

УДК 541.64:536.4

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ТЕРМОСТАРЕНИЯ ОЛИГОДИЕНУРЕТАНЭПОКСИДА

Валуев В. И., Романовский Г. К., Богатырева С. А.

С помощью комплекса физических методов проведено изучение особенностей термостарения олигодиенуретанэпоксида, связанных со сложным молекулярным составом последнего. Показано наличие двух процессов, параллельно протекающих при термостарении: структурирования полимерной фракции и гомополимеризации низкомолекулярной диглицидилуретановой фракции. Обсуждаются факторы, обуславливающие оба процесса, а также взаимосвязь оптических свойств, молекулярных характеристик и физико-химических свойств изученных объектов.

Реакционноспособные олигомеры с уретансодержащими концевыми фрагментами кроме значительной прикладной ценности представляют существенный научный интерес. Высокая реакционная способность их концевых функциональных групп (эпоксидных, акрилатных и других), обуянная соседством последних с уретановой группой [1], обуславливает параду с достоинствами большой недостаток соединений этого класса, а именно их подверженность сравнительно быстрому самоотверждению. Поскольку этот процесс, как правило, является нежелательным, его можно рассматривать как старение олигомера. До настоящего времени исследования процесса старения олигодиенуретанэпоксида (ОДУЭ) носило качественный характер [2]. Была сделана попытка получения с помощью методов ИК-спектроскопии, ГПХ и вискозиметрии количественных характеристиках указанного процесса [3]. При этом, в частности, было установлено, что процессы старения олигомера при температуре синтеза (60°) и при более высоких (до 100°) различаются скоростями развития, но идентичны по характеру изменений в образцах. Однако полученные в указанной работе результаты описывали процесс старения ОДУЭ как целого, без учета сложности его молекулярного состава.

Работа, результаты которой приведены ниже, благодаря привлечению дополнительных методов исследования, позволила установить особенности изменения характеристик отдельных фракций и их вклад в процесс термостарения ОДУЭ. Для достижения за короткий срок существенных изменений исследуемых свойств старение проводили в условиях повышенной температуры, что, как следует из результатов работы [3], не оказывается на корректности выводов.

Изследовано термостарение двух образцов, полученных на основе блок-сополимера бутадиена и изопрена с концевыми гидроксильными группами [4], 2,4-толуилидендиизоцианата (ТДИ) и глицидола по двустадийной схеме [5]. Соотношение NCO : OH на первой стадии для образца 1 равнялось 2,05, образца 2 – 2,8; соотношение OH : NCO на второй стадии – 1,02 для обоих образцов. Термостарение проводили в негерметичной посуде при 100° . Молекулярные характеристики определяли методом ГПХ с использованием двухдетекторной хроматографической системы, аналогичной прибору «Вотерс 244». В качестве растворителя применяли хлороформ. Рабочая длина волны спектрофотометрического детектора 280 нм. Мутность растворов олигомера в хлороформе определяли на приборе СФ-26, длина волны 550 нм. Вязкость ОДУЭ определяли на вискозиметре «Ротависко» при 50° , концентрацию эпоксидных групп – титрованием HCl.

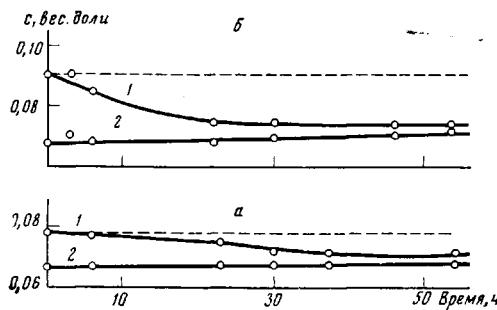


Рис. 1

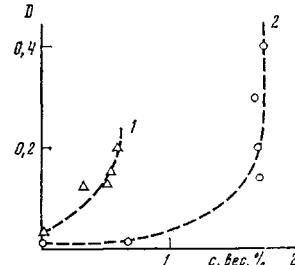


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость общей концентрации (1) и концентрации фрагментов ТДИ в полимерной фракции (2) от длительности термостарения образцов ОДУЭ. а – образец 1, б – образец 2

Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов ОДУЭ, подвергнутого термостарению, от концентрации фрагментов ТДИ в нерастворимой фракции. 1 – образец 1, 2 – образец 2

В процессе термостарения у обоих образцов ОДУЭ наблюдалось увеличение средних молекулярных масс, динамической вязкости, уменьшение концентрации эпоксидных групп, что согласуется с выводами о химическом механизме исследованного процесса, сделанными ранее [3]. Кроме того, обнаружено увеличение оптической плотности (мутности) 3%-ных растворов ОДУЭ в хлороформе.

