

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 6

УДК 541.64:661.185.1

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

*Шейнина Л.С., Липатова Т.Э., Венгеровская Ш.Г.,
Нестеров А.Е., Лебедев Е.В.*

При исследовании рядом методов кинетики и структурных особенностей процесса формирования сетчатых полиуретанов в системе, содержащей ПАВ, обнаружено, что присутствие последнего вызывает существенное изменение скорости реакций, размера возникающих в ходе отверждения микрогетерогенностей, степеней конверсии, при которых начинается структурное гелеобразование и морфология полимера. Результаты исследования позволяют постулировать, что влияние ПАВ на процесс структурообразования реализуется на начальной стадии гелеобразования и проявляется в локализации ПАВ в межфазной области, отделяющей микрообъемы с развитой пространственной сеткой от общей реакционной массы.

Специфические свойства ПАВ привлекли к себе внимание химиков, работающих в разных областях химии, в том числе и химиков-полимерщиков. Аспекты этого интереса различны: от свойств поверхностных слоев полимеров [1, 2], включая и полимерофилизацию поверхности неорганических наполнителей [3, 4], до использования ПАВ в kleевых композициях [5]. С нашей точки зрения, значительный интерес представляют попытки изменения макросвойств полимеров путем регулирования процессов их структурообразования с помощью ПАВ. Авторы работы [6] обнаружили, что в случае полимеров с аморфной структурой не наблюдается связи между полярностью каучука и влиянием ионогенности ПАВ, как это показано ими для кристаллизующихся полимеров. Результаты этих исследований позволяют рассматривать ПАВ как структурный пластификатор, изменяющий межмолекулярные взаимодействия и, таким образом, влияющий на процесс образования структуры. Исходя из сказанного, для полимеров, свойства которых во многом определяются межмолекулярными взаимодействиями (а полиуретаны принадлежат именно к таким системам), подобный способ изменения структуры представляет особый интерес. Настоящая работа и посвящена рассмотрению влияния кремнийорганического блок-сополимера на формирование пространственно-сшитых аморфных полиуретанов в системах на основе полиоксипропиленгликоля с *M*-1000 (ППГ-1000), толуилен-2,4-диизоцианата (ТДИ) или дифенилметан-4,4'-диизоцианата (МДИ) и trimetilolпропана (ТМП).

В качестве ПАВ использовали кремнийорганические блок-сополимеры, гидрофильная часть которых является сополимером окиси пропилена и окиси этилена с *M*=1600, а гидрофобная – производным полидиметилсилоксана (КЭП-1 и КЭП-2). Эти ПАВ относятся к неионогенным и в силу химического сродства к полиэфирной составляющей реакционной смеси должны хорошо с ней совмещаться. Все используемые в работе исходные вещества готовили сушкой или перегонкой в вакууме (10^{-2} тор). Отверждение во всех случаях проводили по одностадийному методу при 80°. Соотношение реагентов брали таким, чтобы $[NCO] : [OH] \approx 1$. ПАВ вводили в систему перед введением диизоцианата (последний этап приготовления реакционной смеси).

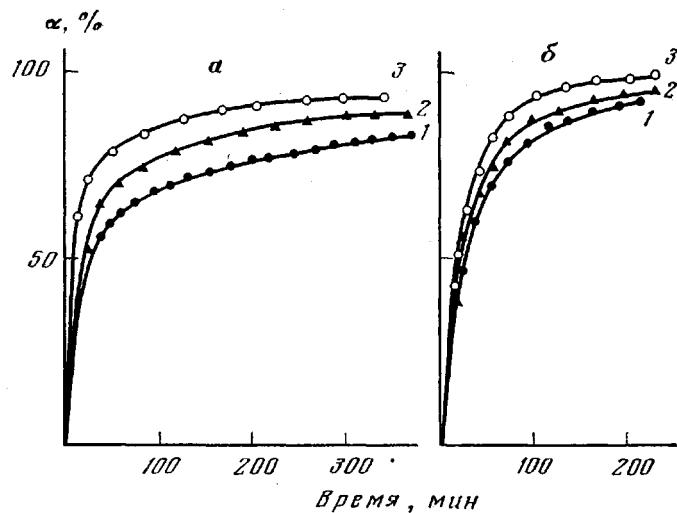


Рис. 1. Кинетические кривые процесса отверждения полиуретана на основе ТДИ (а) и МДИ (б). а: [КЭП-1]=0 (1); 0,1 (2); 0,2% (3); б: [КЭП-1]=0 (1); 0,2 (2) и 1,0% (3)

