

УДК 541.64:532.135

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЕЙ ДИИЗОЦИАНАТОВ В РАСТВОРЕ**

*Роговина Л.З., Васильев В.Г., Френкель Ц.М.,
Панкратов В.А., Слонимский Г.Л.*

Исследована связь упругих свойств и набухания гелей, получаемых полициклотримеризацией диизоцианатов в среде различных растворителей, и сухих сеток, полученных из гелей после удаления растворителя, с условиями их получения, определяющими механизм формирования сетки. Показано возрастание набухания и уменьшение модуля упругости сухих сеток по мере уменьшения концентрации исходного геля. Обнаруженные аномалии упругих свойств гелей и необратимость набухания сеток до и после удаления растворителя объясняются ролью процесса макроциклизации в растворе, приводящего к более сложной топологии сетки, чем при полициклотримеризации в массе.

Проблема формирования трехмерной структуры полимеров и исследования свойств образующихся сеток весьма актуальна. В последние годы большое внимание уделяют синтезу и исследованию регулярных сеток, характеризующихся одинаковыми по строению и функциональности узлами и одинаковыми длинами межузловых цепей [1–3]. Такие сетки являются модельными для оценки степени адекватности описания упругих и термодинамических свойств сетки соотношениями статистической теории высокозластичности. Поскольку основными предпосылками этой теории являются гауссово распределение конформаций цепей и отсутствие межмолекулярного взаимодействия, наиболее близкими к идеальным с точки зрения теории высокозластичности являются сетки, полученные в растворах (когда в максимальной степени ослаблено взаимодействие между макромолекулами), т. е. гели [2].

Однако для сеток, полученных в растворе, характерно возрастание дефектов, в частности, за счет внутримолекулярной циклизации и наличия свободных концов цепей, в тем большей степени, чем больше степень разбавления. Поэтому при исследовании связи структуры и свойств гелей, а также полученных при удалении из них растворителя сухих сеток необходимо учитывать связь структуры сетки с механизмом ее формирования, задаваемым условиями получения.

К настоящему времени в литературе описано получение регулярных сеток в растворе методом спшивания олигомеров по концевым функциональным группам [1], а также трехмерной полимеризацией и полифункциональной поликонденсацией олигомеров с возможно более узким ММР [2].

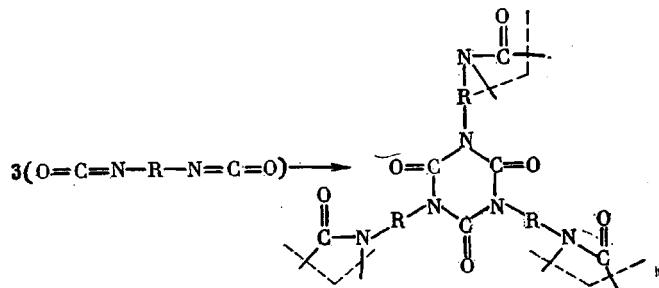
Однако и в этих случаях не исключено, хотя и в значительно меньшей степени, чем в традиционных методах синтеза, влияние таких факторов, как различие реакционной способности функциональных групп, неполнота их участия в образовании сетки и трудно регулируемое распределение по ММ и типам функциональности исходных олигомеров. Для получения часто спицовых полимеров олигомеры в ряде случаев оказываются неприменимыми.

При синтезе сетчатых полимеров реакцией полициклотримеризации [4] удается избежать большинства указанных недостатков и получать регулярно спицовые (на молекулярном уровне) системы. Имея подобную часто спицую сетку с регулярным химическим строением, можно одно-

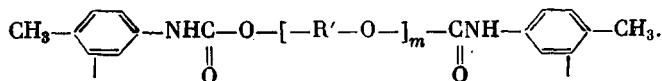
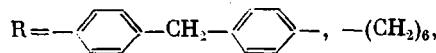
значно трактовать закономерности ее формирования в различных условиях синтеза и исследовать образующуюся при этом структуру полимера. Следует подчеркнуть, что полимеры, получаемые путем полициклотримеризации, являются не только удобными объектами изучения, но и представляют большой практический интерес.

Учитывая это, представлялось целесообразным применить реакцию полициклотримеризации дизоцианатов, проводимую в условиях селективного протекания процесса, для получения гелей регулярной химической структуры в различных растворителях и оценить их свойства.

Реакцию полициклотримеризации дизоцианатов можно представить следующей схемой:



где



Для получения сеток использовали 4,4-дифенилметандиизоцианат (МДИ), гексаметилдиизоцианат (ГМДИ) и макродиизоцианаты, полученные взаимодействием 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) с олигопропиленгликолем молекулярной массы 202 и 1052¹.

