

УДК 541.64:532.5

ВЛИЯНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ В ИЗОЦИАНАТНЫХ ПРЕДПОЛИМЕРАХ НА ИХ ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА

*Симоновский Ф. И., Самигуллин Ф. К., Палюткин Г. М.,
Тараканов О. Г.*

Показано, что изменение вязкостных свойств изоцианатных предполимеров в процессе их синтеза при высоких температурах связано с реакцией аллофанатообразования. Возрастающая при этом степень разветвленности предполимеров приводит при определенной критической величине к резкому увеличению начальной вязкости, связанному с образованием структурной сетки.

Изоцианатные предполимеры (ИПП), получаемые взаимодействием избыточного количества диизоцианатов с дигидроксильными полиэфирами, являются продуктами промежуточной стадии синтеза полиуретанов в растворе в ДМФ [1].

Известно, что при синтезе ИПП наличие свободных изоцианатных групп может способствовать протеканию побочных процессов, в частности реакции образования аллофанатных группировок [2]. В некоторых случаях при синтезе ИПП на основе полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) возникает необходимость длительной выдержки ИПП при повышенных температурах, чтобы снизить концентрацию монофункциональных примесей в реакционной системе. Однако неконтролируемое изменение при этом молекулярной структуры вследствие побочных реакций может приводить к невоспроизводимости вязкостных свойств получаемых полиуретанов, в которых аллофанатные группировки являются узлами разветвлений [3].

Цель настоящей работы — изучение взаимосвязи особенностей вязкостных свойств ИПП, изменяющихся при синтезе с изменением концентрации аллофанатных группировок.

ИПП получали в блоке на основе ПОПГ ($M=10^3$) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата при их мольном соотношении 1 : 2.

ПОПГ предварительно подвергали сушке под вакуумом до содержания влаги $<0,03$ вес %. Он имел следующие показатели: pH 6,4; кислотное число 0,036 мг KOH/g; иодное число 0,6 г I/100 г; содержание $K^+ < 2$ ppm; показатель суммарной основности $<0,5 \cdot 10^{-2}$ мкэкв HCl/g.

Дифенилметандиизоцианат предварительно фильтровали до получения прозрачного расплава при температуре 50°.

Синтез ИПП осуществляли в атмосфере осущененного инертного газа, при этом контролировали содержание свободных изоцианатных групп методом аминного эквивалента [4].

Измерение вязкости ИПП проводили на реовискозиметре «Rheotest-2» при $25 \pm 0,05^\circ$. Содержание свободных изоцианатных групп в ИПП при измерении его вязкости не изменялось.

Для стабилизации ИПП с целью определения ММ, ММР и содержания в них аллофанатных группировок свободные изоцианатные группы переводили в метилуретановые обработкой избытком метанола, который затем отгоняли до постоянного веса. ММ измеряли осмометрически (парогазовый осмометр «Кнаус», ацетон, 45°) и эбулиоскопически [5] (ацетон, 56°). ММР определяли методом ГПХ («Wates-200», стирогель, колонки 3·10³, 10³, 10³, 500 Å, этилацетат, 0,33 %-ный раствор, 30°). Концентрацию аллофанатных групп в ИПП определяли методами ИК-спектроскопии («UR-20») и ЯМР-спектроскопии («Tesla-467»).

На рис. 1 представлены кинетические кривые, характеризующие синтез ИПП. При рассмотрении графиков, приведенных на рисунке, можно предположить, что расход изоцианатных групп сверх 100 %-ной конвер-

