

УДК 541.64:539.2

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК,
СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОЛИГОДИЕНУРЕТАНЭПОКСИДА
ПРИ ТЕРМОСТАРЕНИИ**

Романовский Г. Е., Коренная А. Б., Валуев В. И.

Исследовано изменение молекулярных характеристик и динамической вязкости олигодиена с уретанэпоксидными концевыми группами, происходящее в результате его термостарения. На основе сопоставления ИК-спектров, вязкости и ММР олигомера обсуждаются и количественно учитываются химические реакции, протекающие при термостарении.

Олигомеры диеновой структуры с уретанэпоксидными концевыми функциональными группами — олигодиенуретанэпоксиды (ОДУЭ) получают в результате модификации гидроксилсодержащих олигомеров диизоцианатами и эпоксиспиртами [1]. Это обусловливает присущее им сочетание ряда ценных свойств, характерных для ПУ, с простыми путями вулканизации посредством реакций эпоксидных групп. В процессе хранения ОДУЭ, а также при термическом воздействии наблюдается снижение концентрации эпоксидных групп и рост динамической вязкости. Это связано с относительно высокой реакционной способностью эпоксигрупп, обусловленной их соседством с уретановыми группами [2].

Проведенное ранее на моделях и на реальных объектах исследование процесса старения ОДУЭ носило в основном качественный характер [3]. В настоящей работе исследовано изменение комплекса свойств ОДУЭ в процессе термического старения с целью более подробного выяснения механизма протекающих при этом химических реакций.

Образцы ОДУЭ были получены на основе олигодиенов с концевыми гидроксильными группами [4], 2,4-толуилидендиизоцианата и глицидола двухстадийным синтезом при соотношении NCO : OH = 2. Характеристики олигомеров приведены в таблице.

Термостатирование ОДУЭ проводили в воздушном термостате при 60, 80 и 100°. Содержание эпоксидных групп определяли титрованием НВг. Параметры ММ определяли методом гель-хроматографии («Уотерс 200»), среднечисленные ММ измеряли на эбуллиометре. Характеристическую вязкость определяли в толуоле при 25°, динамическую вязкость — на вискозиметре «Ротовиско» при 50°. ИК-спектры получены на приборе «Спекорд-75-IR». Образцы готовили в виде растворов в хлороформе или в тонком слое между окошками из КВг.

Несмотря на идентичность образцов ОДУЭ в начале эксперимента (таблица), скорости изменения их характеристик в ходе термостарения оказались существенно различными (рис. 1). Причины этого, связанные с кислотностью исходного олигодиена и введением при синтезе ОДУЭ 1–3 мол. % избытка глицидола, не изучали в данной работе. В то же время зависимости, связывающие молекулярные характеристики между собой

Характеристика образцов ОДУЭ и исходных олигодиенов

| Образец, № | Содержание OH-групп, вес. % | \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_z | [η] дл/г | η_{sp} Па·с | Содержание эпоксидных групп, вес. % | \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_z | [η] дл/г | η_{sp} Па·с | |
|------------|-----------------------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|---------------------|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------------|--|
| | | | | | | | | | | | | | |
| | | исходный олигодиен | | | | | | ОДУЭ | | | | | |
| 1 | 0,89 | 3130 | 4520 | 1,66 | 0,114 | 3,0 | 2,16 | 3240 | 5430 | 1,61 | 0,146 | 11,2 | |
| 2 | 0,90 | 3040 | 4890 | 1,63 | 0,125 | 3,7 | 2,15 | 3240 | 5450 | 1,62 | 0,146 | 12,0 | |

