

УДК 541.64:539.2

СВОЙСТВА ЗОЛЬ-ФРАКЦИЙ В СПИТЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНАХ

Ольхов Ю. А., Лодыгина В. П., Батурина С. М., Кузаев А. И.

Методами ГПХ и ИК-спектроскопии исследованы свойства золь-фракций полизифируретановых эластомеров каталитической полимеризации. Определены характеристики ММР золь-фракций и показана их зависимость от концентрации разветвляющего реагента. Измерена концентрация уретановых групп в золь-фракции. На основании результатов исследований золь-фракции композиций, содержащих монофункциональные молекулы сополимера, определен состав золь-фракций и установлена корреляция между свойствами золь- и гель-фракций.

В настоящее время отсутствуют прямые экспериментальные методы измерения ММР межузловых цепей пространственной сетки спищего полимера, тогда как именно эта характеристика сетчатого материала оказывает определяющее влияние на физико-химические и механические свойства не только полиуретанов, но и спищих полимеров вообще [1–3].

В литературе обсуждается несколько экспериментальных методов косвенного определения функции ММР межузловых цепей [4–7] и расчетных приемов [8–10], устанавливающих количественную взаимосвязь между ММР исходных реагентов, кинетическими параметрами формирования сетки и функцией ММР результирующей сетчатой структуры. При этом большая роль отводится исследованию свойств золь-фракций, количественно взаимосвязанных со свойствами геля [11–13]. Так, если формирование сетки осуществляется в композициях на основе олигомерных молекул с концевыми реакционноспособными функциональными группами, то основным источником образования золь-фракции в отверженном полимере является наличие в используемом олигомере распределения по типу функциональных групп [14].

Формирование сетчатого полимера, как правило, сопровождается рядом побочных процессов, среди которых неэффективная макроциклизация — основной источник дефектов сетки [15]. В результате наблюдается не только количественное увеличение содержания золь-фракции, но и обогащение ее циклическими образованиями различной степени сложности. Поэтому важной экспериментальной задачей при исследовании золь-фракций является отыскание метода или комбинации методов, дающих количественную информацию о соотношении между линейными и разветвленными макромолекулами в этой фракции спищего полимера.

В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики использованных в работе спищих полизифируретановых эластомеров. Они были синтезированы из сополимера ТГФ и окиси пропилена (ОП) (с 15 мол. % ОП), 1,1,1- trimетилопропана (ТМП) и 2,4-толуилидендиизоцианата (ТДИ) при 30° и стехиометрическом соотношении OH- и NCO-групп в присутствии дигутилдилауринатного олова. Концентрация последнего во всех опытах была постоянной и составляла $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

ТДИ и ТМП очищали вакуумной перегонкой, а сополимер сушили в тонкой пленке под вакуумом. После сушки он имел $M_n = 1340$, $M_w = 2230$; 2,2 вес. % бесфункциональных; 22,4 вес. % монофункциональных и 75,4 вес. % бифункциональных молекул.

Экстракцию полизифиретанов проводили ацетоном при комнатной температуре. Раствор золь-фракции фильтровали через фильтр Шотта (№ 4), после чего под вакуумом удаляли растворитель. Концентрацию межузловых цепей v_e полизифиретанов определяли методом Клаффа с использованием ТГФ для предварительного набухания полимеров. Теоретическое содержание золь-фракции w_s^p и долю I_p уретановых групп, перешедших в золь-фракцию, определяли из соотношений теории ветвящихся процессов [13] для гелеобразования в композициях с равной реакционной способностью компонентов.

Таблица 1

Состав и свойства исследованных композиций и полиэфиуретановых эластометров

Состав, №	Концентрация функциональных групп, г-экв/л			ρ_1^{**}	ρ_3^{**}	w_s		$w_f \cdot 10^4$	$w_f^* \cdot 10^4$	m_f	$v_e \cdot 10^4$, моль/см ³
	ОН _{МФ}	ОН _{ТМП} [*]	NCO			расчет	эксперимент	моль/см ³	моль/см ³		
1	0,142	0,064 0,3	1,179	0,120	0,054	1,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,136	0,082 0,4	1,159	0,117	0,071	1,000	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00
3	0,134	0,103 0,5	1,189	0,113	0,087	1,000	0,279	0,00	0,69	0,56	0,19
4	0,139	0,204 1,0	1,268	0,110	0,160	0,488	0,142	0,43	0,90	0,54	0,53
5	0,130	0,303 1,5	1,359	0,096	0,222	0,246	0,072	0,74	1,04	0,40	1,40
6	0,130	0,488 2,5	1,515	0,086	0,321	0,109	0,073	0,95	1,03	0,29	2,28
7	0,131	0,580 3,0	1,598	0,082	0,362	0,082	0,066	1,01	1,05	0,23	3,20

* В знаменателе приведены значения концентрации ТМП в вес.% к сополимеру.