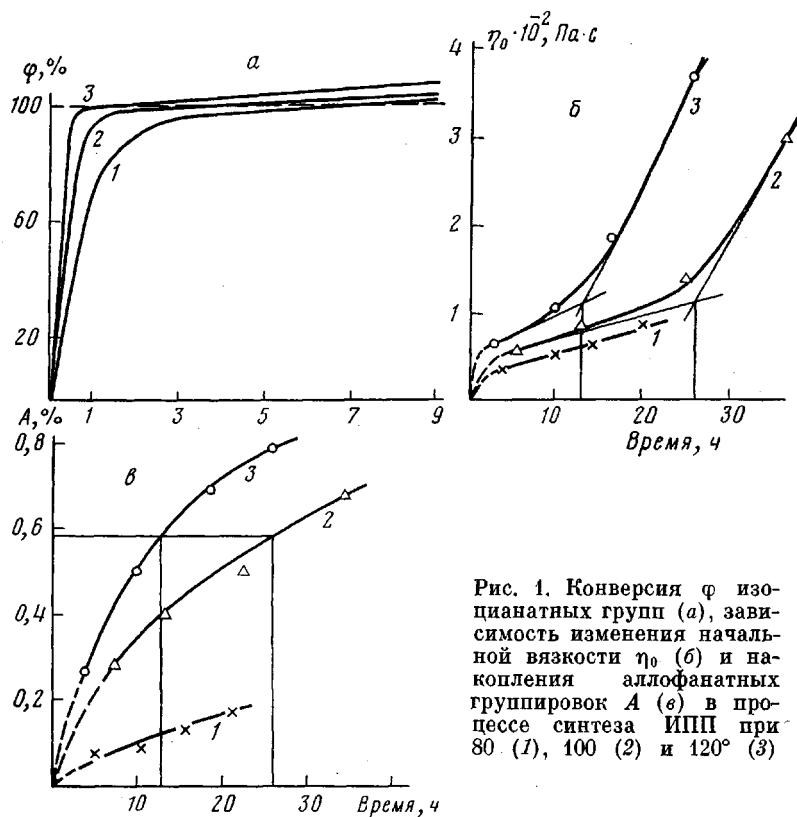


Рис. 1. Конверсия φ изоцианатных групп (α), зависимость изменения начальной вязкости η_0 (β) и накопления аллофанатных группировок A (γ) в процессе синтеза ИПП при 80 (1), 100 (2) и 120° (3)

ции (рис. 1, а), характер возрастания начальной вязкости (рис. 1, б), а также изменение хода кривых ММР изоцианатных предполимеров во времени (рис. 2) связаны с побочной реакцией образования боковых ветвей.

Известно [6], что возрастание вязкости предполимерных уретановых систем, сопровождаемое уширением их ММР, свидетельствует о реакциях образования разветвленных молекул с аллофанатными или биуретовыми группировками в цепи.

Изучение состава реакционной смеси методами ЯМР- и ИК-спектроскопии показало, что расход изоцианатных групп сверх теоретического значения (по исходной концентрации гидроксильных групп) в основном связан с образованием аллофанатных группировок. При этом биуретовых и триизоциануратных группировок в исследуемых системах не было обнаружено даже в примесных количествах. Синтез ИПП характеризует хорошо выраженное расширение кривых ММР в высокомолекулярную область, как это видно из рис. 2, где низкомолекулярный пик отвечает мономерному дизоцианату, средний — линейному ИПП, а смещающийся в высокомолекулярную область третий пик относится к разветвленным молекулам ИПП.

Возрастание ММ характеризуется кривыми 1–3 на рис. 3. Рассмотрим зависимость изменения ММ от расхода свободных изоцианатных групп в системе (рис. 3, кривая 4). Видно, что по достижении критического содержания аллофанатных группировок происходит скачкообразное увеличение ММ, после чего дальнейшее повышение ее выражено слабо. Следует отметить, что область скачка на зависимости начальной вязкости от ММ (рис. 4) непосредственно примыкает к критическому значению (перегиб на кривой).

С увеличением ММ η достигает критического значения, что характеризует начало структурирования системы, обычно моделируемое образованием флюктуационной сетки зацеплений. Это подтверждается тем, что течение ИПП, вязкость которого не достигла критического значения, имеет

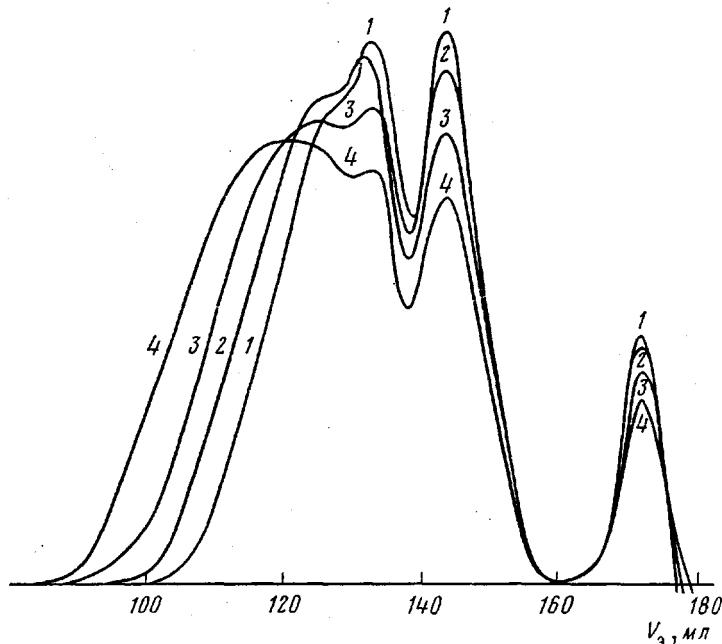


Рис. 2. Изменение MMP в процессе синтеза ИПП при 120°: 1–3; 2 – 9,5; 3 – 16,5; 4 – 26 ч