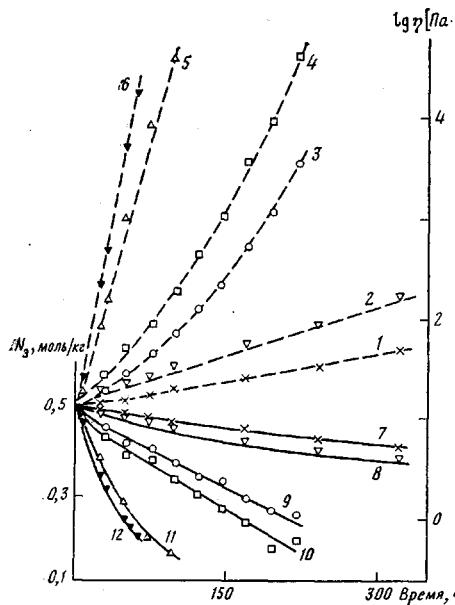


Рис. 1

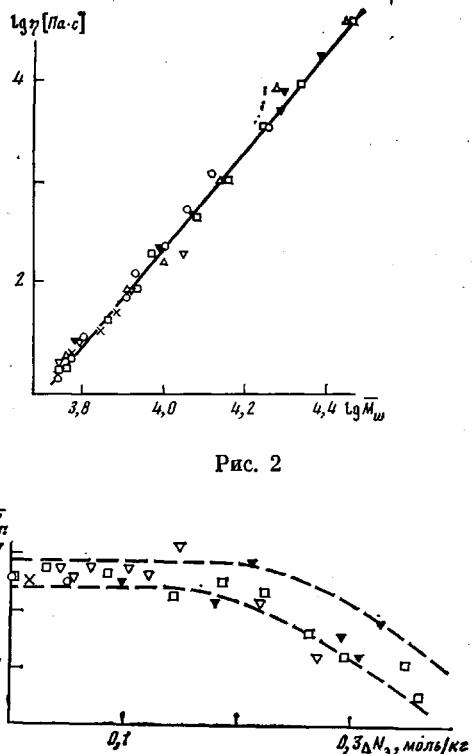


Рис. 2

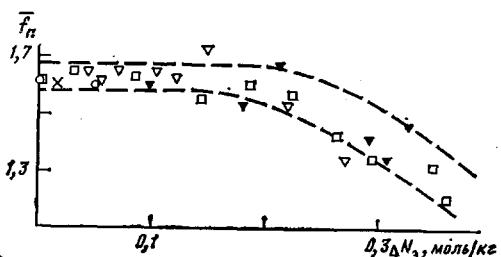


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость динамической вязкости системы (1–6) и концентрации эпоксидных групп (7–12) от длительности термостарения при 60 (1, 2, 7, 8), 80 (3, 4, 9, 10) и 100° (5, 6, 11, 12) образцов ОДУЭ 1 (1, 3, 5, 7, 9, 11) и 2 (2, 4, 6, 8, 10, 12)

Рис. 2. Зависимость вязкости ОДУЭ, подвергнутых термостарению при различных температурах, от средневесовой ММ

Рис. 3. Зависимость среднечисленной функциональности ОДУЭ от расхода эпоксидных групп в процессе термостарения при различных температурах

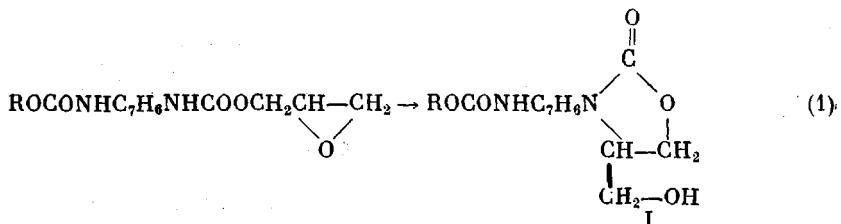
и с физическими свойствами без учета фактора времени, совпадают для обоих образцов независимо от температуры, при которой происходит термостарение (рис. 2, 3). Полученные результаты свидетельствуют о единстве механизма термостарения для обоих образцов при всех изученных температурах, хотя скорость указанного процесса зависит не только от температуры, но и от количества примесей в образце.

Уменьшение концентрации эпоксидных групп при термостарении сопровождается увеличением молекулярной массы ОДУЭ и резким возрастанием его вязкости. Очевидно, основным результатом термостарения является «сшивание» молекул олигомера по концевым группам. Зависимость динамической вязкости олигомеров от средневесовой ММ в процессе их термостарения может быть описана степенным законом с показателем степени 4,8 (рис. 2), что заметно превышает величину 3,5 для линейных гибкоцепных полимеров. Известно, что увеличение показателя степени в зависимости вязкости от ММ наблюдается для разветвленных полимеров, когда длина боковых цепей превышает критическую [5].

