

УДК 541(64+24)

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ
ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС
ФОРМИРОВАНИЯ СШИТЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ
И ИХ СВОЙСТВА**

Горбушина Г. А., Ольхов Ю. А., Батурина С. М.

На примере композиций, состоящих из полиоксипропиленгликолей различных молекулярных масс и узкого молекулярного-массового распределения, триметилолпропана и 2,4-толуилендиизоцианата, изучена кинетика уретано- и гелеобразования, рассчитаны и экспериментально измерены критические и структурные параметры процесса гелеобразования и отверженных полиэфируретанов. После «точки геля» обнаружены процессы неэффективной макроциклизации, глубина протекания которых возрастает с увеличением ММ полиоксипропилендиола. Измерены физико-механические свойства полиуретанов.

В литературе широко обсуждается вопрос о влиянии ММ и ММР олигомеров на физико-химические и механические свойства полученных на их основе сетчатых полимеров [1–5]. Однако имеющиеся по этим вопросам данные крайне противоречивы, а данные по кинетике формирования сшитых полимеров в зависимости от ММ и ММР исходных олигомеров, а также взаимосвязи со структурными и физико-механическими свойствами образующихся полимеров вообще отсутствуют.

В настоящей работе на примере композиций, состоящих из полиоксипропиленгликоля (ПОПГ), 1,1,1-триметилолпропана (ТМП) и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ), исследовано влияние ММ олигомера на кинетику уретано- и гелеобразования, структурные и некоторые физико-химические и механические свойства сетчатых полиэфируретанов (ПЭУ).

ПОПГ перед использованием сушили в тонкой пленке при 80° в вакууме на колонке тарельчатого типа. Содержание воды в олигомере после такой осушки не превышало 0,02 вес. %. Основные физико-химические свойства ПОПГ приведены в табл. 1. Среднечисленную функциональность f_n характеризовали отношением ММ, определенных из анализа гидроксильных групп и физическим методом.

Смешение компонентов проводили в стеклянном реакторе при остаточном давлении 0,1 мм рт. ст. при эффективном перемешивании (1400 об. мин). Синтез ПЭУ осуществляли при 60° и стехиометрическом соотношении между изоцианатными и гидроксильными группами. Кинетику уретано- и гелеобразования исследовали соответственно химическим методом и методом отбора проб с последующей экстракцией в аппарате Сокслета.

Критические параметры процесса гелеобразования рассчитывали в предположении равной активности всех гидроксильных групп по теории ветвящихся процессов

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики ПОПГ

\overline{M}_n	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	\overline{f}_n	Концентрация, вес. %		
			ОН-групп	монофункциональных молекул	низкомолекулярной фракции
970	1,03	1,98	3,23	0,13	0,68
1750	1,06	1,84	1,78	1,46	1,46
2120	1,23	1,68	1,27	3,60	3,00
2800	1,29	1,67	1,01	4,50	6,30

[6] и по известным соотношениям [7, 8]. Рассчитывали также и коэффициент эффективности спшивания α_q [9]

$$\alpha_q = \frac{\eta_{\infty} - \eta_{kp}^{exp}}{100 - \eta_{kp}^{расч}},$$

где η_{∞} – конверсия изоцианатных групп к моменту завершения процесса гелеобразования τ_{∞} ; η_{kp}^{exp} , $\eta_{kp}^{расч}$ – экспериментальная и расчетная величины конверсии изоцианатных групп в «точке геля».

Для оценки пространственной структуры сетки ПЭУ измеряли v_e и рассчитывали v концентрацию межузловых цепей [10], содержание золь-фракции w_s и равновесную степень набухания в ТГФ Q_p .

Для характеристики физико-механических свойств исследованных ПЭУ измеряли предел прочности при растяжении σ_p , относительное удлинение при разрыве ε_p и модуль упругости E . Измерение проводили на разрывной машине типа «Шоллер» с автоматической записью нагрузка – деформация при скорости растяжения 150 мм/мин. Значения σ_p , ε_p и E находили, усредняя данные пяти – семи параллельных испытаний.