Для изучения кинетики процесса в массе использовали калориметр ДАК-1-1. Для обработки термограмм проводили титрование по методу Стагга [7] реакционной смеси в начальный момент записи кривой тепловыделения. Содержание непрореагировавших NCO-групп в конце эксперимента (в отверженной системе) определяли, используя способность полимера набухать в толуоле за определенное время до равновесных значений. Набухание проводили в растворе, содержащем известное количество дибутиламина, который, проникая вместе с растворителем в объем полимера, взаимодействует с изоцианатными группами, не израсходованными в реакции. Поглощенный полимером, но не вступивший в химическое взаимодействие с изоцианатными группами полимера дибутиламин диффундировал из набухшего полимера в раствор, в котором остававшийся дибутиламин уже оттитрован соляной кислотой. Через некоторое время раствор дотитровывали. Титрование считали законченным, если раствор сохранил желтую окраску в течение нескольких часов. Контрольные опыты по поглощению дибутиламина полимером, уже не содержащим NCO-групп, показали, что его концентрация в растворе не меняется. Таким образом определяются реперные точки кривых тепловыделения.

Поверхностное натяжение реакционной системы определяли по методу Вильгельми на установке, описанной в работе [8].

Вязкость определяли с помощью Rheostest-2 с измерительным узлом конус – плоскость в токе осущенного аргона. Пробы, взятые через определенные промежутки времени, замораживали в жидком азоте (отверждение проводили в тех же условиях, что и кинетические исследования). Непосредственно перед измерением пробы размораживали. Все значения вязкости найдены при постоянной скорости сдвига и 80°.

Для изучения изменений структуры реакционной смеси в ходе отверждения были проведены измерения на установке ФПС-ЗМ. Для осуществления эксперимента все реагенты смешивали в реакторе при 80°, затем переносили смесь в нагретую до той же температуры измерительную ячейку. Используя предложенный Галлахером и Баттельхаймом [9] метод расчета размеров негомогенностей, возникающих в реакционной смеси в ходе процесса, из интенсивности рассеянного света и ее угловой зависимости $R(\theta)$, проводили определение величин микронеоднородностей по уравнению

$$R(\theta) / (1 + \cos^2 \theta) = 4\pi \bar{\eta}^2 a^3 / \lambda_0^4 (1 + k^2 s^2 a^2)^2,$$

где a – размер ядер рассеяния, λ_0 – длина волны света в вакууме, $\bar{\eta}^2$ – среднеквадратичная флюктуация диэлектрической постоянной, $k = 2\pi/\lambda$ (λ – длина волны света в реакционной среде), $s = 2 \sin(\theta/2)$.

Микроструктуру полимеров изучали с помощью электронного микроскопа УЭВМ-400В методом углеродных реплик поверхности отшлифованных полимерных образцов.

С помощью метода калориметрии изучен процесс отверждения полиуретановых систем на основе обоих дизоцианатов в присутствии КЭП-1. Как видно из представленных данных (рис. 1), введение увеличивающих-ся количеств ПАВ приводит к закономерному сдвигу кривых $\alpha=f(t)$,

который отражает возрастание скорости процесса. Результаты этого исследования также позволяют сделать вывод о том, что ускорение процесса становится более заметным в области более высоких степеней завершенности реакции (более 60% превращения изоцианатных групп). В связи с тем, что ПАВ являются активными структурообразователями, возникает предположение, что наблюдаемое ускоряющее действие ПАВ связано именно с этим их свойством. Поэтому в дальнейшем исследование использованы методы, характеризующие структурные особенности процесса.

