

УДК 541.64:539.2

© 1991 г. Л. С. Шейнина, Р. А. Веселовский, Л. А. Марковская,
В. В. Давиденко

**РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ОЛИГОУРЕТАНЫ
И СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ
НЕСОВМЕСТИМЫХ ОЛИГОЭФИРОВ**

Изучены особенности поведения олигоуретанов с концевыми изоцианатными группами на основе смесей несовместимых простого и сложного трифункциональных олигоэфиров и сетчатых полимеров, полученных отверждением олигомеров влагой воздуха. Исследованные олигоуретаны являются самостабилизирующими эмульсиями, в которых концентрация дисперсных частиц в единице объема линейно зависит от содержания компонента на основе сложного олигоэфира. Их реологическое поведение и кинетика отверждения в тонком слое характерны для гетерофазных систем с развитой границей раздела. Исследована морфология отверженных полиуретанмочевин, которыми являются изученные полимеры. Обнаружено закономерное упорядочение их микроструктуры по мере возрастания содержания компонента на основе сложного олигоэфира, что согласуется с ростом прочности kleевых соединений на основе изученных полиуретанмочевин.

В настоящее время полимерные смеси являются самостоятельной областью науки о полимерах, рассматривающей эти системы с позиций термодинамической совместимости и коллоидно-химических представлений. Несмотря на то, что для получения таких полимеров используют разные подходы [1–6], общий принцип сохраняется: комбинация известных полимеров или олигомеров позволяет получить материал с новыми свойствами [1, 2, 5], не прибегая к синтезу новых веществ. К этому разделу полимерной химии относятся и полученные на основе смесей взаимно нерастворимых гидроксилсодержащих олигоэфиров полимеры, при использовании которых в качестве kleев добиваются улучшения ряда эксплуатационных характеристик [7]. Показано, что в 2 раза возрастает адгезионная прочность и улучшается водостойкость kleевых соединений по сравнению с полимерами на основе каждого из олигомеров отдельно [7], но каковы причины такого изменения свойств оставалось невыясненным. Представляло интерес установить, к какому типу полимерных смесей относятся отверженные на основе несовместимых олигомерных триолов полимеры и в связи с этим изучить особенности, определяющие формирование полимера с улучшенными свойствами. Решению данных задач посвящено настоящее исследование.

Объектом исследования служили олигоуретаны (ОУР) с концевыми изоцианатными группами, синтезированные на основе пары трифункциональных олигоэфиров: полиоксипропилентриола с $M_n \approx 3 \cdot 10^3$ (I) и аддукта trimethylolpropana и диэтиленгликоля с адициновой кислотой с $M_n \approx 2,2 \cdot 10^3$ (II), а также полимеры на их основе, образованные в результате отверждения влагой воздуха. Олигоэфиры перед синтезом высушивали при 100° под вакуумом (133 Па) до содержания влаги по Фишеру $\leqslant 0,02\%$. В качестве изоцианатсодержащего компонента использовали перегнанную под вакуумом (13 Па) смесь изомеров 2,4- и 2,6-толуилендизоцианата в соотношении 65 : 35 (ТДИ). Синтез преполимеров проводили при 50° и непрерывном перемешивании при постоянной скорости 200 об/мин, используя двукратный избыток NCO-групп по отношению к общему количеству OH-групп в реакционной смеси. Мольное соотношение простого и сложного олигоэфиров варьировали от 100 : 1 до 1 : 1. Изоцианатные числа синтезированных ОУР, найденные химическим титрованием [8], были близки к расчетным значениям.

Реологические исследования проведены на приборе «Реотест-2» в измерительном узле, состоящем из двух соосных цилиндров, при разных скоростях сдвига, который перед заливкой ОУР заполняли осущенным аргоном. Температура измерений $25 \pm$

$\pm 0,1^\circ$. Оценку межфазного натяжения реакционных смесей в ходе синтеза ОУР проводили методом лежащей капли [9]. Адгезионную прочность измеряли по ГОСТ 14760-69 методом нормального отрыва клеевых соединений сталь – сталь на разрывной машине FM-1000. Структуру эмульсий исследовали методом контрастной оптической микроскопии [10]. Микроструктуру отверженных полимеров изучали с помощью электронного микроскопа JEM-100C методом углеродных реплик поверхности отшлифованных образцов. Кинетику отверждения исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе «Specord IR-75» между стеклами NaCl с использованием тонких тефлоновых прокладок. Количественную оценку проводили по изменению полосы поглощения NCO-групп 2280 см^{-1} ; в качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения СН-групп 2940 см^{-1} . Термogrавиметрические исследования осуществляли на дериватографе Q-1500D на воздухе со скоростью подъема температуры 5 К/мин от 20 до 700° . Использовали навеску полимеров 50 мг , в качестве инертного вещества – Al_2O_3 , исследования проводили в керамических тиглях.