** ρ_1, ρ_3 — мольные доли ОН-групп в монофункциональном мономере и ТМП.

Характеристики ММР золь-фракций получали на хроматографе «УОТЕРС-200» с тремя последовательно включенными стирогелевыми колонками пористостью $3 \cdot 10^3$, $3 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^5$ Å. Элюент — ТГФ, скорость элюирования 1,1 мл/мин, температура 25°.

Концентрацию уретановых групп в золь-фракции определяли методом ИК-спектроскопии в четыреххлористом углероде. Измерения проводили на частоте 1745 см^{-1} валентного колебания карбонила уретановой группы, коэффициент поглощения которой равен 424 ± 4 .

При исследовании кинетики формирования сетчатых полиэфиуретанов в композициях на основе сополимера ТГФ — ОП и ТМП было обнаружено существенное различие между расчетными и экспериментально измеренными величинами критических параметров гелеобразования и некоторых структурных характеристик эластомеров. В частности, было показано, что экспериментальная величина критической конверсии NCO-групп в гель-точке ниже расчетной. В таком же соотношении между собой находятся и величины золь-фракций (табл. 1). Подобное расхождение между расчетом и экспериментом обусловлено различием в реакционной способностиmono- и бифункциональных молекул сополимера (коэффициента скорости $k_{\text{мф}}$ почти в 2 раза больше $k_{\text{бф}}$).

На рис. 1 показаны гель-хроматограммы золь-фракций исследованных полиэфиуретанов. Видно, что для всех составов функции ММР являются бимодальными, состоят из высоко- (I) и низкомолекулярной частей (II), а соотношение между ними зависит от состава. Характеристики ММР золь-фракций представлены в табл. 2. Значения \bar{M}_n и \bar{M}_w низкомолекулярной части золя практически не зависят от концентрации ТМП, а относительное содержание ее P возрастает с увеличением концентрации ТМП. Однако на произведение $P \cdot w_s$ соотношение компонентов не влияет, оно равно 2–3 вес.%, что позволило отнести эту часть золя к циклическому тетрамеру ОП [16].

ММ полимерной части золь-фракции, как и следовало ожидать, существенно снижается с увеличением концентрации ТМП, а ее полидисперсность, характеризуемая отношением \bar{M}_w/\bar{M}_n , за исключением

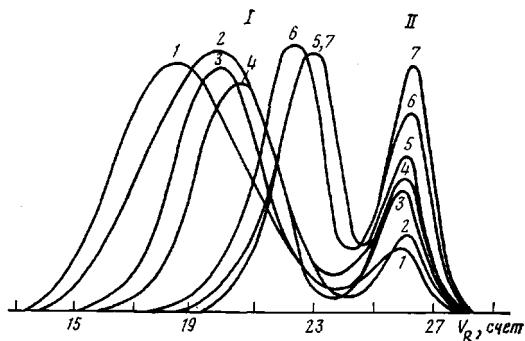
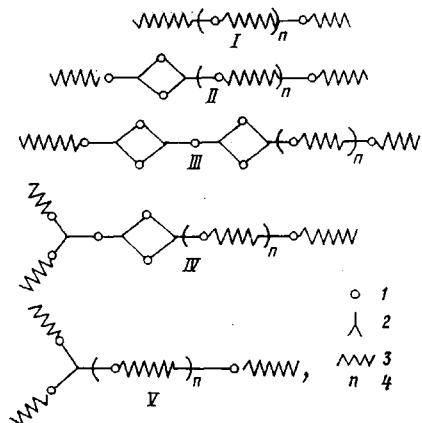


Рис. 1. Гель-хроматограммы золь-фракций полизифиуретанов с различной густотой пространственной сетки. Концентрация ТМП в исходной смеси 0,3 (1); 0,4 (2); 0,5 (3); 1,0 (4); 1,5 (5); 2,5 (6); 3,0 вес.% к сополимеру (7)

первых двух составов (табл. 2), близка к двум. В композициях 1 и 2, где концентрация ТМП ниже критической, после завершения реакции гелеобразования не наступало. Как видно из рис. 1, их ММР также имеет бимодальный характер, а полидисперсность полимерной части из-за присутствия высокомолекулярных разветвленных макромолекул больше двух.