Растворителями служили нитробензол (НБ), анизол и N-метилпирролидон (МП). Концентрация мономеров и олигомеров в растворе при получении гелей составляла 5–100% (ниже 5% гель не образовался, несмотря на полную конверсию NCO-групп).

Полициклотримеризацию диизоцианатов в растворе осуществляли в присутствии катализической системы триэтилендиамина – фенилглицидиловый эфир при 120°. Очистка исходных диизоцианатов и катализатора подробно описана в работе [5]. О полноте конверсии и селективности реакции судили по исчезновению полосы NCO-группы (2280 см⁻¹) в ИК-спектрах и отсутствию полос поглощения возможных побочных продуктов уретидионовой (1790 см⁻¹) и карбодиimidной структуры (2115–2145 см⁻¹).

Образцы гелей получали в запаянных стеклянных ампулах, предварительно обработанных диметилдихлорсиланом в атмосфере аргона. Навеску триэтилендиамина (0,0025 моль/л) растворяли в рассчитанном количестве растворителя, затем вводили необходимое количество диизоцианата и после растворения добавляли фенилглицидиловый эфир. Запаянную ампулу помещали в терmostat при 120°. После образования геля (5–50 мин) ампулу выдерживали 6 ч при 120°.

Отмытка полученных гелей ацетоном в аппарате Сокслета в течение 8 ч показала практически полное отсутствие в них золя.

Синтез макродиизоцианата на основе олигопропиленгликоля (лапрола Л-1052) и ТДИ осуществляли следующим образом. Навеску лапрола, предварительно сушили в вакууме 2 ч при 80° в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры добавляли двойной избыток (в молях) ТДИ (при этом наблюдали незначительное разогревание на 3–5°) и выдерживали 1 ч при 75±2°. Макродиизоцианат представлял собой вязкую жидкость, в которой содержание основного вещества составляло 96%.

Для всех образцов измеряли равновесную степень набухания в каждом из указанных растворителей $Q=1/V_2$ (V_2 – объемная концентрация полимера в равновесно набухшем геле), модуль упругости гелей G_r и сухих сеток G_c , полученных после полного удаления из гелей растворителя, плотность сухих сеток ρ (методом гидро-

¹ Авторы благодарят В. С. Лебедева (ВНИИСС), любезно предоставившего олигогликоли.

**Свойства полизоциануратов, синтезированных в растворах в форме гелей,
и полученных из них сухих сеток**

Растворитель	V_0 , об. доли	V_2 в геле до удаления растворителя, об. доли	V_2 в повторно набухшей сухой сетке при набухании в			ρ_c , г/см ³	G_p , МПа	G_c , МПа	$G_{H^+}^*$, МПа	M_c из G_p
			МП	НБ	А					
Из дифенилметандизоцианата										
МП	0,05	0,046	0,137	0,20	0,46	1,211	0,018	45	0,095	5600
	0,10	0,106	0,145	0,234	0,333	1,213	0,087	50	0,21	3700
	0,20	0,203	0,247	0,253	0,505	1,214	0,64	63	1,14	850
	0,50	0,50	0,505	0,52	0,54	1,217	2,2	70	2,55	89
	1	1	—	—	—	1,273	—	—	—	—
НБ	0,05	0,054	0,128	0,186	0,25	—	0,02	—	—	8700
	0,10	0,117	0,159	0,185	0,196	1,223	0,16	33	—	2240
	0,20	0,24	0,21	0,223	0,286	1,224	1,07	37	—	635
	0,50	0,455	0,515	0,528	0,58	1,228	9,5	40	—	203
Анизол	0,05	0,05	0,17	0,19	0,27	—	0,022	11	—	8000
	0,10	0,137	0,25	0,28	0,30	1,127	0,2	25	—	2000
	0,20	0,233	0,25	0,39	0,42	1,156	1,05	31	—	640
	0,50	0,5	0,49	0,51	0,50	1,179	8,9	37	—	160
Из гексаметилендиизоцианата										
МП	0,1	—	0,282	—	—	—	0,02	—	0,58	—
	0,2	—	0,409	—	—	—	0,52	—	0,96	—
	0,5	—	0,5	—	—	—	0,8	—	1,80	—
	1,0	—	—	—	—	—	54	—	—	—
Из макродизоцианата на основе олигопропиленгликоля с $M=202$										
НБ	0,2	0,26	0,175	0,26	—	1,205	0,25	—	—	3000
	0,5	0,53	0,420	0,53	—	1,191	1,40	—	—	900
Из макродизоцианата на основе олигопропиленгликоля с $M=1052$										
НБ	0,2	0,12	0,094	0,12	0,1	1,102	0,065	0,18	0,08	5100
	0,5	0,21	0,302	0,216	0,2	1,103	0,220	0,73	0,28	4500
	1,0	0,26	0,22	0,26	0,28	1,094	0,37	1,5	0,65	2200

* Повторно набухшая в МП сетка.

