

УДК 541.64:532.135

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНЕНИЯ НА РЕОКИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНА

© 1996 г. Л. И. Головки, Л. Ю. Румянцев

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 20.10.95 г.

Изучено влияние введения двуокиси титана на кинетику и характер изменения реологических свойств формирующегося полиуретана. При изменении объемной доли наполнителя различная степень адсорбционного взаимодействия исходных олигомеров и растущих цепей с поверхностью наполнителя вызывает немонокотное изменение вязкости и скорости формирования полиуретана.

Ранее нами показано [1] влияние адсорбционного взаимодействия реакционной системы с наполнителями различной природы на кинетику образования сетчатого полиуретана.

В представленной работе изложены результаты исследования влияния степени наполнения на структурные превращения трехмерного полиуретана, полученного из смеси реакционноспособных пленкообразующих олигомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы использовали бифункциональный сложный олигоэфир (кислотное число 5 мг КОН/г, массовая доля ОН-групп 2%, $M = 1.5 \times 10^3$) в сочетании с биуретовым производным гексаметилендиизоцианата (массовая доля NCO-групп 14%, $M = 826$). Степень наполнения варьировали в пределах 0–28 об. %. Систему наполняли двуокисью титана (ГОСТ 9808-84) марки Р-02. Удельная поверхность наполнителя составляла 6–7 м²/г, массовая доля влаги 0.05%. Двуокись титана диспергировали в концентрированном (массовая доля олигомера 70–80%) растворе олигоэфира в растворителе.

Кинетику процесса контролировали по расходу изоцианатных групп объемным химическим, ИК-спектральным анализом и по изменению вязкости системы в процессе ее формирования. Константы скорости реакции рассчитывали согласно работе [2]. Изменение вязкости реакционной системы в процессе формирования полиуретана описывали уравнением [3]

$$\eta = \eta_0 \exp(k_{\eta} \tau), \quad (1)$$

где η_0 – ньютоновская вязкость, сПз; k_{η} – реокинетическая константа скорости процесса формирования; τ – время, ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Работ, в которых учитывалось бы одновременное влияние химического взаимодействия исходных олигомеров и объемной доли наполнителя на вязкость отверждающейся системы известно немного [4]. Между тем, реологические исследования различных стадий отверждения полимеров в присутствии дисперсных наполнителей в сочетании с прямыми химическими методами особенно информативны.

Изменение вязкости композиции при образовании сетчатого полимера происходит вследствие роста молекулярных цепей, поэтому определяющим параметром является степень превращения функциональных групп. Наиболее общее выражение, связывающее вязкость с ММ для большого числа линейных полимеров имеет вид [5]

$$\eta = K(T) \bar{M}_w^m \quad (2)$$

Здесь $K(T)$ – коэффициент, зависящий от температуры, а показатель m изменяется от 1.0 до 3.4 в зависимости от структуры полимерной системы.

Применимость этого уравнения для описания вязкости в процессе образования наполненных трехмерных полиуретанов показана в работе [6]. Адсорбционное взаимодействие с поверхностью наполнителя должно оказывать влияние на структуру формирующегося полимера.

Известно, что введение наполнителя в композицию, в которых отсутствует химическое взаимодействие, вызывает изменение приведенной вязкости согласно уравнению [7]

$$\ln \eta / \eta_0 = K_E \phi (1 - \phi / \phi_p), \quad (3)$$

где K_E – коэффициент Эйнштейна, ϕ – объемная доля наполнителя, ϕ_p – максимальная объемная доля наполнителя, η / η_0 – приведенная вязкость.

Нами найдено, что в ненаполненной системе изменение вязкости в процессе взаимодействия

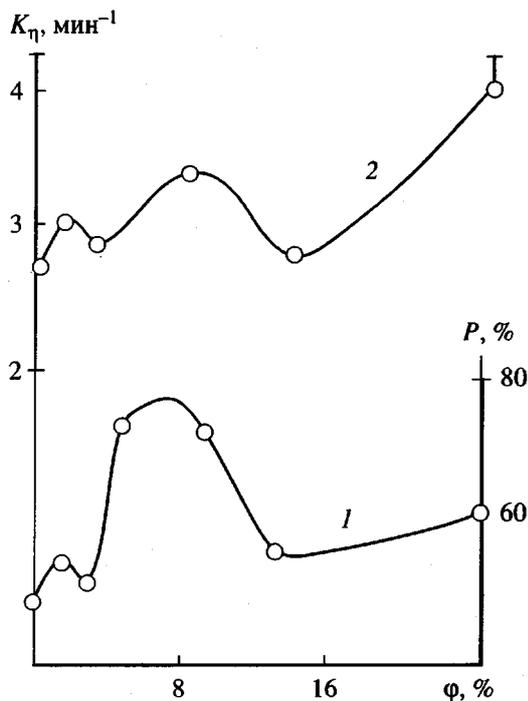


Рис. 1. Зависимость степени конверсии NCO-групп P (1) и реокинетической константы K_{η} (2) от объемной доли двуокиси титана ϕ при 318 К.