В табл. 2 приведены составы композиций и кинетические параметры реакций уретанообразования. Исследованы четыре серии составов, в которых, как видно из приведенных в табл. 2 данных, в широком диапазоне варьировали концентрацию разветвляющего реагента. Кинетика накопления уретановых групп как в линейной, так и трехмерной поликонденсации имела типичный для реакции ТДИ характер [11] и была описана двумя эффективными константами скорости k_1 и k_2 . Исследование кинетики уретанообразования в линейной поликонденсации показало, что активность ОН-групп ПОПГ в диапазоне $M=1000-3000$ в реакции с ТДИ изменяется несущественно, что наблюдали и ранее [12, 13].

При трехмерной поликонденсации в композициях с различными содержанием ТМП и различной ММ олигомера значения k_2 практически не зависят от концентрации ТМП при условии $[\text{ОН}]_{\text{ТМП}} \leq [\text{ОН}]_{\text{ПОПГ}}$. В других вариантах изменения соотношения между реагентами наблюдали тенденцию к незначительному росту k_2 . Величина k_1 для всех составов возрастает с увеличением концентрации ТМП. Аналогичные результаты были получены ранее [8] при использовании сополимера ТГФ-ОП. Обращает внимание и близость абсолютных наблюдаемых констант скорости – следствие близкой к ПОПГ активности сополимера ТГФ-ОП при взаимодействии с ТДИ, поскольку он содержит в основном вторичные ОН-группы.

В табл. 3 приведены экспериментальные и некоторые расчетные кинетические и критические параметры процесса гелеобразования в исследованных композициях. Видно, что во всех без исключения составах независимо от ММ олигомера и концентрации ТМП экспериментальная величина индукционного периода τ близка к расчетной. Это свидетельствует о том, что реальный процесс формирования сетчатых ПЭУ на стадии до точки геля следует теории, а влияние монофункциональных молекул, особенно в составах на основе ПОПГ-2120 и ПОПГ-2800, находится в пределах чувствительности методов анализа. В этом отношении композиции на основе ПОПГ выгодно отличаются от составов на основе сополимера ТГФ-ОП, в них даже при большом содержании ТМП $[\text{ОН}]_{\text{ТМП}} > [\text{ОН}]_{\text{ПОПГ}}$ не наблюдается микроциклизации [8], что свидетельствует, по-видимому, о различной доле образующихся ассоциатов ТМП в олигомерах. Взаимосвязь τ^{exp} и мольной доли ОН-групп ТМП ($\rho_3 = \frac{[\text{ОН}]_{\text{ТМП}}}{\Sigma [\text{ОН}]}$) приведена на рис. 1. Для всех четырех серий составов функции $\tau^{exp} = f(\rho_3)$ прямолинейны и в аналитическом виде их можно записать уравнением

$$\tau^{exp} = K \left(\frac{1}{\rho_3} - 1 \right),$$

в котором коэффициент пропорциональности K определяется ММ олигомера (табл. 3).

Таблица 2

Состав композиций и кинетические параметры реакции уретанообразования при 60°

M_n ПОПГ	[OH] _{ПП}	[OH] _{МП}	NCO	ρ_3	NCO /OH	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$
	г-экв/л		л/г-экв·мин				
970	1,765	0,000	1,764	0,000	0,999	7,0	0,85
	1,655	1,195	1,850	0,105	1,000	8,4	1,18
	1,624	0,379	1,960	0,187	0,980	10,8	1,47
	1,551	0,724	2,270	0,318	0,998	11,5	1,07
	1,466	1,224	2,690	0,455	1,000	14,0	1,06
1750	0,950	0,000	0,951	0,000	1,001	5,3	0,64
	0,847	0,203	1,059	0,197	1,004	8,5	0,74
	0,825	0,405	1,228	0,329	0,998	10,3	0,77
	0,784	0,771	1,553	0,496	0,999	12,9	0,83
	0,770	0,950	1,720	0,552	1,000	13,5	0,86
2120	0,751	0,000	0,749	0,000	0,997	5,5	0,69
	0,642	0,311	0,950	0,326	0,997	9,3	0,67
	0,622	0,595	1,210	0,489	0,994	12,1	0,67
	0,620	0,640	1,260	0,508	1,000	12,4	0,72
	0,610	0,790	1,400	0,564	1,000	14,8	0,90
2800	0,596	0,000	0,597	0,000	1,002	5,1	0,64
	0,495	0,413	0,910	0,455	1,002	11,3	0,80
	0,484	0,608	1,092	0,557	1,000	11,8	0,81
	0,475	0,745	1,270	0,611	1,042	12,4	0,89
	0,511	0,952	1,464	0,651	1,001	14,8	1,04

