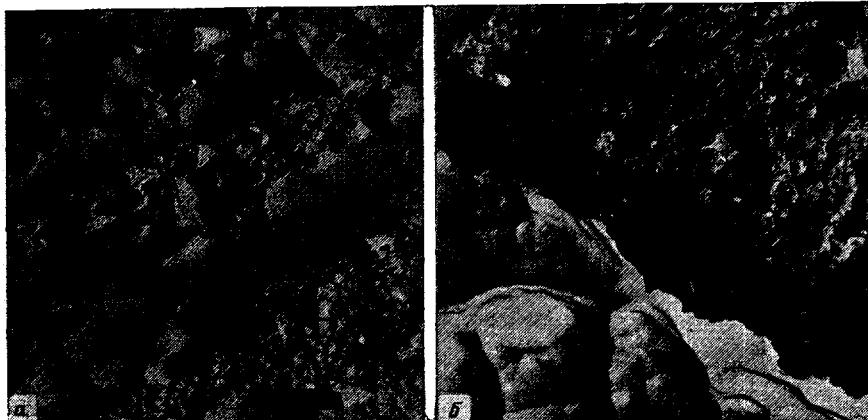


Рис. 5. Электронные микрофотографии полиуретанов на основе ТДИ (а) и МДИ (б)

ются лишь механическими препятствиями для встречи стремящихся к взаимодействию частиц и молекул. При этом зависимость α от количества наполнителя имеет линейный характер.

Каким же образом реализуются эти взаимодействия в структуре готового полимера? Для ответа на этот вопрос нами проведено исследование набухания разнонаполненных систем I и II в толуоле и диэтиловом эфире диэтиленгликоля. Полученные зависимости равновесного набухания от степени наполнения представлены на рис. 6. Как видно, в обоих растворителях при наполнении до 6% эти зависимости для систем I и II имеют один и тот же характер и отличаются лишь количественно. В случае диэтилового эфира диэтиленгликоля наблюдаются существенные отличия при высоких степенях наполнения. Выбранная нами пара растворителей отличается друг от друга возможностью участвовать в разрушении водородных связей в системе. Так, например, при фактически равных степенях равновесного набухания ненаполненного образца в разных растворителях (рис. 6) объем набухшего полимера в диэтиловом эфире диэтиленгликоля визуально намного больше, чем в толуоле. В обоих растворителях проведено определение вымываемых примесей. Для полиуретанов на основе системы I эта величина составляет 1–2% и практически не зависит от степени наполнения. Для полимеров на основе системы II степень вымывания не превышает 5% и для обоих растворителей уменьшается до 1% при максимальном наполнении.

При сравнении набухания наполненных аэросилом полиуретанов обращает на себя внимание следующий факт. В системе I уменьшение набухания в присутствии наполнителя в обоих растворителях не превышает 15% по отношению к объему полимера, а для системы II – оно порядка 40–50%. Однако изменение способности к набуханию по мере введения

наполнителя в разных растворителях различно для обоих видов полимеров. Для системы II данные по набуханию не противоречат приведенному выше объяснению результатов, полученных при изучении процесса образования полимера. Толуол (как неактивный растворитель) не способен разрушать водородные связи, благодаря которым возможно формирование единой сетчатой структуры полимер — наполнитель, и зависимость $Q = f(\varphi)$ носит характер аналогичный $\alpha = f(\varphi)$. В случае использования для набухания диэтилового эфира диэтиленгликоля при наполнении до 6% уменьшение набухания по сравнению с ненаполненной системой очень невелико, однако при 9%-ном наполнении происходит резкое понижение

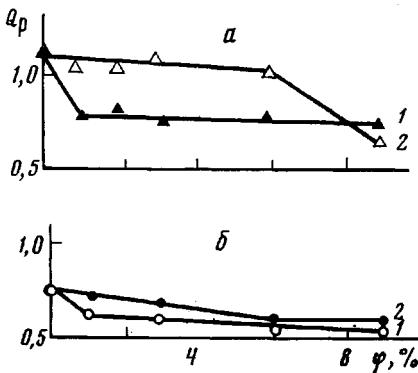


Рис. 6. Зависимость степени равновесного набухания полиуретанов от количества наполнителя в системах ПИГ+ТДИ+ +ТМП (а) и ПИГ+МДИ+ +ТМП (б) в толуоле (1) и в диэтиловом эфире диэтиленгликоля (2)

способности к набуханию и в этом растворителе. По-видимому, введение аэросила в систему II приводит не только к формированию структурного каркаса из частиц наполнителя, но и к изменению плотности упаковки структурных элементов самого полимера [15], что с особой наглядностью реализуется в области более высоких наполнений (при введении 9% наполнителя с такой развитой поверхностью, как аэросил А-380, роль поверхностных слоев полимера возрастает и во многом определяет структуру полимера). В случае полиуретана I введение наполнителя также проявляется в ограничении набухания, однако разница в действии разных растворителей выражена менее заметно. По-видимому, и в этой системе возможно формирование структур наполнитель — полимер, однако указанные возможности реализуются с меньшей интенсивностью и в области структурного гелеобразования, т. е. на более поздних стадиях процесса, что и приводит к менее значительным изменениям структуры полимера.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила в редакцию
12 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, В. Ф. Бабич, Л. С. Шейнина, Ш. Г. Венгеровская, Н. И. Коржук, Высокомолек. соед., A20, 2051, 1978.
2. Л. С. Шейнина, Т. Э. Липатова, Ш. Г. Венгеровская, сб. Физико-химические свойства и структура полимеров, «Наукова думка», 1977, стр. 62.
3. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Высокомолек. соед., A12, 1555, 1970.
4. H. E. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.
5. A. Zarczynski, Polimery, 13, 156, 1968.
6. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1968, стр. 319.
7. L. Gallacher, J. A. Battelcheim, J. Polymer Sci., 58, 697, 1962.
8. Т. Э. Липатова, Л. С. Шейнина, Высокомолек. соед., B18, 44, 1976.
9. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурик, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A15, 2558, 1973.
10. Л. С. Шейнина, Т. Э. Липатова, Т. И. Новикова, Ш. Г. Венгеровская, Сб. Синтез и физикохимия полимеров, «Наукова думка», 1978, вып. 22, стр. 12.
11. C. G. Seefried, Jr. J. V. Koleske, F. E. Critchfield, J. Appl. Polymer Sci., 19, 3185, 1975.
12. R. W. Seymour, G. M. Estes, S. L. Cooper, Macromolecules, 3, 579, 1970.
13. C. G. Park Sund, N. S. Schneider, Macromolecules, 8, 68, 1975.

14. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 239.
 15. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 259.
-

INFLUENCE OF A FILLER ON THE FORMATION OF NETWORK POLYURETHANES

*Sheinina L. S., Lipatova T. E., Vladimirova L. Yu.,
Vengerovskaya Sh. G.*

Summary

The formation of network polyurethanes on the base of oligoglycols, trimethylolpropane and aromatic diisocyanates in the presence of aerosil has been studied. It is shown that the influence of a filler on the structurization in the system under curing does not depend on the polyether nature. Depending on the nature of diisocyanate being in reaction mixture the filler can prevent (diphenylmethan-4,4'-diisocyanate) or promote (toluylene-2,4-diisocyanate) the gelation of the system. The data of the study of kinetics and of dynamic viscosity are in agreement with results of the study of cured samples by the volume swelling method.