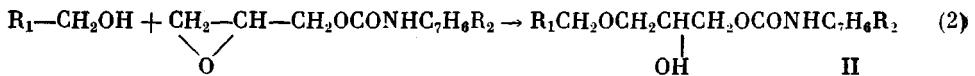
Образование разветвленных цепей возможно и в результате термостарения ОДУЭ. На это указывают, в частности, характер изменения функциональности изученных образцов. Как следует из рис. 3, при уменьшении содержания концевых эпоксидных групп в ходе термостарения среднечисленная функциональность олигомера начинает убывать не сразу, что при условии невысокой функциональности исходных образцов (таблица) можно рассматривать, как свидетельство образования разветвлений. В то же время очевидно, что длина боковых цепей ОДУЭ после термостарения не может превышать критическую, если учесть, что в их состав входят

жесткие полярные группы, а максимальная величина \bar{M}_w , достигнутая в работе, составляет $\sim 30\,000$. Однако для ОДУЭ характерно наличие сильных межмолекулярных взаимодействий, в частности, водородных связей с участием уретановых групп, оказывающих существенное влияние на физико-химические свойства олигомеров, в том числе и вязкость [6]. Поэтому можно предположить, что специфические межмолекулярные взаимодействия в изученных образцах выполняют ту же роль, что топологические узлы в гибкоцепных разветвленных полимерах с $\bar{M} > \bar{M}_c$, обусловливающие, как принято считать, увеличение темпа зависимости их вязкости от ММ. Действительно, ранее было показано [7], что для линейных ОДУЭ показатель степени в зависимости вязкости от \bar{M}_w незначительно превышает 2.

В ИК-спектрах термостатированных образцов ОДУЭ уменьшаются полосы колебаний эпоксидного кольца (860 cm^{-1}) и групп NH (3325 и 1523 cm^{-1}), а также появляется поглощение гидроксильных групп (3600 – 3450 cm^{-1}) и групп C=O в области 1750 cm^{-1} . Как было показано [3], это согласуется с протеканием характерной для эпоксиуретанов внутримолекулярной реакции [8] с образованием оксозолидонового цикла:



Однако факт протекания этой реакции не объясняет наблюдаемого возрастания ММ ОДУЭ в результате термостарения. Увеличение ММ может происходить при взаимодействии гидроксильной группы оксозолидонового цикла с эпоксидной группой соседней молекулы ОДУЭ, не затронутой реакцией циклизации [3]



Более того, в принципе возможно взаимодействие эпоксидной группы третьей молекулы ОДУЭ со вторичной гидроксильной группой продукта II. В этом случае ОДУЭ становится разветвленным. Таким образом, мерой протекания межмолекулярной реакции, приводящей к увеличению молекулярной массы ОДУЭ в результате термостарения, является разность мольных расходов эпоксидных и уретановых групп в образцах, $\Delta N_e - \Delta N_y$, а концентрацию разветвленных макромолекул можно оценить по величине $\Delta N_e - 2\Delta N_y$, поскольку линейные молекулы могут образовываться только в результате взаимодействия эпоксидной группы одной молекулы с первичной гидроксильной группой зациклизованного концевого фрагмента I другой молекулы, число же последних, очевидно, равно ΔN_y .

В ИК-спектрах разбавленных растворов образцов ОДУЭ в процессе термостарения наблюдается появление полосы 1750 cm^{-1} , характерной для колебаний карбонильных групп в оксозолидоновом цикле [9] и уменьшение оптической плотности полосы 3434 cm^{-1} , соответствующей колебаниям NH-групп, не связанных водородной связью (рис. 4). Было предложено [3] использовать оптическую плотность полосы 3434 cm^{-1} для расчета величины ΔN_y . При этом показано, что в процессе термостарения ОДУЭ всегда $\Delta N_e > \Delta N_y$, что подтверждает протекание реакции (2). Из рис. 5 следует, что между величинами ΔN_e и ΔN_y , наблюдается однозначное соответствие независимо от температуры термостарения. Расход уретановых групп, рассчитанный по изменению оптической плотности полосы 3434 cm^{-1} , составляет $\sim 80\%$ расхода эпоксигрупп.