Влияние ПАВ на структурные параметры реакционной смеси было рассмотрено в серии экспериментов по измерению вязкости в ходе отверждения полиуретанов. Результаты представлены на рис. 2. Как

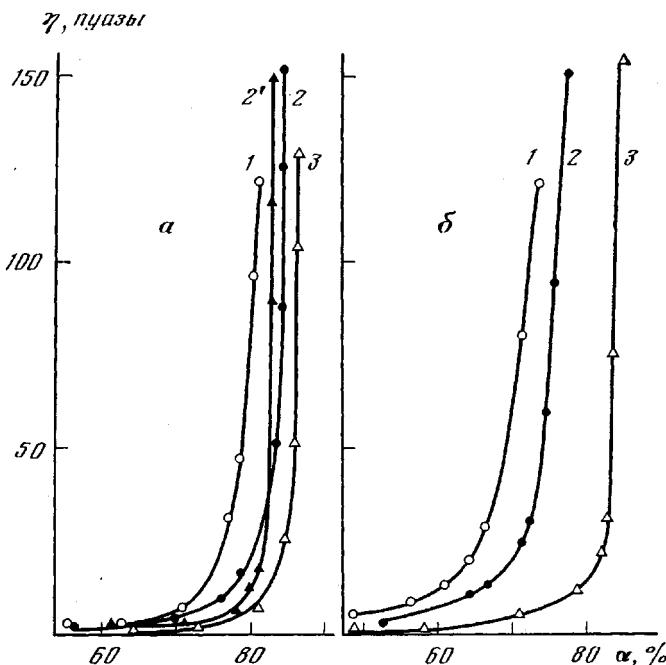


Рис. 2. Кривые изменения вязкости в ходе процесса отверждения систем на основе ТДИ (а) и МДИ (б). а: 1 – [ПАВ]=0; 2 – [КЭП-1]=0,1%; 2' – [КЭП-2]=0,1%; 3 – [КЭП-1]=0,2%; б: 1 – [ПАВ]=0; 2 – [КЭП-1]=0,2% и 3 – [КЭП-1]=1,0%

видно из этих кривых, процесс образования геля (превращение жидкого вещества с твердыми включениями в вещество полностью твердое) начинается на тем более поздних стадиях процесса, чем больше количество КЭП-1. Более того, мы действительно наблюдаем, что именно после 60%-ного превращения реагирующих групп становится очевидным уменьшение вязкости в присутствии ПАВ как для системы на основе ТДИ (рис. 2, а), так и на основе МДИ (рис. 2, б). Такой характер влияния КЭП-1 в отверждающихся системах, видимо, следует связывать как с особенностями поведения класса ПАВ, так и с механизмом образования сетчатых структур в полиуретанах. Как было показано для одностадийного способа получения полиуретанов [10], после 55%-ной конверсии реагентов в реакционной среде появляются микрочастицы спиртого полимера. А как только возникает другая фаза, молекулы ПАВ могут сорбироваться на образовавшейся поверхности микронеоднородностей как на границе раздела фаз. Адсорбционный слой ПАВ препятствует образованию водородных связей и реализации других видов физического взаимодействия этих микрочастиц с остальной средой и не способствует хими-

ческому взаимодействию образовавшихся микросеток друг с другом. Это соответственно проявляется на вязкостных кривых в уменьшении значений вязкости и в запаздывании процесса ее резкого нарастания.

Используя метод светорассеяния, мы оценили размер и характер изменения микронеоднородностей при отверждении реакционной смеси на основе ТДИ (рис. 3). Общий вид кривых зависимости до 85% превращения не отличается никакими особенностями от других (изученных этим же методом) процессов образования пространственно-сшитых полимеров [8, 11]. Поэтому наблюдающаяся картина в соответствии с вязкостью и ее изменением в ходе реакции может быть интерпретирована следующим образом. До начала заметного роста вязкости в присутствии ПАВ образуются микронеоднородности большего размера, нежели без него. При этом величина их растет с увеличением количества КЭП-1 в системе. Следовательно, можно предполагать, что мы измеряем размеры «ядер рассеяния» (представляющих собой области полимера с плотностью, отличной от остальной массы), несущих на своей поверхности тем больший слой ПАВ, чем большее количество его внесено в систему. Это приводит к видимому на кинетических кривых (рис. 1, а) ускорению реакции и к формированию больших областей микронеоднородности в реакционной массе (рис. 3). Что касается изменения размеров микронеоднородностей в течение одного эксперимента, то (как видно из сопоставления кривых вязкости и светорассеяния) областям достижения максимума и последующего уменьшения размеров образований соответствует переходная область изменения вязкости от единиц до сотен пуз. При этом, судя по зависимости динамической вязкости от степени превращения, чем больше ПАВ в системе, тем уже эта область перехода и интенсивнее процесс нарастания вязкости. Как видно из рис. 3, особенно заметна разница в процессе образования микронеоднородностей на его последних стадиях (более 85% превращения). В присутствии КЭП-1 продолжается рост микрогетерогенных образований, в то время как без ПАВ никаких изменений уже не наблюдается.