статического взвешивания), а также ползучесть гелей. Результаты исследования приведены в таблице.

Равновесное набухание определяли весовым методом при погружении образца в растворитель. Модуль упругости и ползучесть измеряли методом пенетрации на модифицированных весах Каргина – Соголовой [6].

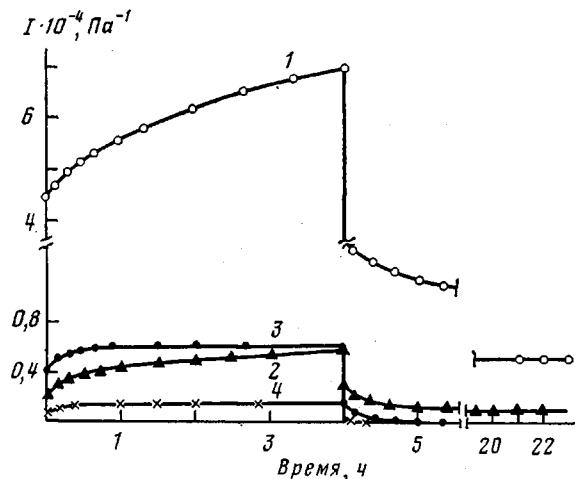
Из приведенных в таблице данных видно, что для гелей из МДИ объемная концентрация полимера в равновесно набухшем геле V_2 практически равна концентрации V_0 , при которой был получен гель, в том же растворителе. Если учесть, что сетчатые полимеры, синтезированные поликонденсацией МДИ в массе, вообще не набухают ни в одном из использованных растворителей в силу высокой плотности спшивки, то становится ясным, что высокое содержание растворителя в гелях может быть результатом только иного строения сетки, получаемой в растворе. Высокая жесткость цепей сетки препятствует их деформации при дальнейшем набухании, поэтому изменение химического потенциала при набухании не происходит, и концентрация полимера в геле сохраняется неизменной. То же характерно и для гелей, полученных из ГМДИ.

С уменьшением жесткости цепей сетки и плотности спшивки при переходе к макродизоцианату гели становятся способными к дополнительному набуханию.

После высушивания геля повторное набухание его в том же растворителе приводит к возрастанию V_2 (уменьшению равновесного набухания) при низких концентрациях исходного геля (5 и 10%) и восстановлению того же V_2 при более высоких концентрациях в МП и НБ, в то время как в анизоле V_2 возрастает значительно больше при всех исследованных концентрациях геля.

Сопоставление набухания высущенной сетки во всех трех растворителях показывает, что независимо от растворителя, в котором получена сетка, равновесная степень набухания больше в МП, затем в НБ и меньше всего в анизоле, т. е. наиболее хороший растворитель — МП, а наиболее плохой — анизол. Оказалось, что плотность сухих сеток зависит от растворителя, в котором получен исходный гель, а также слабо зависит от концентрации этого геля. Это может быть результатом возникновения пористой структуры при образовании сетки в растворе в тем большей степени, чем более плохим является растворитель [7].

Определение общего объема пор сухих изоциануратов методом сорбции инертного газа (азота)² показало, что он возрастает с ухудшением



Изменение ползучести гелей во времени в МП при концентрации 5% (1) и 10% (2) и в НБ (3) и анизоле (4) при концентрациях 10%

качества растворителя, в котором получена сетка ($0,095; 0,2$ и $0,144 \text{ см}^3/\text{г}$ из 10%-ных растворов в МП, НБ и анизоле соответственно). С увеличением содержания анизола в исходном геле в 2 раза объем пор возрастает почти в 3 раза, достигая значения 0,409.

Достигнутое значение объема пор не является пределом и может быть повышенено изменением условий получения исходного геля. Использование полизоциануратов в качестве сорбентов представляет значительный интерес вследствие их высокой термостойкости.

Перейдем к анализу упругих свойств исследуемых систем. Из таблицы видно, что модули упругости исходных гелей в НБ и анизоле одинаковы во всей области концентраций, а в МП значения этого параметра ниже. Однако для высущенной сетки закономерность обратная: сетки, полученные в МП, обладают значительно более высоким модулем упругости, чем сетки, образованные в двух других растворителях. Эта аномалия сопровождается неожиданно высокой эластичностью и ползучестью гелей в МП, возрастающей с уменьшением концентрации геля, как это видно из рисунка. Ползучесть гелей в анизоле существенно меньше.

