

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1969

УДК 541.64:678.664

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко

Широкое применение материалов на основе полиуретанов ставит задачу детального исследования механизма образования таких полимеров. Особенно важным является изучение скорости формирования сетчатых структур. В работах [1, 2] показано, что скорость взаимодействия различных компонентов системы может определять комплекс физико-механических свойств образующегося трехмерного полимера. В некоторых случаях вообще исключается образование единой пространственной сетки [3].

В немногочисленных работах, посвященных этим вопросам [4—6], скорость процесса формирования трехмерной структуры оценивали по времени гелеобразования. Это позволило сделать лишь общие выводы о влиянии температуры, соотношения компонентов, различных типов катализаторов на скорость процесса. Но такой подход дает возможность судить лишь об усредненной скорости процесса. По нашим представлениям реакция образования сетчатого полимера из олигомерных молекул должна протекать по стадиям, различающимся по скорости реакции. Эти стадии могут быть обусловлены различием в скоростях взаимодействия изоцианата с отдельными компонентами отверждающейся системы.

Представляется весьма интересным оценить скорости на каждой из стадий в зависимости от длины цепи полиэфира, его химической природы и строения.

В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики формирования сетчатых полиуретанов, получающихся в результате взаимодействия макродизоцианатов (МДИЦ) с триметилолпропаном. МДИЦ получали на основе полиоксипропиленгликолей (ППГ) с молекулярным весом 500 (ППГ-500), 1000 (ППГ-1000), 2000 (ППГ-2000); политетраметиленгликолей с молекулярным весом 1000 (ПТМГ-1000) и 4,4'-дифенилметандизоцианата.

Экспериментальная часть

Макродизоцианаты получали по известной методике [4] при соотношении полиэфир : дизоцианат, равном 1 : 2. Дизоцианат очищали двойной вакуумной перегонкой; т. кип. 150°/3 мм. Для синтеза использовали нефракционированные образцы полиэфиров опытного производства с $M_w/M_n = 1,3$. Перед опытом навески полиэфира тщательно сушили в реакторе с электромагнитной мешалкой. Полученный олигомерный продукт имел молекулярный вес, близкий к теоретически рассчитанному: МДИЦ на основе ППГ-500—900—1000; МДИЦ на основе ППГ-1000—1450—1600; МДИЦ на основе ППГ-2000—2400—2600.

Триметилолпропан очищали перекристаллизацией из этилацетата; т. пл. —59,7°.

Бензиловый спирт сушили над поташем в течение нескольких дней, затем очищали вакуумной перегонкой; влага Фишера —0,02%.

Методика исследования. Изучение кинетики реакции МДИЦ с триметилолпропаном (ТМП) и бензиловым спиртом проводили в массе. Температуру в реакторе поддерживали с точностью ±0,5°. Конверсию NCO-групп определяли по известной методике [7] отбором проб, внося их в охлажденный раствор дибутиламина в толуоле. Измерение вязкости системы в процессе отверждения проводили на вискозиметре Трапезникова при 80°.

Результаты и их обсуждение

При реакции ТМП с МДИЦ в каждом элементарном акте роста цепи участвуют две функциональные группы (NCO и OH). Отсюда следует, что процесс формально может быть описан кинетическим уравнением второго порядка. Для эквимолярных соотношений реагирующих групп оно будет иметь обычный для реакций поликонденсации в расплаве вид

$$\frac{P}{1-P} = k c_0 \tau, \quad (1)$$

где P — глубина превращения; k — константа скорости реакции второго порядка, экв. NCO / 1000 г·мин; c_0 — начальная концентрация изоцианата, экв. NCO / 1000 г массы; τ — время, мин.

На рис. 1 представлены типичные аноморфозы кинетических кривых, построенные согласно уравнению (1). Как видно из рисунка, реакция под-

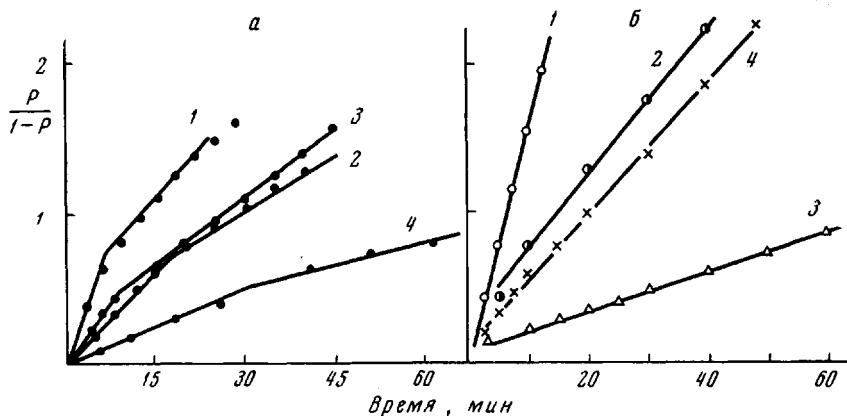
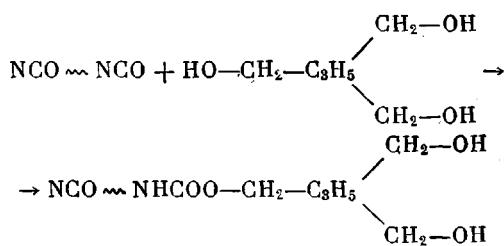


