

УДК 541.64 : 536.7 : 546.21

**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ОЛИГОМЕР-ОЛИГОМЕРНОЙ
СМЕСИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ**

**Головко Л. И., Румянцев Л. Ю., Шилов В. В.,
Коверник Г. П.**

Методами спектрального, реологического и оптического анализ изучено влияние фазового состояния исходной смеси простой олигоэфир — полиизоцианат на формирование сетчатых полиуретанов. Установлено, что указанные системы имеют ограниченную совместимость, для них характерны диаграммы с нижней критической температурой смешения. Фазовое равновесие исходной смеси является доминирующим фактором кинетики и механизма формирования полиуретанов: в зависимости от условий изменяется организация водородных связей и фазовое состояние системы, что и обуславливает протекание реакции полиприсоединения в кинетической или диффузионной области.

Формирование сетчатых полиуретанов широко исследовано из олигомер-мономерных композиций типа макродиизоцианат — спирт [1, 2], олигоэфиргликоль — мономерный изоцианат [3, 4], а также из умеренно концентрированных и разбавленных растворов олигомер-олигомерных составов [5—7]. Принято считать, что реакция уретанообразования в таких системах на начальных стадиях описывается уравнением реакции второго порядка [1, 8]. Однако во многих случаях отмечаются отклонения от этих закономерностей, которые обычно [1, 4, 8] связывают с влиянием водородной связи на катализ уретанообразования продуктами реакции. Вместе с тем известно [9—11], что физические взаимодействия способны изменять микро- и макрофазовую структуру в расплавах и растворах ПУ, что не может не отразиться на механизме формирования. Существенное значение при формировании структуры, а следовательно, и механизма отверждения приобретает предыстория получения материала, в частности такие факторы, как фазовый состав исходной смеси [12]. Поэтому очевидно, что для направленного воздействия на фазовую структуру и формирование смеси необходимо знать эволюцию условий термодинамического равновесия системы в зависимости от концентрации и температуры. Подобные задачи возникают при отверждении ПУ-покрытий из раствора реагирующих компонентов при одновременном удалении растворителя.

Цель настоящей работы — изучение формирования сетчатых ПУ в зависимости от фазового состояния исходной смеси гибкоцепной олигогликоль — полиизоцианатный аддукт.

Формирование ПУ изучали из композиций, включающих полиизоцианатный аддукт 2,4 и 2,6-толуилендиизоцианата с триметилпропаном (ПА) в сочетании с бифункциональными олигоэфирами — олигооксипропиленгликолями с $M=1000$ и 1500 ; концентрация растворов смесей олигомеров в бутилацетате составляла 70 и 90 вес.%, диапазон температур 25—65°, соотношение $NCO:OH=1,3$. Кинетику процесса контролировали по расходу групп NCO объемным химическим анализом; порядок реакции рассчитывали по методике [13]. Кривую сосуществования фаз системы строили по точкам помутнения, которые определяли на спектрометре оптического смешения СОС-1 [14]. Для устранения влияния роста молекулярной массы компонентов вследствие реакции полиприсоединения реакционные группы ПА блокировали метанолом. Используемые модельные аддукты с блокированными реакционными группами в силу незначительного объема последних по своим характеристикам слабо отличаются от исходного ПА, т. е. термодинамику модельных и реальных систем в начальный период формирования можно считать практически идентичной. Для построения фазовых диаграмм растворы модельных смесей готовили в циклогексаноне. О хими-