Таблица 3

Критические и кинетические параметры процесса гелеобразования

M_n ПОПГ	$\tau, \text{ч}$	$\tau_\infty, \text{ч}$	$K, \text{ч}$	$\eta_{kp}, \%$	v_∞	α_q	ρ_3^{kp}
970	145,0/145	340	18,1	95,1/95,3	97,9	0,52	0,04
	72,0/80	280	18,1	91,6/92,3	97,5	0,64	0,04
	39,3/50	280	18,1	87,1/89,2	97,7	0,82	0,04
	22,4/26	280	18,1	82,9/84,5	97,6	0,76	0,04
1750	205,0/200	760	48,0	91,4/91,3	97,3	0,72	0,08
	97,3/100	600	48,0	86,7/86,8	97,2	0,78	0,08
	44,8/48	480	48,0	84,7/82,0	97,4	0,83	0,08
	34,4/44	440	48,0	80,2/81,6	97,6	0,81	0,08
2120	152,0/160	700	71,9	87,2/87,8	96,5	0,68	0,16
	73,8/80	640	71,9	82,1/83,1	97,0	0,78	0,16
	63,7/64	520	71,9	81,7/81,7	96,7	0,82	0,16
	40,4/44	440	71,9	80,2/81,0	97,2	0,82	0,16
2800	91,4/105	680	86,5	83,3/84,6	96,8	0,72	0,26
	58,8/65	600	86,5	80,4/81,6	97,0	0,78	0,26
	44,0/45	500	86,5	78,6/79,0	97,2	0,85	0,26
	27,5/30	400	86,5	77,8/78,9	97,4	0,83	0,26

Примечание. В числителе даны расчетные, в знаменателе — экспериментально определенные величины; при этом точность экспериментального определения τ и τ_∞ составляла $\pm 5\%$ от измеряемой величины, а текущая концентрация изоцианатных групп $\pm 3\%$.

Ранее расчетным путем было показано, что в предположении равной активности реагентов и отсутствия побочных процессов соотношение между временем гелеобразования τ и τ_∞^{exp} должно оставаться неизменным [14]. В действительности, как показано ранее [8], с увеличением ρ_3 величина $\Delta = \tau_\infty / \tau_\infty^{exp}$ линейно возрастает. Изменяется она и в случае

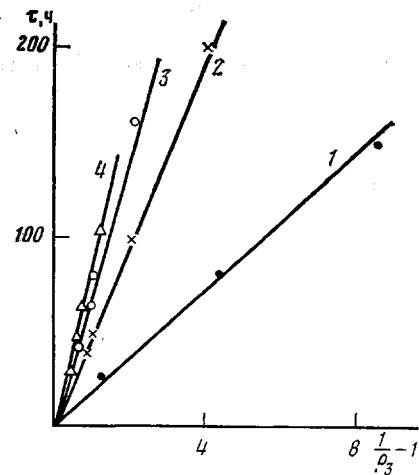


Рис. 1

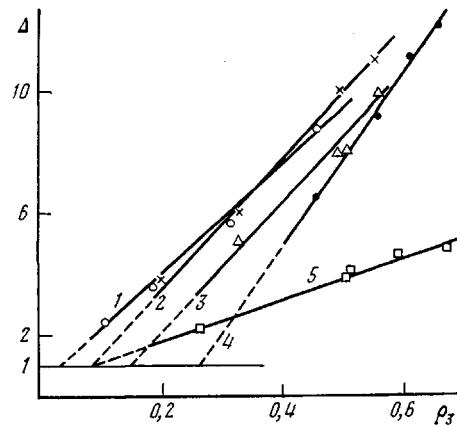


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость индукционного периода процесса гелеобразования от концентрации разветвляющего реагента в композициях на основе ПОПГ для различных ММ.
Здесь и на рис. 2–7: 1 – $M=970$, 2 – 1750, 3 – 2120 и 4 – 2800

Рис. 2. Взаимосвязь между временем начала и окончания процесса гелеобразования и составом композиций на основе ПОПГ. Прямая 5 построена по данным работы [8] для образца с $M_n=1750$