Рис. 1. Зависимость $\frac{P}{1-P}$ от продолжительности реакции МДИЦ с ТМП в массе при 80° (а) и с бензиловым спиртом при 70° (б). МДИЦ на основе:
1 — ПИГ-500; 2 — ПИГ-1000; 3 — ПИГ-2000 и 4 — ПТМГ-1000

чиняется второму порядку. В области 30—35% превращения на аноморфозах наблюдается излом, что свидетельствует о наличии двух стадий протекания процесса.

Для выяснения характера излома были изучены реакции МДИЦ различных молекулярных весов с бензиловым спиртом. В этом случае наблюдается линейная зависимость $P / (1 - P)$ от τ до глубоких степеней превращения (70—80%) (рис. 1, б). Небольшое увеличение скорости реакции при очень малых степенях конверсии (до 5%) для МДИЦ на основе ПИГ-1000 и ПИГ-2000 можно отнести за счет наличия в олигомерном продукте до 3—5% свободного дизоцианата, очевидно, более реакционноспособного, чем МДИЦ. На том основании, что нами получен линейный ход зависимости $P / (1 - P)$ от времени в большом интервале превращений (15—80%), можно сделать вывод, что изменение удельной скорости реакции при протекании ее на $1/3$ не связано с различием в реакционной способности изоцианатных групп олигомерного продукта. Можно было полагать, что причиной излома на кривых (рис. 1) является увеличение вязкости системы. Но как видно из рис. 2, резкое увеличение вязкости наблюдается лишь в области 50—55% превращения. Глубина превращения, где имеется излом на аноморфозах кинетических кривых, относительно невелика, и вязкость здесь, очевидно, не оказывает влияния на скорость процесса.

Так как мольное соотношение ТМП : МДИЦ = 2 : 3, то протекание реакции на $\frac{1}{3}$ может соответствовать присоединению всех молей МДИЦ к ТМП по одной гидроксильной группе:



Подтверждением этому могут служить полученные нами ранее результаты [8]. При изучении молекулярных весов продуктов реакции методом диффузии на разных стадиях превращения оказалось, что до 50% превращения величина молекулярного веса практически не изменяется. Если бы одновременно с первым процессом шло присоединение двух молей МДИЦ к одной молекуле ТМП, то молекулярный вес продуктов реакции должен был бы увеличиваться со временем, что экспериментально не было обнаружено.

Таким образом, уменьшение скорости реакции при 30–35% превращения можно отнести за счет исчерпания в реакционной смеси свободного ТМП. Выше этой глубины превращения в реакции уже участвуют, вероятно, только олигомерные соединения, содержащие гидроксильные и изоцианатные группы. При рассмотрении протекания реакции на первой стадии видно (таблица), что с уменьшением молекулярного веса МДИЦ удельная скорость реакции увеличивается. Такое поведение системы можно связать с ростом концентрации функциональных групп в единице объема при понижении молекулярного веса полиэфира.

Указанные выше зависимости константы скорости реакции от концентрации отмечались уже для реакций моноизоцианатов со спиртами в среде полярных растворителей типа тетрагидрофурана [8] и *n*-дибутилового эфира [9]. Объяснение этому явлению некоторые авторы [8, 9] видят во влиянии на скорость реакции специфической сольватации молекул спирта. Подобная зависимость наблюдается также, если МДИЦ на основе ППГ-1000 (концентрация NCO-групп 1,4 экв NCO / 1000 г) разбавить инертным полимерным растворителем (диметиловый эфир тетраэтилентетрагликоля) до содержания NCO-групп 0,85 экв NCO / 1000 г, что соответствует МДИЦ-2000. Скорость взаимодействия МДИЦ-2000 с ТМП и «разбавленного» МДИЦ-1000 близка по значению (рис. 3).