Проявление высокой эластичности в гелях, в которых пространственная сетка, казалось, характеризуется высокой жесткостью и малым расстоянием между узлами, явилось неожиданным.

Причины обнаруженной аномалии реологических свойств гелей и полученных из них сухих сеток, как и описанной выше необратимости на-

² Авторы благодарят И. С. Тюкову (Уральский государственный университет), выполнившую измерения.

бухания после высушивания, могут быть связаны с особенностями формирования сетки в растворах. Известно, что с возрастанием разбавления в растворе возрастает вероятность макроциклизации, приводящей к возникновению растворимых частиц микрогеля, которые на последующих стадиях формирования сетчатой структуры связываются в сплошную сетку немногими оставшимися свободными функциональными группами [8, 9]. Подобный механизм формирования сетки на примере полициклотримеризации дициановых эфиров был показан экспериментально [10], причем было обнаружено, что с ухудшением качества растворителя сетка образуется при меньших степенях конверсии. Это может означать, что в хорошем растворителе частицы микрогеля более рыхлые, находятся на большем расстоянии друг от друга и число упругоактивных цепей сетки меньше, чем в плохом, что и приводит к повышенной эластичности и ползучести этих систем и к пониженному модулю упругости.

Уменьшение числа упругоактивных цепей в геле с возрастанием макроциклизации при увеличении разбавления приводит к значительному снижению модуля упругости сухой сетки, полученной при удалении растворителя из геля, достигающему ~ 2 порядка по сравнению с сеткой, полученной без растворителя.

В процессе удаления хорошего растворителя в силу эластичности геля сближение частиц микрогеля и их уплотнение происходят в большей степени, чем при удалении плохого растворителя. Сближение частиц приводит к возрастанию взаимодействия между ними, что может быть причиной повышения модуля упругости сухих сеток, полученных в МП, по сравнению с сетками, полученными в азилоле, а также меньшей степени набухания сухой сетки по сравнению с исходным гелем. Кроме того, меньшие модули упругости сухих сеток, полученных в азилоле и НБ, могут быть связаны с развитой в них пористой структурой.

Большая роль макроциклизации проявляется и при попытке оценить плотность сетки из данных по равновесному набуханию и модулю упругости в сухом и набухшем состояниях по соотношениям теории высокоЭластичности [11]. Несмотря на неприменимость теории к частым сеткам, полученным в блоке, показана ее применимость к высокоэластичным гелям в набухшем состоянии, особенно при получении их в растворе [12].

Вычисление расстояния между узлами M_c проводили по соотношению

$$G = \frac{\rho k T}{M_c} V_0^{2/3} V_2^{1/3},$$

где G — модуль упругости набухшего геля, ρ — плотность сухой сетки, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, A — фронт-фактор, принимаемый равным 1.

Для сеток, полученных в растворе, в соотношения теории высокоЭластичности всегда необходимо вносить член $V_0^{2/3}$, отражающий предысторию их получения. Полученные результаты приведены в таблице.

Несмотря на высокую химическую регулярность полизициануратов, полученные M_c оказались весьма далекими (в 20–30 раз больше) от заданного расстояния между изоциануратными циклами, что определяется упомянутыми выше низкими значениями G и большой равновесной степенью набухания. Хотя оценка M_c из G сетчатого полимера на основе МДИ, полученного без растворителя, не представляется возможной, для сетки на основе макродизицианата, полученной без растворителя, вычисленное значение M_c оказалось весьма близким к заданному расстоянию между изоциануратными циклами.

Столь большое различие вычисленного и заданного M_c для гелей, полученных в растворе, позволяет на основании рассмотренного выше считать, что хотя в растворе в соответствии с реакцией полициклотримеризации образуются изоциануратные циклы, они, будучи связаны в макроциклы, не проявляют себя узлами сетки на более сложном топологическом уровне. Узлами являются лишь те из них, которые связывают макро-

циклические фрагменты в бесконечную сетку. Поэтому вычисленное значение M_c характеризует не длину (массу) цепи между первичными узлами, а массу цепи вместе с образующимися макроциклическими фрагментами.

Сопоставление результатов, полученных для диизоцианатов различного строения, показывает, что модули упругости эквиконцентрированных гелей и сухих сеток из них значительно меньше в случае ГМДИ, чем МДИ, что свидетельствует о роли химического строения цепей сетки, обуславливающего также и их гибкость.