Таким образом, отверждение системы на основе ТДИ в присутствии микроколичеств КЭП-1, обладающего поверхностно-активными свойствами, протекает на всех стадиях процесса в условиях, отличных от обычной системы полиэфир — диизоцианат — trimetilolпропан. Отличия эти проявляются при кинетическом и структурном изучении процесса отверждения. Конечный продукт при этом представляет собой полимер с очень слабой (в сравнении с исходным образцом) адгезией к стеклянным поверхностям.

Для того чтобы посмотреть, насколько частный характер носят найденные нами закономерности, мы провели исследование кинетики процесса в присутствии ПАВ марки КЭП-2. Это ПАВ взято как вещество с близким КЭП-1 характером действия (эмульгирующим [12]) на смешение компонентов системы. Как видно из найденного по уравнению, приведенному в работе [11], порядка значений наблюдаемых констант скоростей

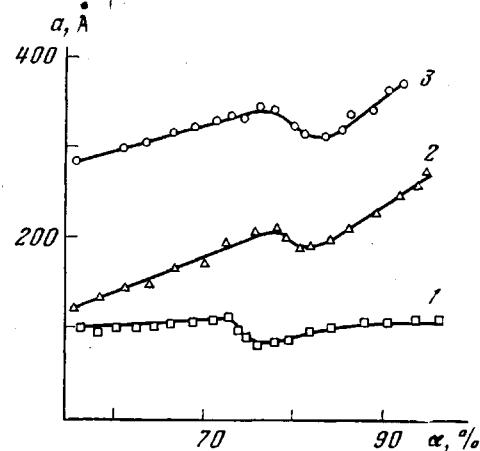


Рис. 3. Зависимость размеров микронеоднородностей, образовавшихся в процессе отверждения системы на основе ТДИ, от степени превращения реагентов: [КЭП-1] = 0 (1); 0,1 (2) и 0,2% (3)