Изучаемая пара олигоэфиров и преполимеры, синтезированные на основе каждого из них отдельно, во всем рассматриваемом интервале соотношений компонентов в области температур от комнатной и выше являются несовместимыми, а их смеси – кинетически неустойчивыми. Одновременный синтез на основе олигоэфиров I и II позволяет получить ОУР, которые в интервале соотношений $100 : 1-5 : 1$ кинетически устойчивые системы. По данным оптической микроскопии, они представляют собой эмульсии, диспергированная фаза которых характеризуется сферическими образованиями диаметром, преимущественно $(5-10) \text{ мкм}$. В первом приближении можно допустить, что непрерывной фазой в смеси является менее вязкий и имеющийся в большем количестве компонент [11]. Преполимеры на основе олигомеров I или II имеют вязкость соответственно $2,6$ и $62 \text{ Пс}\cdot\text{с}$; к тому же объемная доля олигомера I во всех исследованных случаях (таблица) существенно больше, чем компонента на основе олигомера II. Таким образом, достаточно вероятно, что в диспергированном состоянии находится ОУР на основе олигоэфира II, тем более, что концентрация дисперсных частиц в единице объема тем выше, чем ближе мольное соотношение олигоэфиров к единице (рис. 1, кривая 1).

Особенностью синтезированных ОУР является то, что они представляют собой устойчивые эмульсии без введения специальных активных на межфазной границе веществ. Самостабилизация является результатом химических взаимодействий между реагентами, сопровождающихся минимизацией межфазного натяжения: на границе раздела со ртутью оно уменьшается в ходе синтеза на 100 мН/м .

Реологическое поведение синтезированных олигууретанов также типично для эмульсий. Из рис. 2 следует, что преполимеры на основе каждого из олигоэфиров (кривые 1, 6), а также их смесей с объемной долей олигоэфира $> 0,9$ (кривые 7–9) являются ньютоновскими жидкостями. В то же время ОУР с более высоким содержанием олигомера II в области низких скоростей сдвига характеризуются неニュтоновским поведением и постоянством вязкости во всем остальном интервале сдвиговых напряжений (кривые 2–4). Таким образом, наблюдается поведение обычное для эмульсий при переходе от разбавленных к концентрированным системам [12]. В последнем случае возможно взаимодействие между частичками дисперсной фазы, имеющими сольватную оболочку или структур-

Экспериментально найденные и расчетные значения констант скоростей реакций отверждения при 25° реакционноспособных ОУР разного состава

Мольное соотношение компонентов I : II	Объемная доля компонента на основе олигомера I	$k_{\text{эф}} \cdot 10^2$	$k_p \cdot 10^2$
		л/моль·с	л/моль·с
0 : 1	0,0	7	—
1 : 1	0,61	43	23
2 : 1	0,76	40	27
5 : 1	0,89	31	31
40 : 1	0,98	35	34
1 : 0	1,0	35	—