Таким образом, из анализа ММР золь-фракций эластомеров и неотверженных композиций можно заключить, что лишь при наличии в них примесей разветвленных макромолекул большой ММ полидисперсность их выше двух. Однако молекулы ТМП могут находиться не только в узлах длинноцепочечных разветвлений, но и в виде микроциклических структур, которые могут и не увеличивать коэффициент полидисперсности золя.

Нами была проведена количественная оценка содержания в золе триольных фрагментов из данных спектрального анализа его на уретановые группы. При этом исходили из того, что вклад таких фрагментов в общее количество определяемых уретановых групп является существенным и возрастает с увеличением концентрации ТМП (табл. 3). Предварительно рассчитали удельное содержание уретановых групп j от соотношения между сополимерами и триольными фрагментами цепи для пяти различных и (как нам представляется) наиболее вероятных структур макромолекул золь-фракции



где 1 – диуретановый фрагмент (продукт превращения ТДИ), 2 – узел разветвления (продукт превращения ТМП), 3 – олигомерная цепь с молекулярной массой $M_n=1340$, 4 – степень полимеризации с молекулярной массой M_n в макромолекуле золь-фракции.

На рис. 2 приведены расчетные и экспериментальная кривые изменения концентрации уретановых групп в макромолекулах золь-фракции от степени полимеризации. Из него видно, что при $n \geq 5$ (M_n изменяется начиная с 8000 и выше) экспериментальная кривая близка к расчетной

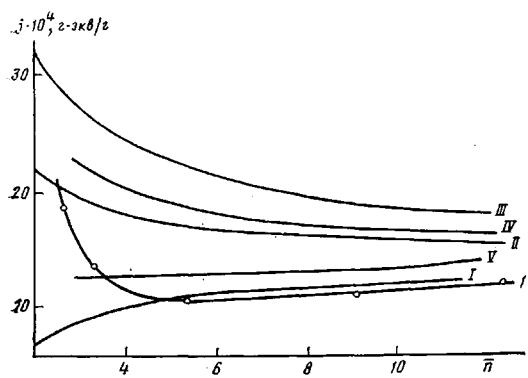


Рис. 2

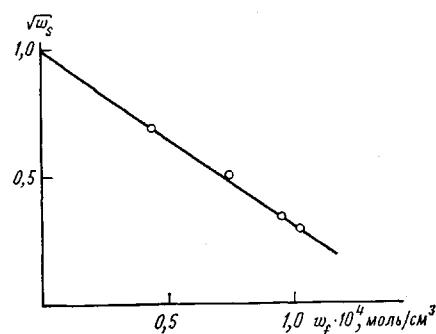


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость концентрации уретановых групп в золь-фракции от соотношения компонентов в его структуре: I – экспериментальная кривая, I–V – расчетные кривые для соответствующих структур

Рис. 3. Соотношение между расчетными концентрациями свободных цепей сетки и золь-фракции

для чисто линейной структуры макромолекул золь-фракции. По составу реагентов этой части кривой соответствуют композиции с содержанием в них ТМП не более 2 вес. %. Поскольку экспериментальная кривая при $n \approx 3,5$ пересекает расчетную для разветвленной (с одним центром ветвления) структуры золя, весьма вероятно нахождение в нем незначительного количества макромолекул структуры V. Об этом свидетельствуют также результаты исследования ММР: коэффициент полидисперсности составов 3 и 4 несколько выше двух. При содержании ТМП в исходной композиции больше 2 вес. % золь-фракция соответствующих полиурета-

Таблица 2
Характеристики ММР золь- и гель-фракций полизифируретановых эластомеров