В то же время обращают на себя внимание следующие особенности ИК-спектров: в спектре разбавленного раствора термостатированного ОДУЭ в отличие от спектра модельной структуры I [3] отсутствует полоса 3625 cm^{-1} , характеризующая первичные гидроксильные группы оксо-

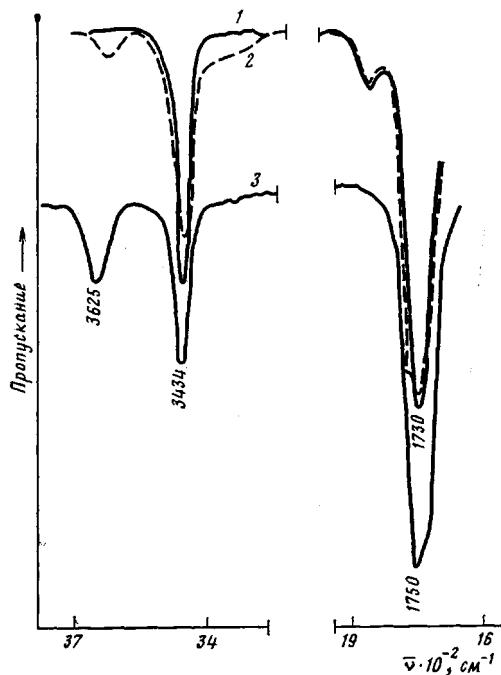


Рис. 4. ИК-спектры растворов исходного ОДУЭ (1), ОДУЭ после термостарения в течение 96 ч при 100° (2) и модельного продукта реакции (1) (3) [3]

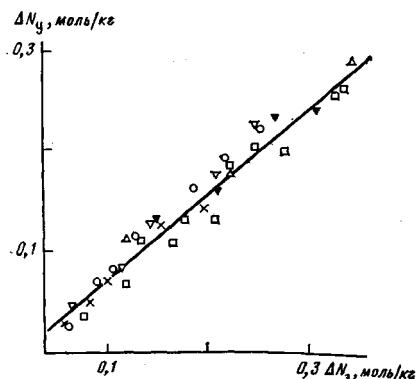


Рис. 5

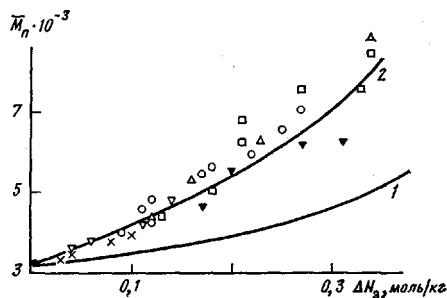
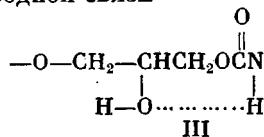


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость расхода уретановых групп, рассчитанного по оптической плотности полосы 3434 см⁻¹, от расхода эпоксидных групп при термостарении ОДУЭ при различных температурах

Рис. 6. Зависимость среднечисленной молекулярной массы ОДУЭ от расхода эпоксидных групп. Точки — эксперимент, кривые — расчет без учета (1) и с учетом (2) образования внутримолекулярной водородной связи

золидонового цикла, и имеет место сравнительно слабое поглощение в области 3600–3300 см⁻¹ (рис. 4). Это можно объяснить протеканием в ОДУЭ реакции (2), сопровождающейся образованием в продукте реакции внутримолекулярной водородной связи



Поглощение NH и OH-групп в структуре III приходится на область 3600–3300 см⁻¹ [10, 11]. Образование группами NH внутримолекулярной водородной связи, как и реакция циклизации, приводит к уменьшению поглощения на частоте 3434 см⁻¹. При условии, что все первичные гидро-

ксильные группы в продукте реакции (1) вступили в реакцию (2), а в конечном продукте последней полностью реализованы водородные связи III, величина ΔN_y , определенная из оптической плотности полосы 3434 см⁻¹, будет в 2 раза больше истинного расхода уретановых групп. Судить об истинном характере химических процессов, происходящих при термостарении ОДУЭ, можно на основе сравнения их ММ, определенных экспериментально и вычисленных, исходя из данных ИК-спектроскопии.