реакционноспособных олигомеров описывается уравнением (2) с $m = 0.84-1.68$ в интервале 298–338 К. Это удовлетворительно согласуется со значениями m , определенными для формирования сетчатых полиуретанов в работе [6]. Было установлено также, что в исследуемых полиуретановых композициях рост вязкости с увеличением объемной доли наполнителя действительно описывается уравнением (3).

Из рис. 1 видно наличие качественного соответствия между константами скорости, рассчитанными по данным химического и реологического анализов процесса формирования полиуретана. Соотнося изменение вязкости наполненных систем и степень конверсии NCO-групп, можно судить о структурных превращениях, происходящих при отверждении наполненных систем.

Зависимость приведенной вязкости η/η_0 от степени конверсии NCO-групп P и объемной доли наполнителя ϕ при 318 К приведена на рис. 2, временная зависимость конверсии NCO-групп от объемной доли наполнителя – на рис. 3.

Из рис. 2 следует, что в зависимости от ϕ по мере протекания реакции вязкость изменяется немонотонно, как следовало бы ожидать (штриховая линия). Аномальное изменение вязкости начинает проявляться при степени конверсии

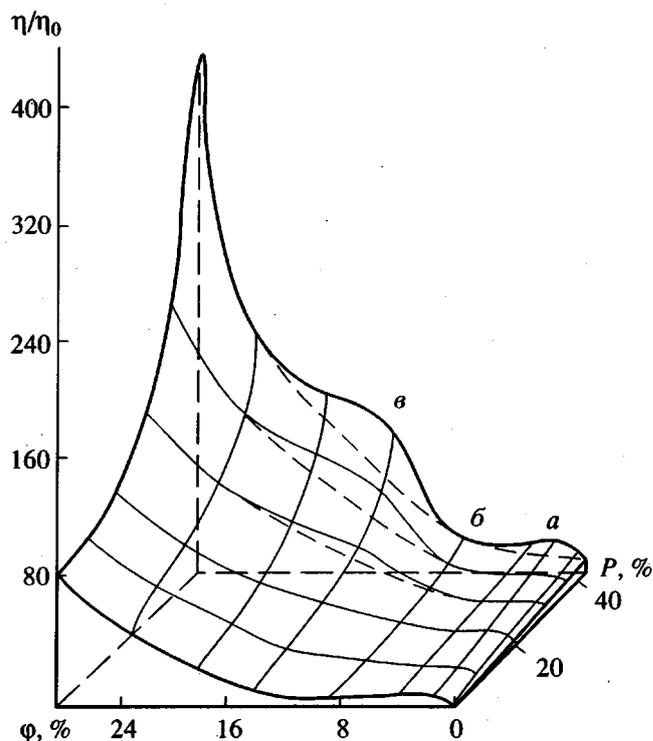


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости η/η_0 от степени конверсии NCO-групп и объемной доли двуокиси титана ϕ при 318 К.

NCO-групп более 20% (рис. 2) и увеличивается с ростом глубины превращения.

Если принять, что увеличение M_w полиуретанов при отверждении не зависит от объемной доли наполнителя, то изменение вязкости в зависимости от ϕ при увеличении глубины превращения, как видно из уравнения (3), определяется немонотонным изменением эффективной объемной доли дисперсной фазы ϕ_m . Из сопоставления рис. 2 и 3 видно, что максимумам на зависимости $\eta/\eta_0 = f(P, \phi)$ соответствуют минимумы на зависимости $P = f(\tau, \phi)$ (рис. 3), т.е. скорость реакции при повышении вязкости системы снижается.

Такое немонотонное изменение вязкости можно, вероятно, объяснить исходя из агрегативного механизма адсорбции [8]. Так, при значении $\phi = 1-2\%$ из концентрированного раствора пленкообразующих олигомеров исследуемой системы на поверхности наполнителя адсорбируются слои, состоящие из агрегатов молекул, образующих структуру в исходном растворе [7]. В таких агрегатах реакционноспособные группы, как показано нами ранее [9], находятся в заблокированном состоянии. При малом значении ϕ действия силового поля наполнителя недостаточно, чтобы разрушить эти агрегаты, однако оно способно снизить подвижность реагирующих молекул. Поэтому в области малых добавок наполнителя вяз-