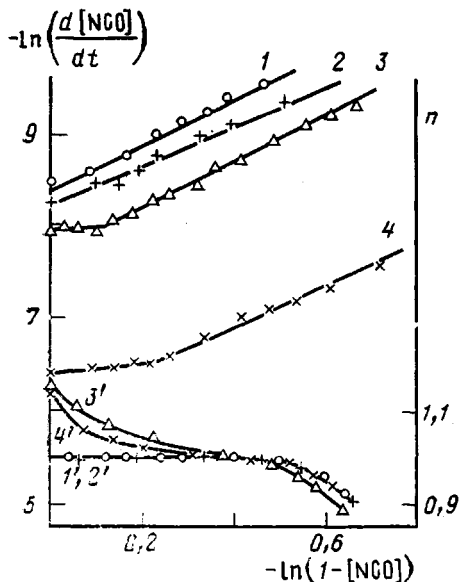


Рис. 1

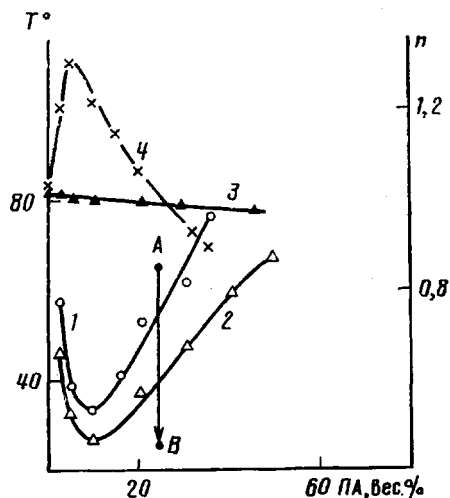


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости реакции полиприсоединения (1–4) и индекса течения n (1'–4') от конверсии изоцианатных групп в 70 (1, 1', 2, 2', 4, 4') и 90%-ных растворах в бутилацетате (3, 3') смесей олигооксипропиленгликоля и ПА при 25° (1, 1'–3, 3') и 65° (4, 4'). Молекулярная масса олигооксипропиленгликоля: 1, 1', 4, 4'–1500; 2, 2', 3, 3'–1000. Весовое соотношение олигооксипропиленгликоль : ПА=75 : 25

Рис. 2. Кривые фазового равновесия 58 (1) и 65%-ных растворов в циклогексаноне (2) смесей олигооксипропиленгликоля ($M=1500$) и ПА и зависимости индекса течения n тех же составов при 25 (3) и 65° (4)

ческих превращениях в процессе отверждения сетчатого ПУ судили по ИК-спектрам, снятым на спектрофотометре UR-20. Реологические свойства исходных систем и в процессе их отверждения изучали на ротационном вискозиметре Реотест-2 с измерительной системой цилиндр — цилиндр.

Расчет кинетических параметров показал, что в зависимости от условий порядок реакции при формировании ПУ из олигомер-олигомерной системы может изменяться от 2 до 1. На рис. 1 представлено изменение скорости формирования ПУ от глубины превращения групп NCO в логарифмических координатах при различных температурах, концентрациях олигомеров и молекулярной массе олигоэфира. Тангенс угла наклона приведенных зависимостей соответствует порядку реакции α . Как видно из рис. 1, в случае, когда образование трехмерного ПУ протекает из растворов с весовой долей олигомеров не более 70% при 25°, кинетика уретанообразования независимо от молекулярной массы олигоэфира подчиняется уравнению для реакции второго порядка (кривые 1, 2), т. е. кинетика уретанообразования в этом случае не отличается от реакций, протекающих в мономер-олигомерных, мономер-мономерных и разбавленных растворах [1, 7].

При увеличении весовой доли (кривая 3) или температуры (кривая 4) на начальных стадиях процесса α уменьшается до единицы, при достижении определенной глубины превращения изоцианатных групп (30–40%) порядок реакции меняется от первого ко второму. Изменение порядка реакции с увеличением температуры и концентрации может быть связано с тем, что контролирующим фактором кинетики процесса формирования является не химическая, а диффузионная стадия. Это может означать то, что отверждение ПУ в указанных условиях протекает в гетерогенной области, поскольку в данном случае реакция возможна при условии транспортирования реагента в зону реакции. С учетом двух стадий процесса удельная скорость реакции $w_{\text{уд}}$ составляет [15, с. 54]

$$w_{\text{уд}} = k\beta c / (k + \beta), \quad (1)$$

где k — константа скорости химической реакции, β — константа скорости диффузии, c — концентрация реагентов.

Когда скорость диффузии реагента к зоне реакции является лимитирующей, т. е. $k \gg \beta$, уравнение (1) обращается в

$$w_{уд} = \beta c \quad (2)$$

Тогда наблюдаемая скорость процесса определяется скоростью диффузии. Поскольку $w_{уд}$ зависит от c в первой степени, в диффузионной области реакция любого кинетического порядка будет протекать как реакция первого порядка, т. е. будет подчиняться уравнению (2). Учитывая, что при повышении температуры k растет значительно сильнее, чем β , влияние диффузионного торможения с увеличением температуры будет усиливаться. В промежуточных интервалах температур между 25 и 65° порядок реакции имеет дробное значение, что указывает на протекание химических реакций в смешанной области, которая характеризуется тем, что скорости химического превращения и диффузии соизмеримы [15, с. 77].