При рассмотрении реакции на первой стадии обращают на себя внимание следующие два фактора: 1) константы скорости реакции МДИЦ с ТМП на начальных стадиях и МДИЦ с бензиловым спиртом близки по значению (таблица), 2) энергия активации до 30% превращения сохраняет приблизительно одинаковые значения для всех МДИЦ независимо от

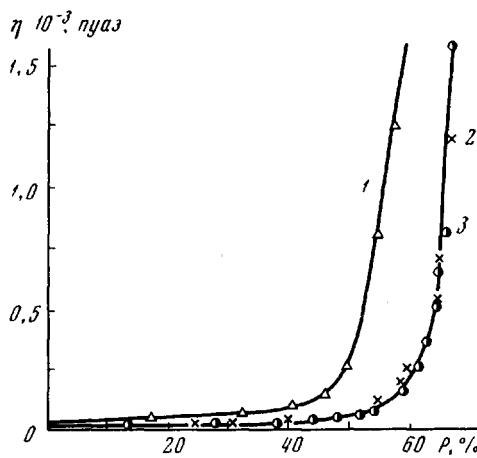


Рис. 2. Зависимость вязкости системы от глубины превращения (80°) для МДИЦ на основе:

1 — ППГ-500; 2 — ППГ-1000 и 3 — ППГ-2000

длины их цепи (таблица). Ее значение хорошо согласуется со значением энергии активации некатализируемой реакции образования моноуретанов в полярных средах (6–8 ккал/моль [8]). Это позволяет предположить, что на начальных стадиях формирования сетки процесс не имеет каких-либо

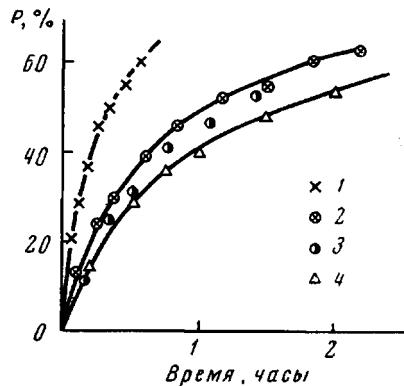


Рис. 3

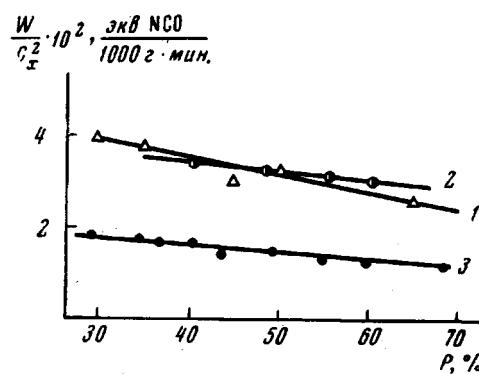


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих групп. Соотношение NCO : OH = 1 : 1 (80°)

1—МДИЦ-1000; $c_{NCO} = 1,4$ экв NCO/1000 г; 2—МДИЦ-1000; $c_{NCO} = 0,85$ экв NCO/1000 г; 3—разбавленный МДИЦ-1000; $c_{NCO} = 0,85$ экв NCO/1000 г; 4—разбавленный МДИЦ-2000; $c_{NCO} = 0,57$ экв NCO/1000 г

Рис. 4. Зависимость удельной скорости реакции от глубины превращения (80°) для МДИЦ на основе:

1 — ППГ-500; 2 — ППГ-1000 и 3 — ППГ-2000

специфических особенностей и протекает по законам обычной линейной поликонденсации, применимым для реакций в растворах.

На второй стадии сравнение скоростей реакции различных МДИЦ проводили по удельным скоростям, рассчитанным для разных степеней превращения согласно формуле:

$$\bar{W} = W_x / c_x^2, \quad (2)$$

где \bar{W} — удельная скорость, экв NCO / 1000 г массы · мин, W_x — скорость процесса в данный момент времени, c_x — текущая концентрация изоцианата, экв NCO / 1000 г массы (рис. 4). Из рисунка видно, что с глубиной

Значения удельной скорости реакции и энергий активации на начальной стадии реакции МДИЦ различного молекулярного веса с ТМП в интервале температур 65–100°

$T, ^\circ\text{C}$	$E, \text{ ккал/экв}$	ППГ-500	ППГ-1000	ППГ-2000	ПТМГ-1000	ПТМГ-2000
100	—	$2,05 \cdot 10^{-1}$	$1,11 \cdot 10^{-1}$	$6,10 \cdot 10^{-2}$	$8,77 \cdot 10^{-2}$	—
80	—	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$5,55 \cdot 10^{-2}$	$3,85 \cdot 10^{-2}$
70	—	$4,73 \cdot 10^{-2}$	$3,12 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$	$4,10 \cdot 10^{-2}$	—
65	—	—	$2,90 \cdot 10^{-2}$	—	$3,90 \cdot 10^{-2}$	—
—	$E, 30\% \text{ ккал/экв} \cdot \text{NCO}$	7,1	8,30	7,30	6,80	$\pm 1,0$
—	$E, 60\% \text{ ккал/экв} \cdot \text{NCO}$	12,5	17,4	12,5	11,4	$\pm 1,0$
Константа скорости		$7,35 \cdot 10^{-2}$	$3,25 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$4,20 \cdot 10^{-2}$	—
реакции МДИЦ с						
бензиловым спир-						
том при 70°						
$\text{экв} \cdot \text{NCO}/1000 \text{ г} \cdot \text{мин}$						