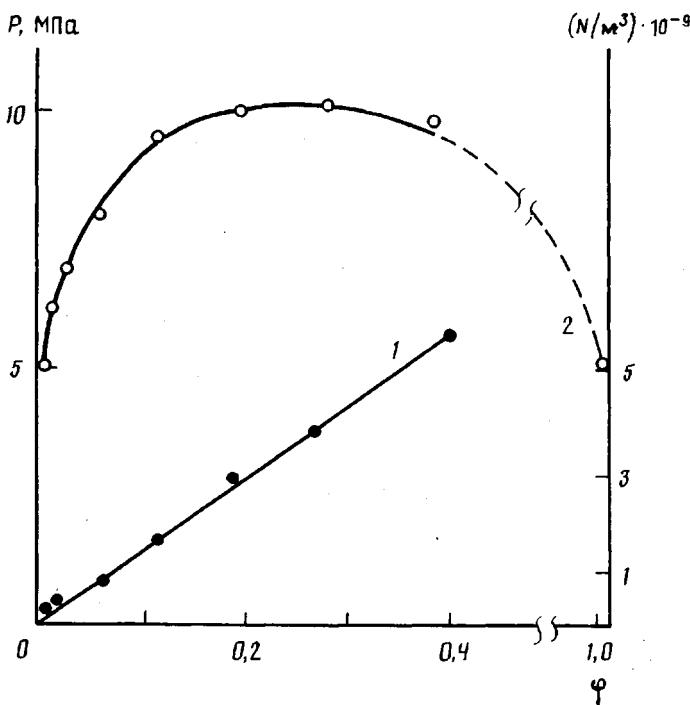


Рис. 1. Зависимость количества частиц N дисперсной фазы в единице объема (1) и усилия на нормальный отрыв P (2) от объемной доли φ компонента на основе олигомера II в ОУР и отверждених на их основе полимерах

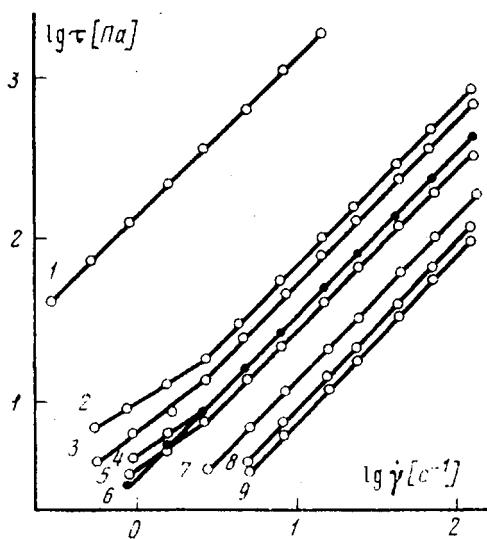


Рис. 2. Кривые течения ОУР на основе олигомеров II (1) и I (6) и их смесей при мольном соотношении I:II, равном 1 (2), 2 (3), 5 (5), 10 (7), 40 (8) и 100 (9)

но-механический барьер в дисперсионной среде, обеспечивающий стабильность эмульсии. Последнее придает системе вязкоэластические свойства. Из рис. 1 следует, что прямая зависимость между изменением адгезионной прочности и ростом в системе содержания частиц дисперсионной фазы отсутствует, а оптимальные адгезионные характеристики достигаются при отверждении тех ОУР на основе смесей олигоэфиров, для которых в жидкком состоянии характерно неньютоновское поведение (рис. 2).

Для ответа на вопрос, не следует ли связывать увеличение адгезионной прочности в смесях с различиями в химическом строении отверженных влагой воздуха ОУР на основе олигомера I и его смесей с олигомером II, проведено термогравиметрическое исследование. Определены потери массы и показано, что во всех случаях 54–56% вещества деструктирует в области 300–370°, а 2–4% – при 370–400°, характерных соответственно для мочевинных и изоциануратных структур на основе ТДИ [13]. Остальная деструкция исследованных полимеров происходит за счет уретановых связей (250–300°) и углеродного скелета молекулярных цепей (400–550°). Таким образом, отличий в сформированной химической структуре отверженных полимеров, характеризующихся разной адгезионной прочностью, не наблюдается. Все они представляют собой преимущественно полиуретанмочевины с небольшим содержанием изоциануратных структур и являются, по данным метода динамической механической спектроскопии, сетчатыми полимерами с плато высокоэластичности в области 40°.

Характер концентрационной зависимости адгезионной прочности (рис. 1, кривая 2) при линейном росте количества частиц дисперсной фазы в единице объема (рис. 1, кривая 1) и существование связи между достижением максимальной адгезионной прочности и структурированным состоянием неотверженного преполимера могут быть следствием известного для дисперсных систем упорядочения микроструктуры дисперсионной среды. Что касается макроструктуры, то в отверженных олигууретанах она практически соответствует исходному состоянию, только диспергированные частицы имеют не сферическую, а эллипсовидную форму. Как видно из рис. 1, по мере уменьшения количества дисперсных частиц в единице объема эффект структурирования системы перестает проявляться (рис. 2, кривые 7–9), а адгезированная прочность постепенно снижается.