Из таблицы видно также, что с возрастанием ММ отрезков цепи между NCO-группами в случае макродиизоцианатов (которое также тесно связано с возрастанием их гибкости) модуль упругости резко падает. Однако это уменьшение G сетки все же существенно меньше, чем за счет уменьшения концентрации геля, из которого получается сухая сетка.

Переход к макродиизоцианатам показал, что возрастание расстояния между NCO-группами и одновременное существенное повышение гибкости цепей сетки приводит, как и следовало ожидать, к повышению высокоэластичности гелей и дополнительному набуханию исходных гелей. Кроме того, эти гели характеризуются, вероятно, более простой топологией, поскольку значения M_c , оцененные по теории высокоэластичности, оказываются значительно ближе к заданному расстоянию между NCO-группами.

Сопоставление свойств полидиметилсилоксановых [6] и полизициануратных сеток, полученных при одинаковых концентрациях в растворе, а также без растворителя, показывает, что при примерно одинаковом расстоянии между узлами сетки ($M_c=1000$) модуль упругости первой больше, чем второй, кроме того, в полидиметилсилоксановых сетках полностью отсутствует статическая ползучесть. Это свидетельствует, во-первых, о меньшем числе дефектов полидиметилсилоксановой сетки в исследованных условиях, а во-вторых, о малой роли природы узлов (а именно полярных узлов в полизициануратах) в упругих свойствах сеток.

Таким образом, при проведении реакции полициклотримеризации диизоцианатов в растворах различной концентрации большую роль играет макроциклизация, приводящая к получению гелей со значительно более сложным строением, чем в сетчатых полимерах, полученных полимеризацией в массе исходных мономеров.

Из полученных данных следует, что это изменение топологии сетки приводит к совершенно новым реологическим свойствам гелей. К ним, в частности, относятся возникновение высокоэластичности, несмотря на высокую плотность спшивания и жесткость цепей сетки, и ползучесть гелей, которая может быть связана с перестройкой макроциклических фрагментов под действием напряжения.

Регулярность химической структуры образующихся при полициклотримеризации сетчатых полимеров позволяет однозначно трактовать полученные в работе результаты и дает возможность установить связь реологических свойств гелей с более высоким топологическим уровнем структурной организации сеток. Это в свою очередь открывает пути целенаправленного управления процессом синтеза сетчатых полимеров и получения гелей с требуемым комплексом свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dušec K. Rubber Chem. and Technol., 1982, v. 55, № 1, p. 22.
2. Herz J. E., Rempp P., Borchard W. Advances Polymer Sci., 1978, v. 26, p. 105.
3. Mark J. E. Makromolek. Chem., 1979, suppl. 2, p. 87.
4. Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. Успехи химии; 1977, т. 46, вып. 3, с. 530.
5. Коршак В. В., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Панкратов В. А., Аскадский А. А., Френкель Ц. М., Ларина Л. Ф., Бычко К. А. Высокомолек. соед. А., 1981, т. 23, № 6, с. 1244.
6. Роговина Л. З., Васильев В. Г., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 254.

7. Тагер А. А., Цилипогкина М. В. Успехи химии, 1978, т. 47, № 1, с. 152.
8. Иржак В. И., Розенберг Е. А., Ениколопян Н. С. В кн.: Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979, с. 245.
9. Bobalek E. G., Moore E. R., Levy S. S., Lee C. C. J. Applied Polymer Sci., 1964, v. 8, № 2, p. 625.
10. Панкратов В. А., Ладовская А. А., Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А., 1979, т. 21, № 5, с. 1014.
11. Dušek K., Prins W. Advances of Polymer Sci., 1969, v. 6, № 1, p. 1.
12. Kwei T. K. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 9, p. 2977.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
26.I.1983

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE GELS, OBTAINED BY POLYCYCLOTIMERIZATION OF DIISOCYANATES IN SOLUTION

*Rogovina L.Z., Vasil'ev V.G., Frenkel C.M.,
Pankratov V.A., Slonimskii G.L.*

Summary

Elastic properties and swelling of the gels, obtained by polycyclotrimerization of diisocyanates in various solvents, and that of the dry networks produced by eliminating the solvent from the gels, were investigated in regard to the conditions of synthesis governing the mechanism of network formation. For dry networks swelling was shown to increase and modulus of elasticity to decrease when concentration of the initial gel was decreased. Anomalous elastic properties of the gels and irreversibility of the swelling of networks before and after elimination, of the solvent are accounted for by macrocyclization in solution, leading to a more complex topology of the network than polycyclotrimerization in bulk.