Состав, №	ММР общ			ММР высокомолекулярной части			ММР низкомолекулярной части			P , вес. %	M_n (моль)
	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n		
1	124500	8610	14,46	132500	24000	5,52	490	395	1,24	3,0	–
2	90780	7150	12,70	80640	19200	4,20	545	445	1,22	4,0	–
3	39500	3000	13,17	42000	18000	2,33	350	300	1,16	13,5	8470
4	23900	2720	8,79	28500	13200	2,16	580	460	1,26	21,0	6000
5	12000	1890	6,34	15250	7900	1,93	480	355	1,35	29,5	3770
6	7500	1050	7,14	10580	5340	1,98	400	365	1,10	30,2	2790
7	4650	793	5,86	8000	3920	2,04	515	400	1,26	44,8	2200

Таблица 3
Результаты спектрального исследования золь-фракций полизифируретановых эластомеров

Состав, №	$j_{\text{ср}} \cdot 10^4$	$j_{\text{расч}} \cdot 10^4$	$j_{\text{л}} \cdot 10^4$	$j_{\text{эксп}} \cdot 10^4, \text{г-экв/г}$		$I_{\text{эксп}}, \%$	$I_{\text{расч}}, \%$
				без учета циклического тетрамера ОП	с учетом циклического тетрамера ОП		
1	11,20	11,56	–	11,11	11,4	100	100
2	11,36	11,36	–	10,37	10,7	100	100
3	11,55	11,55	12,5	9,95	11,5	9,2	100
4	12,30	11,33	11,8	8,70	11,0	7,9	47
5	13,19	10,69	10,9	7,38	10,5	7,8	18,6
6	14,71	9,81	9,2	9,37	13,4	6,4	7,2
7	15,12	9,48	8,0	10,37	18,7	6,7	5,1

нов уже практически не содержит разветвленных макромолекул, но начинает постепенно обогащаться макромолекулами с микроциклами в цепи (структуры II и III). Возможность протекания микроциклизации при трехмерной полимеризации показана ранее [17]. Она предопределена склонностью ТМП к автоассоциации и (как следствие) увеличением его реакционной способности при взаимодействии с изоцианатом [18].

Таким образом, анализ полученных экспериментальных результатов однозначно показал, что макромолекулы золь-фракции содержат триольные фрагменты, если ее коэффициент полидисперсности выше двух. Молекулы ТМП в этом случае могут находиться как в узлах длинноцепочечных разветвлений, так и в виде микроциклов различной степени сложности. В то же время равенство его двум является необходимым, но не достаточным условием для утверждения, что ТМП отсутствует в макромолекулах золя. Для однозначного ответа нужны результаты его исследования методами ГПХ и ИК-спектроскопии.

Рассмотрим теперь корреляцию между первыми моментами функций распределения макромолекул золь-фракции и межузловых цепей в сетке геля. Среднечисленную молекулярную массу межузловых цепей $\bar{M}_{n(\text{мұз})}$ обычно определяют из соотношения $\bar{M}_{n(\text{мұз})} = d/v_e$, в котором d — плотность полимера. Однако для корректного расчета $\bar{M}_{n(\text{мұз})}$ необходимо из удельной массы полимера вычесть массу m_s золь-фракции и «свободных» цепей m_f . Сложность в таком расчете представляет определение величины m_f . Полуэмпирический метод ее определения состоит в следующем. Зная концентрацию OH-групп монофункциональных молекул $[\text{OH}]_{\text{мф}}$, содержание свободных цепей w_f определяем из соотношения

$$w_f = [\text{OH}]_{\text{мф}} - [\text{OH}]^*_{\text{мф}}, \quad (1)$$

в котором $[\text{OH}]^*_{\text{мф}}$ концентрация монофункциональных молекул, перешедших при полимеризации в золь-фракцию. Для ее расчета теория ветвящихся процессов дает равенство

$$[\text{OH}]^*_{\text{мф}} = \frac{\rho_1}{\rho_3} [\text{OH}]_{\text{мф}} \quad (2)$$

Подставляя выражение (2) в формулу (1), получим

$$w_f = [\text{OH}]_{\text{мф}} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_3} \right) \quad (3)$$

Рассчитанные таким путем значения w_f приведены в табл. 1, а их взаимосвязь с w_s показана на рис. 3. Предположив, что при любых условиях полимеризации формирование свободных цепей и золь-фракции происходит по одному и тому же закону, допускаем справедливость приведенной на рис. 3 закономерности и для взаимосвязи между экспериментальными величинами w_s и w_f^* . В таком случае величина w_f^* определяется графически из соответствующей функции $w_f^* = f(w_s)$ (табл. 1). Массу свободных цепей в единице объема оценивали из уравнения

$$m_f = \frac{w_f^* (1-w_s)}{v_e + w_f^*}, \quad (4)$$

предположив, что плотность и средние значения ММ межузловых и свободных цепей равны между собой. Подставив в уравнение $\bar{M}_{n(\text{мұз})} = \frac{d-m_s-m_f}{v_e}$ значения m_s и m_f , получим величину среднечисленной