Действительно, как свидетельствует рис. 2, фазовое состояние исходной олигомер-олигомерной смеси оказывает решающее влияние на механизм формирования ПУ. На этом рисунке в качестве примера представлена диаграмма фазового состояния модельной системы олигооксипропиленгликоль — ПА с блокированными изоцианатными группами. Область фигуративных точек ниже поверхности помутнения соответствует однофазному состоянию, а выше — двухфазному. Как видно из рисунка, олигооксипропиленгликоль и ПА имеют ограниченную совместимость. Расслоение на фазы происходит при повышении температуры, т. е. в данном случае наблюдается НКТС. При 65° и весовой доле олигомеров 58% состав олигооксипропиленгликоль : ПА = 75 : 25, соответствующий соотношению NCO : OH = 1,3, является двухфазным (рис. 2, точка A). Поэтому лимитирующей стадией процесса в данных условиях является диффузия. При понижении температуры до 25° система переходит в однофазную область B, и реакция протекает в кинетической области, при этом порядок реакции закономерно увеличивается до двух.

По фазовой диаграмме легко проследить возможные изменения фазового состояния при удалении растворителя. Стрелкой указан путь эволюции системы при удалении растворителя. При увеличении концентрации олигомеров бинаодаль смещается в область низких температур, поэтому при 90%-ной концентрации смесь, очевидно, становится гетерогенной даже при 25°, с чем и связан первый порядок реакции (рис. 1, кривая 3).

Количественные характеристики термодинамики рассматриваемой системы можно найти из условия равенства химических потенциалов компонентов на кривой фазового равновесия, используя выражение Флори — Хаггинса для свободной энергии смешения [16] по профилю бинаодали. Для определения величины параметра термодинамического взаимодействия $\chi_{1,2}$ справедливо соотношение [17]

$$\chi_{1,2} = \frac{\ln(\varphi_1'/\varphi_2'') + \left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right)(\varphi_2' - \varphi_2'')}{x_1[(\varphi_2'')^2 - (\varphi_2')^2]}, \quad (3)$$

где φ_1' , φ_1'' , φ_2' , φ_2'' — концентрация ПА и олигооксипропиленгликоля в первой и во второй фазах соответственно; x_1 , x_2 — степень полимеризации ПА и олигооксипропиленгликоля, выраженная в единицах мономерного звена гликоля. С учетом влияния растворителя значение $\chi_{1,2}$ для температуры 40° оказалось равным 0,907. В то же время критическое значение этой характеристике, оцениваемое из молекулярной массы ПА и олигооксипропиленгликоля, равно 0,118. С понижением температуры величина $\chi_{1,2}$ падает, приближаясь к его критическому значению, ниже которого система совместима.

Для неполярных олигомер-олигомерных систем, как правило, характерны диаграммы с верхней критической температурой смешения [18].

В рассматриваемых составах появление НКТС связано с перераспределением водородных связей при изменении температуры. Из-за усиления теплового движения молекул при нагревании уровень взаимной ориентации в ПУ-системах понижается за счет диссоциации водородных связей между реагирующими молекулами, отличающимися природой и гибкостью. При этом контакт функциональных групп в однородных макромолекулах усиливается, протекающая сегрегация и самоассоциация приводит к другой организации водородных связей и сопровождается увеличением степени упорядоченности, а следовательно, понижением энтропии смешения. Согласно работе [19], именно уменьшение энтропии смешения является истинной причиной фазового расслоения в системах с НКТС в отличие от систем с ВКТС. Условием же взаимной совместимости в ПУ-системах служит восстановление числа контактов между разнородными реагирующими молекулами, которые реализуются с понижением температуры.

Высокий уровень водородных связей в исследуемых системах порождает и другую особенность, проявляющуюся в различных отклонениях от ньютоновского течения, которые можно оценить по величине индекса течения n . Величину аномалии вязкости определяли по отклонению n от единицы в степенном законе течения [20, с. 176]

$$\tau = k\dot{\gamma}^n, \quad (4)$$

где τ — напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига.

На рис. 2 (кривые 3, 4) в качестве примера приведена зависимость индекса течения от состава для модельной смеси олигооксипропиленгликоль : ПА=75:25 при 25 и 65°. Из этих кривых видно, что двухфазность системы является достаточным условием для возникновения аномалии вязкости. Это проявляется в резком отклонении при сдвиговом течении модельной смеси при температуре выше 25° и незначительном отклонении от ньютоновского течения для однофазной системы.