Переходя к дальнейшему обсуждению результатов, необходимо отметить, что при получении ОДУЭ параллельно с модификацией концевых групп олигомера происходит поликонденсация [6]. В результате молекулярно-массовое распределение ОДУЭ несколько расширяется по сравнению с исходным олигодиеном, и в нем появляется низкомолекулярный продукт реакции ТДИ с глицидолом — диглицидилуретан (ДГУ). В образце 2 присутствие значительного количества ДГУ задано условиями синтеза.

При исследовании распределения фрагментов ТДИ в ОДУЭ методом двухдетекторной ГПХ обнаружено уменьшение в процессе термостарения концентрации указанных фрагментов в растворимой части образцов (растворы перед введением в хроматограф фильтровали), причем это уменьшение происходит исключительно за счет низкомолекулярной фракции, т. е. ДГУ (рис. 1). Содержание ядер ТДИ в полимерной фракции, напротив, слабо увеличивается, по-видимому, вследствие присоединения ТДИ к молекулам олигомера. Мутность растворов, возрастающая, как упоминалось выше, в процессе старения, полностью исчезает после фильтрации раствора через плотный фильтр Шотта. Эксперимент по термостарению модельной смеси исходного олигодиендиола и 6 вес.% специально полученного ДГУ [7] также показал увеличение мутности и уменьшение концентрации растворимого ДГУ при практической неизменности ММР олигодиендиола. Сопоставление полученных результатов позволяет предположить, что мутность растворов ОДУЭ обязана своим появлением именно переходу ДГУ в нерастворимое состояние (рис. 2). Необходимо отметить, что ДГУ является сильнополярным веществом с высокой концентрацией реакционноспособных групп, распределенным в слабополярной среде диенового олигомера, склонным к кристаллизации и образованию водородных связей [8]. По-видимому, уже на данной стадии термостарения по указанным выше причинам, способствующим также появлению в ОДУЭ областей с повышенной локальной концентрацией ДГУ, последний вступает преимущественно в реакцию гомополимеризации с образованием соединения, нерастворимого в органических растворителях [7].

Параллельно по тому же механизму [3], но с меньшей скоростью происходит реакция между макромолекулами. Как следует из рис. 1, в незначительной степени имеет место и перекрестная реакция. Дальней-

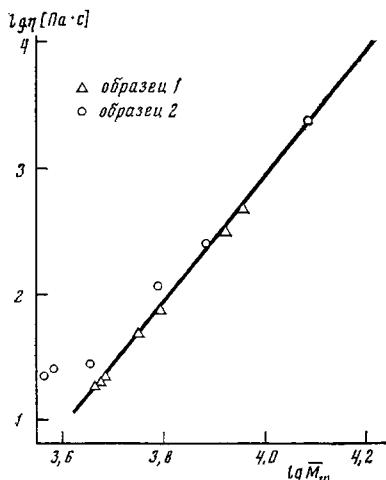


Рис. 3

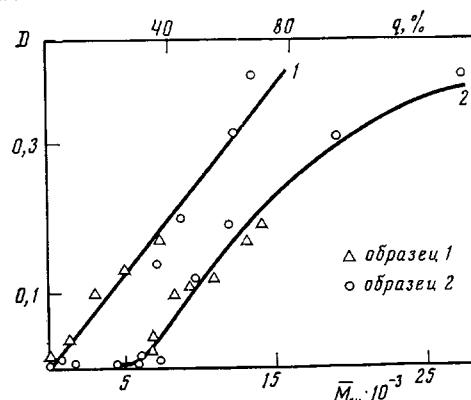


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость вязкости ОДУЭ, подвергнутого термостарению, от его средневесовой молекулярной массы

Рис. 4. Корреляция оптической плотности растворов ОДУЭ, подвергнутого термостарению, с конверсией q эпоксидных групп (1) и средневесовой молекулярной массой (2)

шее возрастание мутности при малых изменениях концентрации нерастворимой части ДГУ может быть связано с ростом степени полимеризации и с увеличением размеров частиц гомополимера ДГУ. Предложенный механизм термостарения ОДУЭ подтверждается также некоторыми особенностями зависимости вязкости исследованных образцов от средневесовой молекулярной массы \bar{M}_w , изображенной на рис. 3. При синтезе образца 2 процесс поликонденсации частично подавлен благодаря присутствию избыточного количества ТДИ. В результате \bar{M}_w образца 2 в исходном состоянии ниже, чем образца 1. В то же время присутствие в образце 2 ДГУ несмотря на низкую молекулярную массу не снижает, а при определенных условиях благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию даже повышает вязкость ОДУЭ [9]. На начальной стадии термостарения ММ полимерной фракции увеличивается незначительно, а доля растворимого ДГУ убывает. Все это приводит к отклонению соответствующих точек от строгой степенной зависимости вязкости от \bar{M}_w , которой подчиняется образец 1, содержащий минимальное количество ДГУ. При глубоких степенях термостарения обсуждаемые зависимости совпадают для образцов обоих типов.