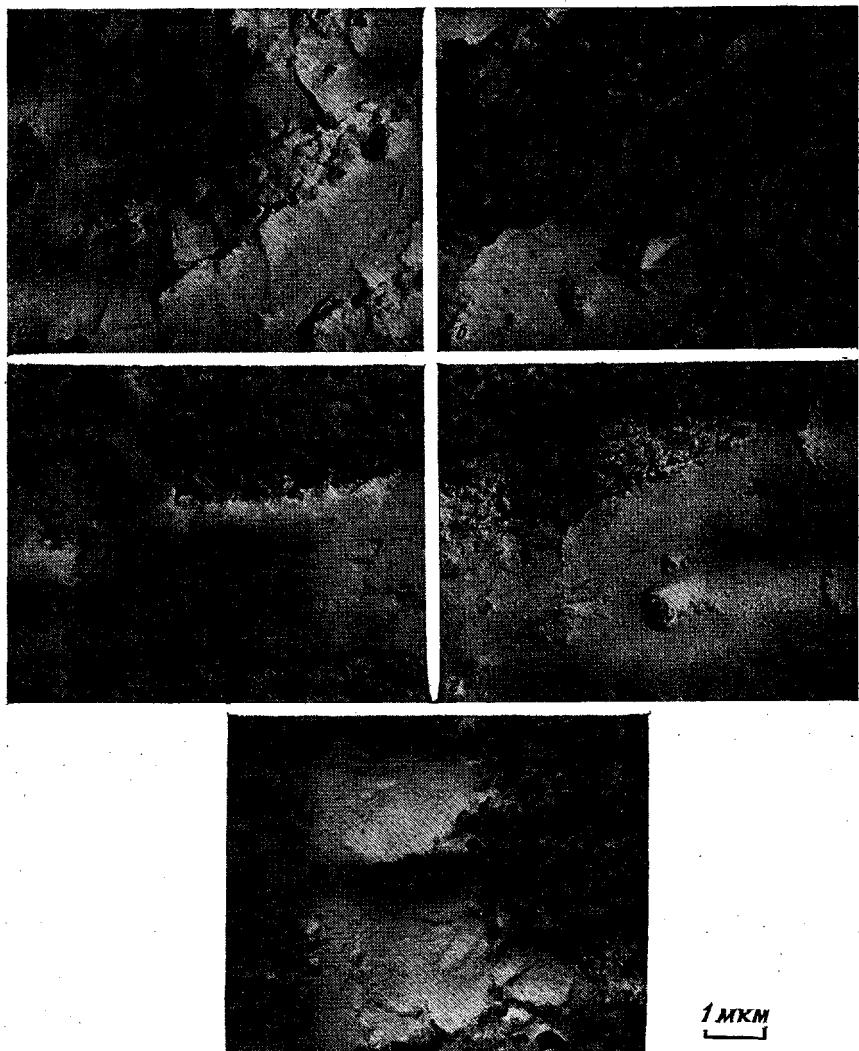


Рис. 4. Микрофотографии образцов полиуретанов, полученных на основе ТДИ, ППГ-4000 и ТМП (а), в присутствии КЭП-1 (б—г) и КЭП-2 (д); [КЭП-1]=0,05 (б); 0,1 (г) и 0,2% (з); [КЭП-2]=0,1% (д)

процесса отверждения системы ТДИ — ППГ-4000 — ТМП при $80^\circ K_n$, введение КЭП-2 приводит к возрастанию этих величин.

Количество КЭП-2, %	0	0,05	0,1
$K_{n_1} \cdot 10^3, 1000 \text{ г/г-экв·мин}$	14,5	18,0	20,4
$K_{n_2} \cdot 10^3, 1000 \text{ г/г-экв·мин}$	9,5	14,1	20,5

На рис. 2, а (кривая 2') в качестве примера представлена кривая изменения вязкости для содержащей КЭП-2 смеси реагентов. Из нее видно, что введение и этого ПАВ существенно меняет степень завершенности реакции, при которой резко возрастает вязкость системы. По-видимому, и в этом случае ПАВ стремится к адсорбции на границе раздела, образующейся внутри реакционной системы. Если при формировании сетчатого полиуретана действительно происходит подобное перераспределение ПАВ, то это должно вызывать существенное обеднение последним поверхностного слоя на границе раздела реакционная масса — воздух и, следовательно, возрастание поверхностного напряжения системы. Мы провели из-

мерение этой величины для реакционной смеси на основе ТДИ, содержащей 0,1% КЭП-2, в следующих точках: исходная система, 65%-ное превращение NCO-групп и область резкого возрастания вязкости (83% степени завершенности реакции). Нами обнаружено, что в этих точках поверхностное натяжение (σ) меняется следующим образом: 23; 26; 29,5 дн/см, т. е. происходит рост поверхностного натяжения. Однако этот процесс связан не только с изменением количества ПАВ в поверхностном слое. Как показало измерение σ в таких же точках для системы без ПАВ, в ходе реакции за счет изменения химической природы связей и групп также наблюдается небольшой рост этого параметра (30; 31,5; 33 дн/см (74% превращения реагирующих групп)). Таким образом, из изложенных результатов следует, что оба ПАВ оказывают влияние на параметры процесса образования сетчатого полиуретана.