Однако аномалии вязкости в исследуемой гетерогенной системе в отличие от других олигомер-олигомерных систем имеют свою особенность. Сдвиговые напряжения, обычно способствующие разрушению структуры и уменьшению индекса течения, в данном случае, напротив, порождают ее, т. е. приводят к антикисотропии, характеризующейся ростом вязкости с увеличением τ и $\dot{\gamma}$. Это явление, как правило, проявляется в растворах полярных полимеров, в частности ПУ [21, с. 118], где макромолекулы способны к избирательному взаимодействию и возможно образование дополнительной флуктуационной сетки водородных связей. При течении таких растворов деформация усиливает межмолекулярное взаимодействие. Увеличение числа контактов при этом становится доминирующим эффектом по сравнению с действием гидродинамического поля.

Аномалия вязкости в гетерогенной смеси обусловлена структурой флуктуационной сетки зацеплений, образованной однородными молекулами в пределах фазы и разнородными молекулами в межфазной области. При этом решающее значение приобретает различие в гибкости макромолекул, образующих сетку зацеплений и, следовательно, времени их релаксации [22, с. 222]. Так, олигооксипропиленгликоль является типичным гибкоцепным олигомером, его молекулярная цепь состоит как минимум из шести-семи сегментов Куна [23], тогда как макромолекула ПА представляет собой весьма жесткую разветвленную трехлучевую систему, размер каждого плеча которой 12 Å [24]. С этим связано также то обстоятельство, что при небольших различиях молекулярной массы олигооксипропиленгликоля и ПА кривые помутнения имеют резко асимметричный характер (рис. 2).

Оценка степени отклонения от ньютоновского течения в реакционно-способных системах выявила их аналогию с модельными системами. Как видно из рис. 1, композиции при 25° на начальной стадии отверждения являются ньютоновскими жидкостями с $n=1$; при 65° они все переходят в двухфазное состояние с $n>1$. По мере протекания реакции индекс течения последовательно уменьшается до единицы, что связано с гомогенизацией разделенной структуры и переходом системы в ньютоновскую жидкость.

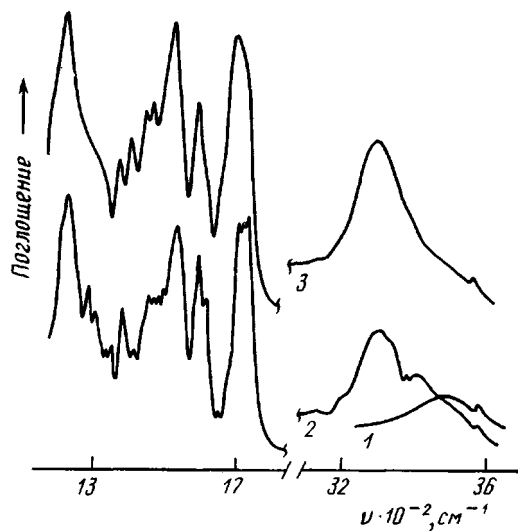


Рис. 3. ИК-спектры олигооксипропиленгликоля с $M=1000$ (1), исходной смеси олигооксипропиленгликоля с ПА (2) и отвержденного полиуретана (3)

При достижении 40–50%-ной конверсии групп NCO во всех системах независимо от исходного фазового состояния с увеличением скорости сдвига происходит обычное тиксотропное разрушение структуры ($n < 1$). Это связано с разрывом физических связей, число которых в процессе отверждения увеличивается.

Влияние водородных связей на процесс формирования ПУ подтверждается данными ИК-спектрального анализа. Как видно из рис. 3, на спектре олигоэфира имеются широкие полосы поглощения в области валентных колебаний групп OH, включенных во внутри- и межмолекулярные водородные связи различного типа ($3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$). Положение пиков и характер огибающей кривой указывают на различную степень ассоциации гидроксильных групп олигоэфира. Реакционноспособные группы в таких ассоциатах не все вступают во взаимодействие с группами NCO и присутствуют даже в отвержденном ПУ, о чем свидетельствует полоса поглощения с максимумом при 3580 см^{-1} на ИК-спектре отвержденного полимера (рис. 3, кривая 3). При разбавлении смесь переходит в гомогенную, что связано с разрушением физических связей и высвобождением гидроксильных групп, способных участвовать в реакции уретанообразования. На это указывает возрастание скорости процесса и изменение порядка реакции от первого ко второму.