протекания при гелеобразовании неэффективной макроциклизации [9]. На рис. 2 приведена зависимость Δ от ρ_0 в исследованных композициях. Как и ожидалось, с увеличением ρ_0 величина Δ возрастает, причем темп ее роста зависит от ММ олигомера. Поскольку в исследованном интервале изменения ρ_0 полученные закономерности прямолинейны, то экстраполяцией к $\Delta=1$ для каждой серии составов определяли критическую величину ρ_0^{kp} . Оказалось, что чем больше ММ, тем больше ρ_0^{kp} и, следовательно, выше степень неэффективной макроциклизации. Для сравнения на рис. 2 приведена зависимость Δ от ρ_0 для композиций на основе сополимера ТГФ-ОП [8]. Из нее следует, что при равных ММ сравниваемые составы имеют близкие значения ρ_0^{kp} , но существенно различаются темпом роста Δ при увеличении концентрации ТМП. Таким обра-

Таблица 4

Свойства полиуретановых эластомеров

$v_e^* \cdot 10^4$, моль/см ³	w_s	Q	σ_p , МПа	ε_p , %	E , МПа
0,98/0,50	0,11	9,3	0,67	186	0,32
1,90/1,16	0,07	5,2	0,90	513	0,79
3,62/2,40	0,03	3,8	1,40	151	1,14
6,12/4,30	0,02	2,6	2,55	472	1,92
1,04/0,53	0,15	11,5	0,53	616	0,21
2,02/1,00	0,09	6,8	0,59	303	0,32
3,86/1,67	0,06	5,2	0,85	112	0,74
4,75/2,15	0,05	4,2	0,98	156	0,84
1,56/0,64	0,13	10,6	0,47	382	0,26
2,98/0,80	0,10	6,8	0,56	175	0,37
3,20/1,05	0,08	7,5	0,66	145	0,42
3,95/1,25	0,07	5,8	0,59	192	0,42
2,07/0,64	0,13	11,9	0,40	267	0,26
3,04/0,77	0,11	8,1	0,44	250	0,30
3,73/0,95	0,09	6,7	0,57	233	0,43
4,76/1,37	0,07	4,7	0,77	133	0,77

* В числителе даны расчетные, а в знаменателе — экспериментально определенные значения, причем расчет проводили без учета монофункционального мономера, поскольку его влияние находится в пределах ошибки измерения v_e .

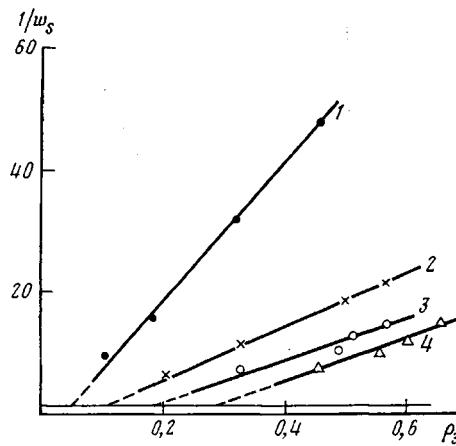


Рис. 3

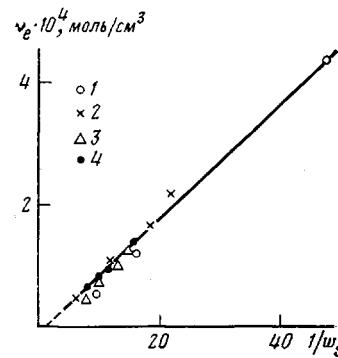


Рис. 4

Рис. 3. Содержание золь-фракции в ПЭУ на основе ПОПГ различных ММ

Рис. 4. Взаимосвязь между концентрацией межузловых цепей в сетке ПЭУ и содержанием золь-фракции

зом, при сопоставимых значениях k_2 и концентрации монофункциональных молекул в олигомере, композициям на основе ПОПГ для достижения конца гелеобразования требуется значительно больше времени, чем при использовании сopolимера ТГФ-ОП такой же ММ. Это означает, что также выше будет предельно достижимая конверсия изоцианатных групп η_∞ .