Исследование с помощью метода электронной микроскопии позволило убедиться, что предположение об изменении структуры полимеров, полученных на основе смесей олигоэфиров, на надмолекулярном уровне справедливо. На рис. 3 представлены типичные микрофотографии для каждого из исследованных полимеров. Из него видно, что полимеры с большим содержанием олигомера II характеризуются наличием упорядоченных надмолекулярных образований диаметром 30–100 нм в виде цепочек различной протяженности (рис. 3, б, в). При увеличении в полимере составляющей на основе соединения I (рис. 3, г) диаметр глобулоподобных образований возрастает до 200 нм, а упорядоченность приобретает периодический ячеистый характер. Можно сказать, что при такой тенденции в изменении состава полимера его микроструктура приближается к микроструктуре отверженных индивидуальных ОУР (рис. 3, а), когда морфология характеризуется произвольным расположением надмолекулярных образований диаметром ~450 нм. Таким образом, из морфологических данных следует, что по мере увеличения в них содержания компонента на основе олигомера II, для их микроструктуры характерна возрастающая степень упорядоченности, особенно проявляющаяся в области соотношений компонентов, в которой достигаются максимальные значения адгезионной прочности.

Подтверждением изменения структуры дисперсной среды под действием диспергированной фазы еще в жидком состоянии могут служить результаты изучения кинетики отверждения в тонком слое ОУР с концевыми изоцианатными группами на основе каждого из олигомеров и их смесей разного состава. Кинетика их отверждения после индукционного периода, связанного с диффузией влаги в реакционную смесь, хорошо описывается в рамках уравнения второго порядка в течение первых 3 сут. Как видно из таблицы, наблюдается существенная разница (в 5 раз) в реакционной способности NCO-групп преполимеров на основе каждого олигоэфира отдельно. Это позволяет использовать для кинетической оценки процесса отверждения этих несовместимых реагентов подход, предложенный для описания протекания параллельных реакций

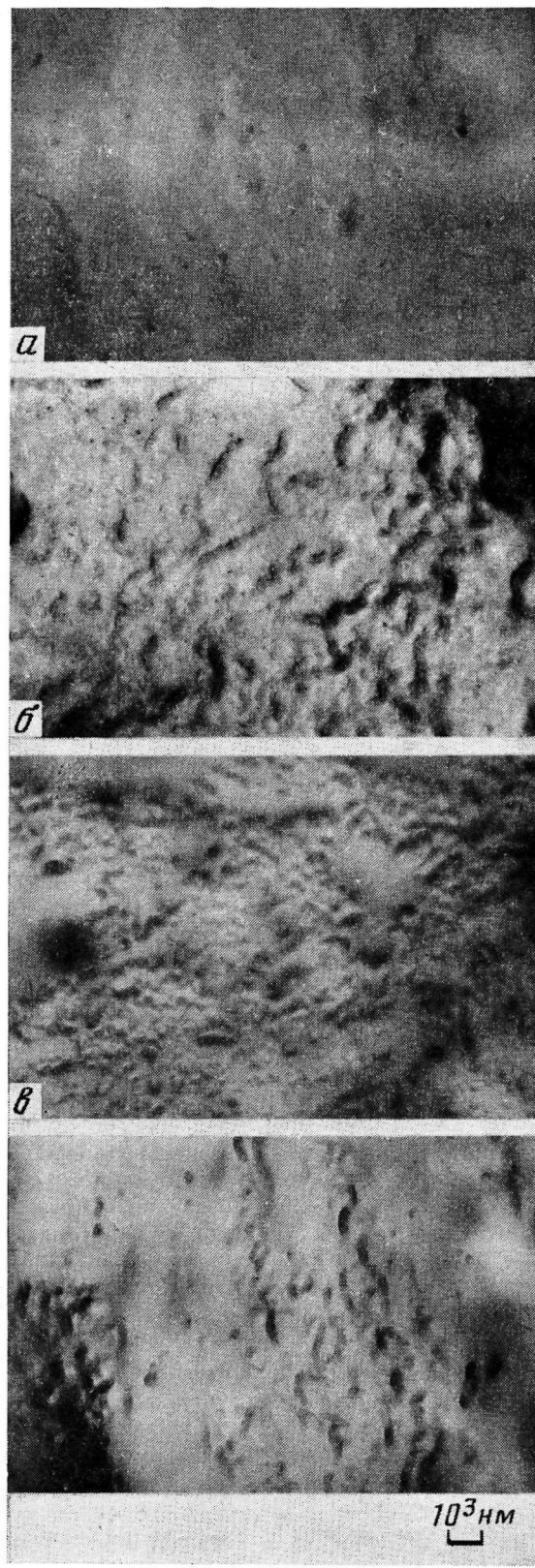


Рис. 3. Электронные микрофотографии отверженных олигоуретанов на основе олигомеров I и II (a) и их смесей при мольном соотношении 1 : 1 (b), 5 : 1 (c), 15 : 1 (d). $\times 20\,000$