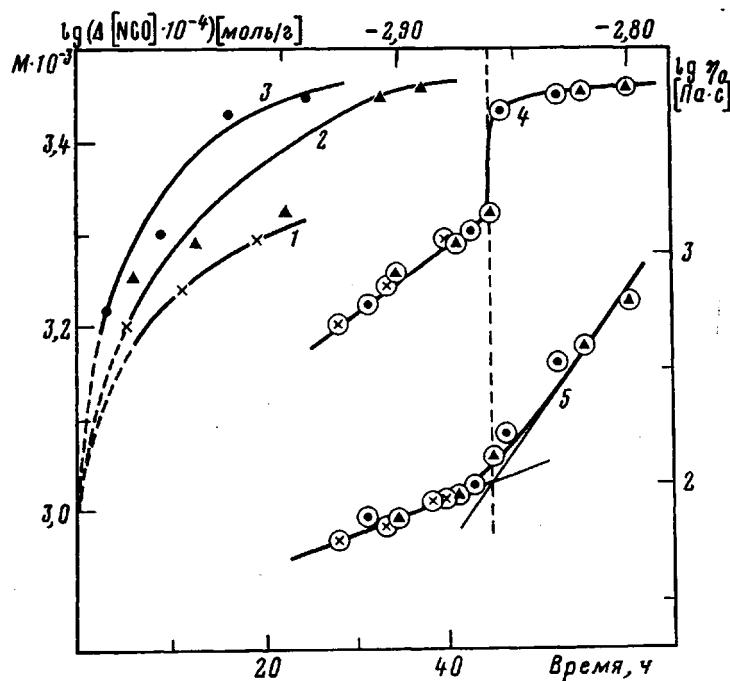


Рис. 3. Изменение MM в процессе синтеза ИПП в зависимости от его продолжительности (1–3) и обобщенные зависимости MM (4) и начальной вязкости (5) ИПП от расхода изоцианатных групп в системе при 80 (1), 100 (2) и 120° (3)

ньютоновский характер (рис. 5, кривые 1, 2). Возникновение же аномалии вязкости ИПП (рис. 5, кривые 3, 4) проявляется лишь после достижения критического значения. Помимо увеличения начальной вязкости на рис. 5 видно расширение области скоростей деформирования, в которой возникает неニュтоновское течение. Это происходит вследствие смещения точки критической скорости в область низких скоростей сдвига, что может быть связано с накоплением высокомолекулярных фракций. Такое предположе-

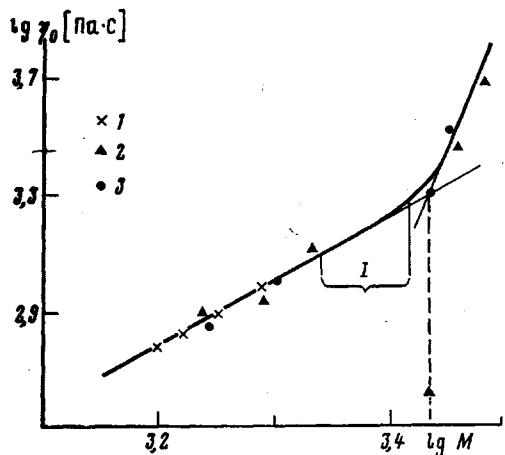


Рис. 4

Рис. 4. Обобщенная зависимость начальной вязкости от ММ образцов, полученных при 80 (1), 100 (2) и 120° (3). I – область, примыкающая к критическому значению ММ (стрелка и штриховая линия)