Исключение из зоны реакции, протекающей в гетерогенной исходной системе, части групп OH олигоэфира приводит к разбалансу соотношения NCO : OH в сторону увеличения изоцианатных групп по сравнению с исходным значением. Это создает условия для сегрегации жесткого изоцианатуретанового фрагмента и протекания вторичных реакций. Из спектральных данных, полученных в процессе отверждения исследуемых систем, видно увеличение интенсивности полосы с максимумом 1410 см^{-1} , отвечающей колебаниям карбонила в изоциануратном цикле, с одновременным смещением максимума поглощения карбонила с 1735 до 1710 см^{-1} , что также характерно для образования изоциануратов. Наряду с этим отмечается уменьшение интенсивности, а на глубоких стадиях превращения — исчезновение полосы 1280 см^{-1} , которую относят к поглощению аллофоната (кривые 2, 3). Такое изменение спектра указывает на возникновение тримеров изоцианатов последовательно через уретан и аллофонат по механизму, показанному в работе [25]. При этом образование тримера протекает лишь в присутствии олигоэфира. По-видимому, примеси, присутствующие в олигооксипропиленгликоле, катализируют процесс тримеризации, поскольку олигоэфир имеет слабощелочную реакцию. Можно по-

лагать, что тримеризация изоцианатов является следствием гетерогенности в растворах олигомер-олигомерных систем, поскольку образование изоциануратов из совместимых систем не наблюдается.

Таким образом, доминирующим фактором кинетики и механизма формирования сетчатых ПУ из олигомер-олигомерных систем является фазовое состояние исходной смеси компонентов. Природа фазового расслоения определяется обычными термодинамическими закономерностями расслоения, при этом особую роль играет специфическое взаимодействие за счет водородных связей. В зависимости от условий формирования изменяется организация водородных связей и фазовое состояние системы, что обуславливает протекание реакции полиприсоединения в кинетической или диффузионной области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев, 1974. 207 с.
2. Липатова Т. Э., Бакало Л. А. // Кинетика и механизм реакции образования полимеров. Киев, 1977. С. 76.
3. Батулин С. И., Ольхов Ю. А., Луговой В. Б., Энгелис С. Г. // Синтез и физико-химия полимеров. Киев, 1973. Вып. 12. С. 58.
4. Энгелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный анализ учета влияния среды. М., 1973. 416 с.
5. Сметанкина Н. П., Опря В. Я., Омельченко С. И. // Синтез и физикохимия полимеров. Киев, 1976. Вып. 19. С. 25.
6. Кадурина Т. И., Омельченко С. И. // Синтез и физикохимия полимеров. Киев, 1976. Вып. 19. С. 31.
7. Ласковенко Н. Н., Сытник Л. Л., Кривиченко Г. Н., Омельченко С. И. // Композиционные полимерные материалы. Киев, 1985. № 27. С. 21.
8. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов/Пер. с англ. под ред. Энгелиса С. Г. М., 1968. 470 с.
9. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев, 1970. 280 с.
10. Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С. // Успехи химии, 1977. Т. 46. № 2. С. 320.
11. Wopart R. // Angew. Macromolek. Chemie. 1977. № 2. В. 259.
12. Межиковский С. М. // Каучук и резина. 1985. № 11. С. 40.
13. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М., 1976. 464 с.
14. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. 300 с.
15. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., 1967. 491 с.
16. Scott R. L. // J. Chem. Phys. 1949. № 17. P. 268.
17. Котова А. В., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 460.
18. Patterson D., Robard A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 4. P. 690.
19. Brinke T. G., Karasz F. E. // Macromolecules. 1984. V. 18. № 4. P. 815.
20. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 441 с.
21. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М., 1985. 240 с.
22. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 303 с.
23. Abe A., Hivato T., Tsuvuta T. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 6. P. 1092.
24. Lipatova T. E., Ghilow V. V., Minenko N. N. // Angew. Makromolek. Chemie. 1981. В. 100. № 1154. S. 99.
25. Бакало Л. А., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С. // Докл. АН УССР. 1983. Т. 268. № 4. С. 879.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию 2.VII.1987

INFLUENCE OF THE PHASE STATE OF THE OLIGOMER-OLIGOMER MIXTURE ON THE FORMATION OF NETWORK POLYURETHANES

Golovko L. I., Rumyantsev L. Yu., Shilov V. V.,
Kovernik G. P.

Summary

Influence of the phase state of the initial mixture oligoether - polyisocyanate on formation of network polyurethanes has been studied by spectral, rheological and optical analysis methods. The systems under study have the limited compatibility and are characterized by diagrams having the lower consolute temperature. The phase equilibrium of the initial mixture is the main factor of kinetics and mechanism of formation of polyurethanes. With variation of conditions the organization of hydrogen bonds and phase state of a system are changed and as a result the polyaddition reaction can proceed either in the kinetic or in the diffusional region.