Из приведенных в табл. 4 результатов, видно, что количество золь-фракции зависит как от ММ олигомера, так и концентрации ТМП. Функции $w_{sf}(\rho_3)$ в исследованном интервале изменения ρ_3 прямолинейны в координатах $\frac{1}{w_s} - \rho_3$ (рис. 3). При экстраполяции на ось абсцисс ($w_s=1$) получили величину ρ_3^{**} . Ее значение для всех ММ того же порядка, что и при оценке этой величины из анализа критических параметров гелеобразования (табл. 3). Этот факт свидетельствует о непосредственной корреляции кинетики формирования сетчатого ПЭУ с его структурными параметрами и дефектностью сетки. Этот вывод подтверждается результатами измерения концентрации межузловых цепей сетки v_e . С одной стороны, как видно из результатов табл. 4, между экспериментальными и расчетными данными наблюдается закономерное различие, а с другой — однозначная корреляция между v_e и w_s в координатах $v_e - w_s$ для всех четырех серий ПЭУ (рис. 4). В аналитическом виде ее можно записать следующим образом:

$$v_e = 8,8 \cdot 10^{-6} \left(\frac{1}{w_s} - 1 \right)$$

Взаимосвязь между v_e и равновесной степенью набухания в ТГФ Q_p подчиняется универсальной закономерности в координатах $v_e = k_1/Q_p^2$ [15], а коэффициент пропорциональности k_1 не зависит от ММ ПОПГ и химической природы цепи олигомера и равен $36 \cdot 10^{-3}$ моль/см³.

После предварительного учета влияния монофункциональных молекул олигомера на структурные параметры сетки в общем случае различие между v_e и v является прямым следствием протекания в системе побочных процессов неэффективной макроциклизации [16]. Ранее было показано [15, 18], что с увеличением ММ олигомера растут частицы микрогеля, из которого формируется гель-фракция. В свою очередь размером частиц микрогеля определяется дальнейшее направление основной химической реакции после их присоединения к каркасу сетки. При этом возможны два варианта — меж- и внутримикрогелевое взаимодействие функциональных групп реагентов. Взаимодействие последнего типа наиболее вероятно

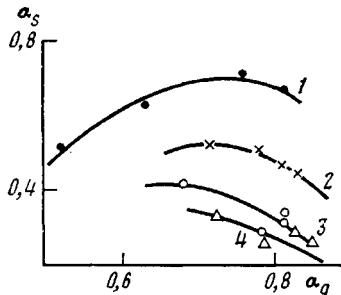


Рис. 5

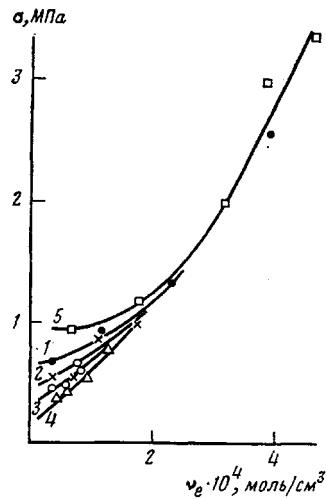


Рис. 7

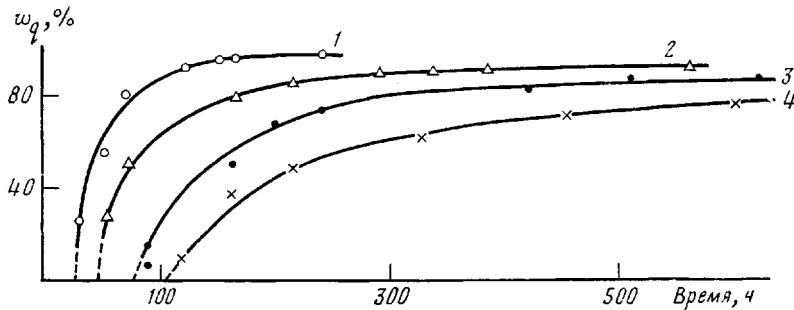


Рис. 6

Рис. 5. Взаимосвязь между коэффициентами эффективности химического и структурного сшивания

Рис. 6. Кинетические кривые гелеобразования в составах на основе ПОПГ различных ММ и значениях $\rho_3=0,455$ (1); 0,496 (2); 0,489 (3) и 0,455 (4)

Рис. 7. Зависимость предела прочности от степени сшивания ПЭУ (1-4) и сополимера ТГФ-ОП с $M_n=1750$ (5)

в более крупных микрогелевых образованиях и ведет в основном к неэффективной макроциклизации. Справедливость подобных рассуждений подтверждается, с одной стороны, существованием неоднозначной корреляции между α_q и показателем эффективности структурного сшивания $\alpha_s=v_e/v$ для композиций всех составов (рис. 5), а с другой — снижением скорости накопления геля с увеличением ММ олигомера при приблизительно постоянном значении ρ_3 (рис. 6).