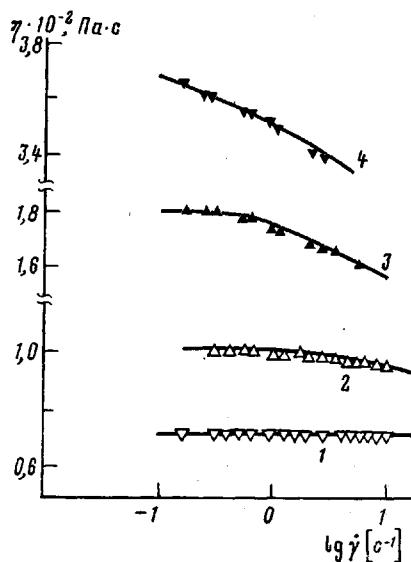


Рис. 5

Рис. 5. Изменение характера зависимости вязкости ИПП от скорости сдвига при 120° в процессе синтеза, продолжающегося 3 (1); 9,5 (2); 16,5 (3) и 26 ч (4)

ние согласуется с наблюдаемым расширением ММР (рис. 2) в высокомолекулярную область. Таким образом, несмотря на замедляющееся накопление аллофанатных групп в ИПП (рис. 1, б) вязкость системы продолжает резко возрастать (рис. 1, б, в, кривые 1 и 2). Одновременно не наблюдается снижения интенсивности расширения кривых ММР (рис. 2).

Считается, что резкое нарастание вязкости полиэфируретановых предполимеров после образования пространственной сетки в системе происходит из-за неравномерного роста молекул [7] и характерно для вязких жидкостей с сильным межмолекулярным взаимодействием [8]. Таким образом, скачкообразное возрастание ММ, наблюдающееся в определенной области концентрации аллофаната, является предпосылкой образования структурной сетки.

Если представить экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, б (кривые 1–3) в координатах начальная вязкость — концентрация изоцианатных групп (рис. 3, кривая 5), то видно, что все зависимости укладываются на одну обобщенную кривую, инвариантную по отношению к температуре синтеза ИПП. При этом следует подчеркнуть, что перегиб на полученной кривой соответствует области скачкообразного возрастания ММ (рис. 3, кривая 4). Такой корреляционный характер наблюдавшихся зависимостей ММ и наибольшей ньютоновской вязкости связан, очевидно, с накоплением определенной концентрации аллофанатных группировок, показанной на рис. 3 штриховой линией. Ее значение соответствует расходу изоцианатных групп, найденному по зависимости их изменения во времени в ходе реакции между дифенилметандизоцианатом и ПОПГ и равному 0,6 вес. %.

Согласно приведенным на рис. 1 данным, указанное значение расхода изоцианатных групп также соответствует концентрации аллофанатных группировок, накапливаемых за тот же промежуток времени, при котором наблюдаются перегибы на зависимости начальной вязкости ИПП от времени (аппроксимация ветвей кривых на рис. 1, б дает точки пересечения, соответствующие продолжительности синтеза ИПП 13 и 26 ч).

Такое изменение ММ и вязкости системы может быть объяснено, видимо, тем, что с увеличением ММ при определенной степени разветвлен-

ности между изолированными молекулами ИПП возникают контакты, результатом которых является химическое взаимодействие между разветвленными молекулами по всему объему. Можно констатировать, что особенность структурирования системы, обусловленная образованием аллофаната, независимо от температурных условий синтеза ИПП связана с накоплением в нем определенной критической концентрации этих группировок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самигуллин Ф. К., Кафенгауз А. П., Непышневский В. М., Симоновский Ф. И. В кн.: Тез. докл. V Всес. конф. по полиуретанам. Владимир, 1979, с. 6.
2. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968, с. 82.
3. Кафенгауз А. П., Самигуллин Ф. К., Непышневский В. М., Казаринова Н. В., Симоновский Ф. И. В кн.: Тез. докл. IV Всес. конф. по полиуретанам. Владимир, 1976, с. 141.
4. Stagg H. E. The Analyst, 1946, v. 71, № 856, p. 557.
5. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 217.
6. Килинник Ю. И., Липатова Т. Э. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2644.
7. Липатова Т. Э. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 327.
8. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970, с. 37.

Всесоюзный научно-исследовательский
инstitut синтетических смол

Поступила в редакцию
16.VI.1982

INFLUENCE OF BRANCHING OF ISOCYANATE PREPOLYMERS ON THEIR RHEOLOGICAL PROPERTIES

*Simonovskii F. I., Samigullin F. K., Palyutkin G. M.,
Tarakanov O. G.*

Summary

The features of rheological behaviour of isocyanate prepolymers in the process of their synthesis have been studied. The change of their viscosity properties at high temperatures is shown to be related with the reaction of allophanate formation. The increased degree of branching of prepolymers results at some critical value in the sharp enhancing of initial viscosity related with formation of structural network.