В последние годы появился ряд работ [10], авторы которых методом спектротурбидиметрии установили существование в ОДУЭ структурных неоднородностей, разработали методику оценки их размеров, а также установили влияние структурных неоднородностей на некоторые свойства ОДУЭ и эластомеров, полученных на их основе. Можно попытаться объяснить данные, приведенные в указанных работах с помощью полученных выше результатов. Учитывая, что ОДУЭ является сравнительно низкостабильной системой, можно допустить, что его «старение» начинается уже на заключительной стадии синтеза, проводимого при $\sim 60^\circ$. Как было показано выше, при этом развиваются два процесса: гомополимеризация ДГУ, в результате которой образуются структуры, проявляющиеся в виде мутности ОДУЭ, и возникновение химических связей между олигомерными молекулами, проявляющееся в росте вязкости, \bar{M}_w и уменьшении концентрации эпоксидных групп. Вследствие параллельности этих процессов между мутностью и молекулярными характеристиками ОДУЭ существует формальная корреляция (рис. 4). Вероятно, что структурные неоднородности, регистрируемые авторами работы [10], представляют собой именно частицы нерастворенного гомополимера ДГУ, от раз-

меров и концентрации которых зависит мутность системы. Иными словами, размеры структурных неоднородностей являются косвенной характеристикой глубины «старения» полимерной фракции ОДУЭ; характеристики этой фракции фактически определяют свойства последнего. Отсюда легко объяснить, почему увеличение размеров структурных неоднородностей (т. е. увеличение \bar{M}_w и уменьшение концентрации эпоксидных групп полимерной фракции) сопровождается повышением вязкости ОДУЭ в конце его синтеза, а также снижением плотности сетки и ростом деформации при разрыве его вулканизатов [10].

Таким образом, следует различать два процесса, протекающих при термостарении ОДУЭ по аналогичным механизмам в двух относительно разделенных фазах: структурирование полимерной фракции системы, приводящее к увеличению \bar{M}_w , вязкости, изменению свойств вулканизатов, и гомополимеризация ДГУ, в результате которой изменяются оптические свойства ОДУЭ. Понимание сущности этих процессов и факторов, их определяющих, позволяет дать простое и вместе с тем физически обоснованное толкование особенностей изменения свойств ОДУЭ при термостарении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Г. Н., Лыкин А. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1203.
2. Ицкович И. В., Раппопорт Л. Я., Коренная А. Б., Петров Г. Н. // Каучук и резина, 1982. № 2. С. 7.
3. Романовский Г. К., Коренная А. Б., Валуев В. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1752.
4. Петров Г. Н., Лисочкин Г. Ф., Шмагин В. П., Шибанова О. М. А. с. 224060 СССР // Б. И. 1968. № 25. С. 79.
5. Петров Г. Н., Раппопорт Л. Я., Файнштейн Б. И., Бляхман Е. М., Коган Ф. С. А. с. 283569 СССР // Б. И. 1970. № 31. С. 109.
6. Валуев В. И., Насонова Т. П., Богатырева С. А., Синайский А. Г. // Каучук и резина. 1984. № 2. С. 5.
7. Берлин А. А., Дабагова А. К. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 7. С. 946.
8. Владимиров С. В., Маклаков Л. И., Синайский А. Г., Грасинская С. Б. // Журн. прикл. спектроскопии. 1976. Т. 25. № 3. С. 461; Владимиров С. В., Арифуллинов Ф. Р., Грасинская С. Б. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1713.
9. Романовский Г. К., Раппопорт Л. Я., Грасинская С. Б. // Исследования в области физики и химии каучуков и резин. Вып. 4. Л., 1974. С. 124.
10. Андреев В. С., Воробьев В. В., Мисюк К. Г. // Синтез полиуретанов. Киев, 1981. С. 53; Воробьев В. В., Мисюк К. Г., Фальковский М. Г., Фиошина М. А. // Физико-химия полиуретанов. Киев, 1981. С. 71.

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

Поступила в редакцию
24.III.1986

FEATURES OF THERMAL AGEING OF OLIGODIENE URETHANE EPOXIDE

Valuev V. I., Romanovskii G. K., Bogatyreva S. A.

Summary

The features of thermal ageing of oligodiene urethane epoxide related with its complicated molecular composition have been studied by the complex of physical methods. The existence of two concurrent processes is shown: structurization of the polymer fraction and homopolymerization of the low-molecular glycidylurethane fraction. The reasons causing these processes and the correlation between optical properties, molecular characteristics and physico-chemical properties of subjects under study are discussed.