Зависимость σ_p ПЭУ от v_e представлена на рис. 7. Ее характер аналогичен ранее наблюдавшемуся для полимеров на основе сополимера ТГФ-ОП, полученного некатализитической поликонденсацией [8]. Специфика влияния ММ олигомера проявляется в данном случае лишь в интервале изменения степени сшивания от 0 до $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. В этой области наблюдается прямая корреляция между пределом прочности при растяжении и ММ олигомера. Иными словами, проявляется эффект ориентационного упрочнения в результате образования дополнительных физических связей за счет ориентации цепей при деформировании ПЭУ. Количество таких связей при равенстве ММ олигомера определяется общей концентрацией уретановых групп и строением олигомерной цепи (рис. 7, кривые 2 и 5). Аналогичные рассуждения относятся и к деформационным параметрам ПЭУ (табл. 4). Взаимосвязь модуля упругости со степенью сшивания описывается уравнением кинетической теории высокозластичности с одинаковым для всех составов коэффициентом пропорциональности

при v_e , составляющим величину <3 , что характерно для структурно-неоднородных сеток [15].

Таким образом, анализ полученных в работе результатов подтвердил существование взаимосвязи между кинетикой основной химической реакции, процессом гелеобразования и структурными характеристиками отверженного сетчатого ПЭУ на основе ПОПГ. Названные эластомеры являются структурно-неоднородными полимерными сетками. Показано, что эта неоднородность формируется на стадии после точки геля и зависит от ММ используемого ПОПГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матвеева Н. Г., Киселев М. Р., Берлин А. А., Зубов П. И., Зеленова З. Г. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 3, с. 157.
2. Юрцева Е. С., Любчинская Л. И., Кузьминский А. С. Каучук и резина, 1977, № 1, с. 25.
3. Лукина Н. Е., Мюллер Б. Е., Апухтина Н. П., Сидорович Е. А., Новикова Г. Е., Марей А. И. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 1, с. 24.
4. Тюленев А. И., Константинов П. П., Чижик А. И., Костерина Г. Н., Володин В. П. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 376.
5. Юрцева Е. С., Любчинская Л. И., Динер Е. З., Кроль В. А. Каучук и резина, 1974, № 6, с. 14.
6. Gordon M. Proc. Roy. Soc. A., 1962, v. 268, p. 240.
7. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2058.
8. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 150.
9. Касумова Л. Т., Ольхов Ю. А., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12 с. 2780.
10. Cluff E. F., Gladding E. K., Pariser K. H. J. Polymer Sci., 1960, v. 35, № 146, p. 341.
11. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 12, с. 2758.
12. Григорьева В. А., Комратова В. В., Кузава А. И., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с. 2182.
13. Комратова В. В., Григорьева В. А., Ольхов Ю. А., Горбушина Г. А., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1169.
14. Забродин В. В., Зыков В. И., Чуй Г. Н., Жабенко М. А., Лагутин М. А., Морозов В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1551.
15. Ольхов Ю. А., Калмыков Ю. Б., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1681.
16. Касумова Л. Т., Калмыков Ю. Б., Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2575.
17. Липатова Т. Э., Иващенко В. К., Безрук Л. И. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1704.
18. Несторов А. Е., Липатова Т. Э., Зубко С. А., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2252.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
10.IV.1985

INFLUENCE OF MOLECULAR MASS OF POLYOXYPROPYLENE GLYCOLS ON FORMATION OF CROSSLINKED POLYESTERURETHANES AND THEIR PROPERTIES

Gorbushina G. A., Ol'khov Yn. A., Baturin S. M.

Summary

The kinetics of urethane and gel formation has been studied, some critical and structural parameters of gelation process and cured polyesterurethanes have been calculated and experimentally measured for compositions consisting of polyoxypropylene glycols of various MM and narrow MMD, trimethylolpropane and 2,4-toluylene diisocyanate. After gel point the processes of noneffective macrocyclization were observed, the depth of their proceeding increasing with increase of MM of polyoxypropylene diol. The physico-mechanical characteristics of polyurethanes were measured.