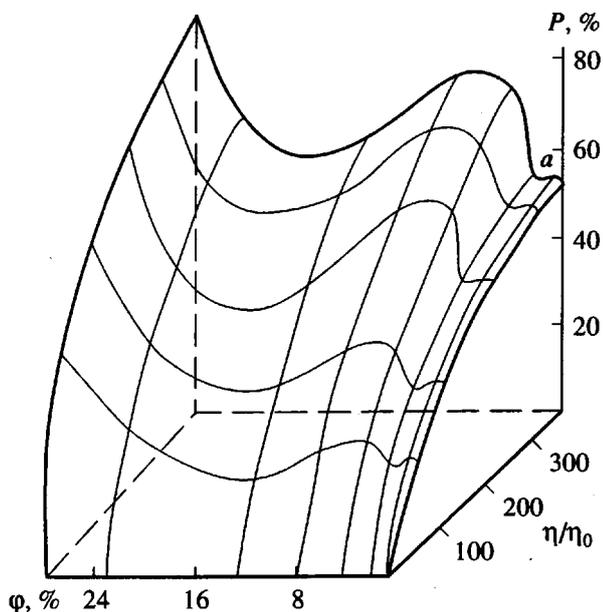


Рис. 3. Временная зависимость степени конверсии NCO-групп P от объемного содержания двуокиси титана ϕ при 318 К.

кость системы повышается (рис. 2, максимум в области a), а скорость реакции полиприсоединения закономерно снижается (рис. 3, минимум в области a). Появление экстремумов на обеих зависимостях особенно заметно при глубине превращения NCO-групп 20% и выше, поскольку в системе к этому моменту достигается значительная степень разветвленности макромолекул. При течении системы в процессе определения ее вязкости в движение вовлекаются также агрегаты, непосредственно не связанные с поверхностью наполнителя, и это ведет к возрастанию вязкости.

Увеличение объемной доли двуокиси титана до 8% способно разрушить ассоциаты олигомеров, что обуславливает уменьшение толщины сольватной оболочки (таблица) вследствие снижения эффективной объемной доли дисперсной фазы ϕ_m и, следовательно, вязкости (рис. 2, минимум в области b) Это в свою очередь способствует увеличению общей скорости процесса урета-

Параметры отверждения наполненных полиуретановых композиций

Объемная доля наполнителя, %	Время гелеобразования, мин	Толщина адсорбционного слоя*, мкм
0	150	—
7.8	90	0.059
12.9	90	0.053
22.9	75	0.028

* Рассчитана по методике [8].

нообразования за счет облегчения диффузии NCO-групп к поверхности наполнителя и их взаимодействия с ней [10]. Доля реакций, протекающих в зоне твердой поверхности между наполнителем и NCO-группами, возрастает, что приводит к увеличению количества полимера, химически связанного с поверхностью наполнителя [10]. В результате эффективная объемная доля дисперсной фазы снова начинает расти, и при достижении наполнения порядка 14% вязкость системы достигает максимума (рис. 2, область b), что приводит к замедлению реакции изоцианатного полиприсоединения.

Дальнейшее снижение вязкости и, следовательно, увеличение скорости реакции в области 18–20% наполнения обусловлено, вероятно, изменением механизма взаимодействия реагирующих молекул в связи с переходом процесса образования полиуретана из объема в основном на поверхность наполнителя и его более активного участия в химической реакции.

Таким образом, полученные в работе данные свидетельствуют о том, что влияние наполнения реакционноспособной системы двуокисью титана заключается в аномальном изменении скорости формирования полиуретана в зависимости от объемной доли наполнителя и глубины отверждения полимера. Это связано с различной степенью адсорбционного взаимодействия исходных олигомеров и растущих цепей с поверхностью наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головки Л.И., Румянцев Л.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 303.
2. Саундерс Дж. Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
3. Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов. М.: Химия, 1970.
4. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
5. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
6. Lipshitz S.D., Macosco C.W. // Polym. Eng. Sci. 1976. № 12. P. 803.
7. Lunatov Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
8. Lunatov Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
9. Головки Л.И., Румянцев Л.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 894.
10. Головки Л.И., Румянцев Л.Ю., Шилов В.В., Коверник Г.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2572.

The Effect of Filling on the Rheokinetics of Polyurethane Formation

L. I. Golovko and L. Yu. Romyantsev

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Science of Ukraine
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 253160 Ukraine*

Abstract—Kinetics and rheological properties of polyurethane formation were studied in the presence of added titanium dioxide. As the volume fraction of filler is varied, the different degree of adsorptive interaction of the starting oligomers and the growing chains with the surface of filler gives rise to nonmonotonic variation of the viscosity and the rate of polyurethane formation.