молекулярной массы межузловых цепей в полиуретановых гелях. Для исследованных полиуретанов они приведены в табл. 2, а их взаимосвязь с $\bar{M}_{n(s)}$ показана на рис. 4. Для сравнения на этом же рисунке приведены зависимости $\bar{M}_{n(s)} - \bar{M}_{n(\text{мұз})}$ без учета массы свободных цепей (кривая 2).

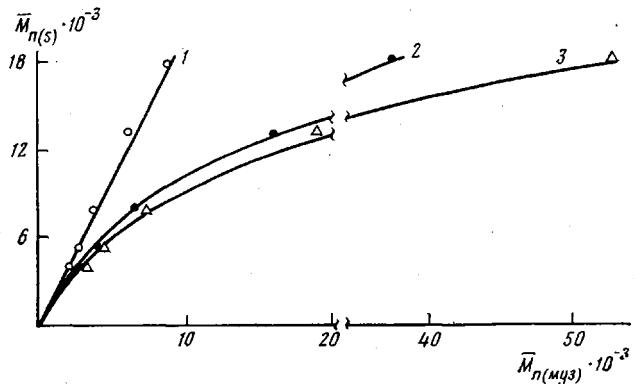


Рис. 4. Взаимосвязь между $\bar{M}_{n(s)} \cdot 10^{-3}$ и $\bar{M}_{n(\text{гел})} \cdot 10^{-3}$: 1 – с учетом массы золя и «свободных» цепей, 2 – с учетом массы только свободных цепей, 3 – без учета массы дефектных молекул сетки

и золь-фракции (кривая 3). Прямолинейный характер зависимости $\bar{M}_{n(s)} - \bar{M}_{n(\text{гел})}$ с учетом масс дефектных молекул в первом приближении можно рассматривать как экспериментальное доказательство теоретического положения о взаимосвязи функций распределения межузловых цепей в сетке полиуретана и его золь-фракции.

Литература

1. Gehman S. D. Rubber Chem. and Technol., 1968, v. 42, № 3, p. 659.
2. Eitel Michael. Polymer Preprints, 1971, v. 12, № 2, p. 592.
3. Flory P. J., Rehner J. J. Chem. Phys., 1943, v. 11, № 3, p. 512.
4. Gehman S. D. Rubber Chem. and Technol., 1967, v. 40, № 2, p. 532.
5. Curro John G. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 1, p. 177.
6. Забродин В. Б., Зыков В. И., Чуй Г. Н. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 9, с. 678.
7. Евреинов В. В., Ткач Ю. Г., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 936.
8. Евреинов В. В., Романов А. К., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 5, с. 315.
9. Забродин В. Б., Зыков В. И., Чуй Г. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 163.
10. Иржак В. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 535.
11. Gordon M. Proc. Roy. Soc. A., 1962, v. 268, p. 240.
12. Dusek K., Prins W. Advances Polymer Sci., 1969, v. 6, № 1, p. 1.
13. Prins W. Polymer Preprints, 1970, v. 11, № 2, p. 590.
14. Ольхов Ю. А., Луговой В. Б., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 16, № 12, с. 2662.
15. Иржак В. И., Кузуб П. И., Ениколов Н. С. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, № 6, с. 1382.
16. Новиков Д. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1971.
17. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 150.
18. Колодяжный О. И. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 6, с. 1395.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
29.VI.1983

PROPERTIES OF SOL FRACTIONS IN CROSSLINKED POLYESTERURETHANES

Ov'knov Yu. A., Lodygina V. P., Baturin S. M., Kuzaev A. I.

Summary

The properties of sol fractions of polyesterurethane elastomers synthesized by catalytic polymerization have been studied by GPC and IR-spectroscopy methods. The characteristics of MMD of sol fractions were determined and their dependence on the concentration of branching agent was shown. The concentration of urethane groups in sol fraction was measured. From results of studies of sol fraction of compositions containing monofunctional molecules of copolymer the composition of sol fraction was determined and the correlation between properties of sol and gel fractions was found.