Преобразуя формулу, полученную Краусом и Граувером при описании ассоциации полибутадиена с карбоксильными концевыми группами [12], можно предложить следующее соотношение для среднечисленной молекулярной массы ОДУЭ, подвергнутого термостарению

$$M = \frac{\bar{M}_n^0}{1 - \bar{f}_n(\Delta N_x - \Delta N_y)/N_x^0},$$

где \bar{M}_n^0 — среднечисленная ММ исходного ОДУЭ; \bar{f}_n — среднечисленная функциональность; N_x^0 — концентрация эпоксидных групп в исходном образце; ΔN_x и ΔN_y — уменьшение концентрации соответственно эпоксидных и уретановых групп в результате термостарения.

Из результатов расчета следует (рис. 6), что экспериментальным данным лучше соответствует модель, включающая предположение об образовании внутримолекулярной водородной связи структуры III. Тогда баланс рассмотренных выше реакций, протекающих при термостарении ОДУЭ, сводится к следующему (рис. 5): ~40% общего расхода эпоксидных групп идет на реакцию (1), такое же количество на линейный рост макромолекул, а ~20% обуславливает образование разветвлений.

Таким образом, сочетание прямых (ИК-спектроскопия) и косвенных (ММР, вязкость) методов исследования позволило уточнить механизм процессов, происходящих при термостарении олигодиенуретанэпоксида.

Полученные результаты могут оказаться полезными для корректировки процесса отверждения ОДУЭ при переработке их в эластомеры.

ЛИТЕРАТУРА

- Петров Г. Н., Раппопорт Л. Я., Файнштейн Б. И., Бляхман Е. М., Коган Ф. С. А. с. 283569 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1970, № 31, с. 109.
- Петров Г. Н., Лыкин А. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1203.
- Иукович И. В., Раппопорт Л. Я., Коренная А. Б., Петров Г. Н. Каучук и резина, 1982, № 2, с. 7.
- Петров Г. Н., Лисочкин Г. Ф., Шмагин В. П., Шибанова О. М. А. с. 224060 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1968, № 26, с. 79.
- Kraus G., Gruver J. T. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 1, p. 105.
- Романовский Г. К., Раппопорт Л. Я., Павлов Н. Г., Петров Г. Н., Сапожников И. М. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2241.
- Романовский Г. К., Валуев В. И., Гордеева С. Б., Шляхтер Р. А. Каучук и резина, 1981, № 2, с. 12.
- Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Онисова Л. А., Павлюков С. А. Химия и хим. технология, 1978, т. 21, № 8, с. 1220.
- Город А., Форд Р. Спутник химика/Пер. с англ. Розенберга Е. Л. М.: Мир, 1976.
- Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.
- Боярчук Ю. М., Раппопорт Л. Я., Никитин В. Н., Анухтина Н. П. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 5, с. 778.
- Kraus G., Gruver J. T. Rubber Chem. and Technol., 1969, v. 42, № 3, p. 800.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
16.I.1984

CORRELATION BETWEEN MOLECULAR CHARACTERISTICS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF OLIGODIENEURETHANEPOXIDE DURING THERMAL AGEING

Romanovskii G. K., Korennaya A. B.. Valuev V. I.

S u m m a r y

The change of molecular characteristics and dynamic viscosity of oligodiene with urethanepoxide and groups proceeding as a result of its thermal ageing has been studied. On the basis of comparison of IR-spectra, viscosity and MMD of oligomer the chemical reactions proceeding during thermal ageing are discussed and quantitatively described.