с участием одинаковых функциональных групп [14]. Как показано в работе [15], в случае термодинамически несовместимых реагентов с одинаковыми функциональными группами их взаимодействие с химически активными веществами при условии их разной реакционной способности описывается параллельно идущими реакциями. В соответствии с работой [14] между эффективной константой скорости реакции в смеси и наблюдаемыми константами скоростей для компонентов существует связь, выраженная уравнением

$$k_{\text{зф}} = k_1 + (k_2 - k_1) \cdot [c]_2 / [c]_0,$$

где k_1 и k_2 — константы скорости реакции менее и более реакционноспособных групп; $[c]_2$ и $[c]_0$ — концентрация соответственно более активных NCO-групп и всех изоцианатных групп в системе.

Значения рассчитанных по этому уравнению констант скоростей также представлены в таблице. Из сопоставления расчетных и экспериментальных значений констант следует, что при объемном содержании компонента на основе олигомера I $> 0,88$ эти величины хорошо согласуются между собой. По мере дальнейшего увеличения количества диспергированной фазы в смеси начинает наблюдаться несоответствие: экспериментальные значения растут, в то время как расчетные значения константы скорости должны заметно снижаться. Такое поведение системы связано с существованием в ней не только двух фаз, но и развитого межфазного слоя с измененными свойствами, вклад которого в кинетику процесса проявляется в тем большей степени, чем больше объемная доля диспергированной фазы и соответственно протяженность межфазной границы. Следовательно, описание процесса в рамках представлений только о параллельном протекании реакций в каждой из фаз не позволяет полностью описать кинетику отверждения исследуемых олигоуретанов, поскольку не учитывает явлений на границе раздела. Однако сопоставление экспериментальных и расчетных величин позволяет количественно охарактеризовать роль реакций, идущих вблизи межфазной границы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев, 1979. 160 с.
2. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М., 1984. 328 с.
3. Кулезинев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 304 с.
4. Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е. // Успехи химии. 1982. Т. 60. № 10. С. 1733.
5. Задонцев Б. Г., Западинский Б. И., Межиковский С. М. // Пласт. массы. 1984. № 5. С. 18.
6. Дегтярева А. А., Веселовский Р. А. // Хим. технология. 1985. № 6. С. 12.
7. Дегтярева А. А., Марковская Л. А., Веселовский Р. А. // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 26.
8. Stagg H. E. // Analyst. 1946. V. 27. № 849. P. 557.
9. Кошевник А. Ю., Кусаков М. М., Лубман Н. М. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 12. С. 1887.
10. Практикум по полимерному материаловедению/Под ред. Бабаевского П. Г. М., 1980. С. 116.
11. Беспалов Ю. А., Коноваленко Н. Г. Многокомпонентные системы на основе полимеров. Л., 1981. С. 33.
12. Шерман Ф. // Эмульсии/Под ред. Абрамзона А. Л., 1972. С. 263.
13. Веселовский Р. А., Ищенко С. С., Файнерман А. А., Шейнина Л. С. // Журн. прикл. химии. 1988. № 10. С. 2232.
14. Григорьев В. А., Батурина С. М., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1345.
15. Зубко С. А., Несторов А. Е., Венгеровская Ш. Г., Шейнина Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1054.

**L. S. Sheinina, R. A. Veselovskii, L. A. Markozskaya,
V. V. Davidenko**

**REACTIVE OLIGOURETHANES AND NETWORK POLYMERS
ON THE BASIS OF INCOMPATIBLE OLIGOESTERS**

S u m m a r y

Features of behaviour of oligourethanes having end isocyanate groups on the basis of blends of incompatible trifunctional oligoethers and oligoesters and network polymers obtained by curing of oligomers with air moisture have been studied. Oligourethanes under study are the selfstabilizing emulsions with the concentration of dispersed particles in the volume unity linearly depending on the content of the component on the basis of oligoester. Their rheological behaviour and kinetics of curing in the thin layer are typical for heterophase systems having the developed interphase. Morphology of obtained polymers being cured polyurethanureas has been studied. The regular ordering of their microstructure with increase of the content of the component on the basis of oligoester is observed correlating with increase of the strength of adhesive joints on the basis of polyurethanureas under study.