При рассмотрении структуры полученных на основе ТДИ образцов полимеров методом электронной микроскопии мы получили микрофотографии, представленные, на рис. 4. Из них видно, что даже самые небольшие добавки поверхностно-активного агента приводят к формированию значительно более неоднородной структуры. Более того, морфологическая картина в присутствии ПАВ очень напоминает смеси полимеров, например полиэтилена с полиоксиметиленом в соотношении 1 : 1 [13], или же блок-сополимеры, т. е. заведомо двухфазные системы, особенно при условии несовместимости полимеров. И в нашем случае намечающаяся в исходном образце (рис. 4, а) тенденция к неоднородности структуры в полимерах с ПАВ (рис. 4, б – д) становится очевидной и может быть объяснена с позиций того, что в присутствии ПАВ происходит раздельное формирование структур внутри микрогетерогенностей, образовавшихся в начале процесса, и во всей остальной отверждающейся массе. Иначе говоря, ПАВ уменьшает структурную совместимость разнoplотных областей полимера одной и той же химической природы. Следовательно, в полимере возникает структурная гетерогенность, вследствие чего взаимодействие этих фаз между собой определяется связями, образовавшимися на контактирующих поверхностях сформировавшихся структурных элементов. В результате, присутствие в системе полимерных ПАВ приводит к формированию полимера с ярко выраженной неоднородной структурой, в то время как в исходном образце, как и следовало ожидать для таких полимеров, изученных ранее методом малоуглового рентгеновского рассеяния [14], уровень неоднородности структуры полиуретана сравнительно невысок (рис. 4, а). Все изложенное выше приводит нас к мысли о том, что наиболее существенным фактором при формировании данного полиуретана в присутствии ПАВ (при разных его концентрациях) является способность последнего к созданию неодинаковых условий образования структуры в областях, отличающихся в ходе процесса своим фазовым состоянием (золь – гель).

ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлова В. Н., Туловская З. Д., Алексеева И. Г. В сб. Макромолекулы на границе раздела фаз, «Наукова думка», 1971, стр. 146.
2. Шварев Е. П., Захарова З. С., Никитина С. А. Высокомолек. соед., A17, 73, 1975.
3. Таубман А. Б., Толстая С. Н., Бородина В. Н. Докл. АН СССР, 142, 407, 1962.
4. Толстая С. Н., Михайлова С. С., Уваров А. В. В сб. Макромолекулы на границе раздела фаз, «Наукова думка», 1971, стр. 78.
5. Веселовский Р. А. В сб. Новые методы получения и исследования полимеров, «Наукова думка», 1978, стр. 78.
6. Акопян Л. А., Бартенев Г. М., Гронская Э. В., Езжев А. П., Никифорова В. П., Овручская Н. А., Колядина Н. Г. Химич. пром-сть, 1976, № 8, 50.
7. Stagg H. E. Analyst, 71, 557, 1946.
8. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С. Инф. письмо № 6 ИХВС АН УССР, Киев, «Наукова думка», 1969.
9. Gallacher L., Battelbeam J. A. J. Polymer Sci., 58, 697, 1962.
10. Липатова Т. Э., Зубко С. А. Высокомолек. соед., A12, 1555, 1970.

11. Nesterov A. E., Lipatova T. E., Dušek K., Peizbauer L., Houska M., Hradil J., Lipatov Yu. S. Angew Makromolek. Chem., 52, 39, 1976.
12. Дубяга Е. Т., Титарова Г. И., Тараканов О. Г. Пласт. массы, 1979, № 2, 26.
13. Лебедев Е. В., Шилов В. В., Липатов Ю. С. В сб. Смеси и сплавы полимеров, «Наукова думка», 1978, стр. 53.
14. Шилов В. В., Миненко Н. Н., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С. Докл. АН СССР, 230, 1162, 1976.

Институт органической
химии АН УССР

Поступила в редакцию
11.IV.1980

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

INFLUENCE OF A DETERGENT ON THE PROCESS OF NETWORK POLYURETHANES FORMATION

Sheintina L. S., Lipatova T. E., Vengerovskaya Sh. G.,

Nesterov A. Ye., Lebedev Ye. V.

Summary

The essential effect of a detergent on the rate of network polyurethanes formation, dimensions of microheterogeneities appearing during curing, degrees of conversion when structural gelation begins and morphology of a polymer is shown by various methods. The results of the study permit to conclude that the influence of a detergent on the structurization is realized on the initial stage of gelation, and is manifested in the localization of the detergent in interphase dividing the microdomains with developed three-dimensional network and total reaction mass.