превращения скорость реакции МДИЦ на основе ППГ-1000 и ППГ-2000 практически мало меняется вплоть до точки гелеобразования. Для МДИЦ на основе ППГ-500 наблюдается более заметное уменьшение скорости. При этом \bar{W} МДИЦ на основе ППГ-500 по своему значению приближается к \bar{W} МДИЦ на основе ППГ-1000. Это, очевидно, связано с более резким нарастанием вязкости системы в первом случае (рис. 2). Диффузионное торможение процесса для МДИЦ-500 вносит вклад в общее изменение скорости процесса. Относительно небольшое изменение \bar{W} для систем на основе ППГ-1000 и ПППГ-2000 может свидетельствовать о том, что диффузионное торможение реакции в этом случае наступает лишь за точкой гелеобразования, т. е. после образования большого числа поперечных связей.

Значения \bar{W} у систем на основе ППГ-1000 и ППГ-2000 в области 35—70% превращения изменяются весьма незначительно, несмотря на резкое возрастание вязкости. Это позволяет высказать предположение о том, что рост молекулярных цепей и их разветвление происходят внутри ассоциатов, находящихся в расплаве.

При сравнении скоростей реакции МДИЦ на основе ППГ и политетраметиленгликоля (ПТМГ) одинаковых молекулярных весов (таблица) видно, что скорость формирования трехмерной сетки больше зависит от молекулярного веса олигомерса, чем от его химической природы. Небольшое увеличение ее в случае МДИЦ на основе ПТМГ можно объяснить, очевидно, более регулярным построением его цепи.

Эффективные значения энергии активации, рассчитанные для 60% превращения, в 1,5 раза больше значения энергии активации для начальных стадий реакции. Это может, по-видимому, свидетельствовать о том, что ее величина является суммарной и характеризует не только химический процесс, но и физические процессы, например диффузионные.

Таким образом, исследование процесса образования сетчатых полиуретанов до гелеобразования показало, что процесс характеризуется двумя стадиями. На первой стадии реагирует преимущественно ТМП с МДИЦ по одной гидроксильной группе. В этом случае процесс имеет относительно небольшие величины энергии активации и по своему характеру аналогичен реакциям линейной поликонденсации в растворах. На второй стадии выявляется олигомерная специфика реагирующих соединений, что сказывается в увеличении энергии активации и также в некоторых особенностях кинетических закономерностей.

Выводы

1. Проведено исследование кинетических закономерностей взаимодействия олигомерных макродиизоцианатов различного молекулярного веса и разной химической природы с трифункциональным спивающим агентом до точки гелеобразования.

2. Установлено, что процесс формирования трехмерной структуры можно разделить на две стадии. На первой стадии формирование сетки характеризуется теми же закономерностями, что и реакция линейной поликонденсации в растворах. Олигомерная специфика реагирующей системы начинает проявляться лишь на второй стадии процесса.

3. Показано, что изменение молекулярного веса полиола приводит к изменениям удельной скорости реакции. Это связано с различием в концентрации реакционноспособных групп в единице объема.

4. Показано, что скорость реакции мало зависит от химической природы полиольной цепи, на основе которой получены макродиизоцианаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Е. Мюллер, Н. В. Панова, Н. П. Апухтина, Сб. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), изд-во «Наукова думка», 1968.
2. S. L. Axelrood, C. Hamilton, K. C. Frisch, Industr. and Engng Chem., 53, 899, 1961.
3. H. Swanger, Plaste und Kautschuk, 7, 259, 1962.
4. A. Nagasawa, H. Kimano, K. Fukui, Mem. Fac. Engng (Kyoto Nniver.), 25, 1, 1963.
5. J. M. Britain, P. G. Gemainhardt, J. Appl. Polymer Sci., 4, 207, 1960.
6. J. Matei, Rev. chim., 14, 632, 1963.
7. A. E. Stagg, Analyst, 71, 5571, 1946.
8. Т. Э. Липатова, В. К. Ивашченко, А. К. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А11, 601, 1969.
9. И. А. Пронина, Ю. Л. Спирин, А. А. Благонравова, С. М. Арефьев, А. Р. Гантмахер, Кинетика и катализ, 7, 439, 1966.
10. J. W. Baker, M. M. Davies, J. Gaunt, J. Chem. Soc., 1949, 24.

KINETICS OF RISING OF NETWORK POLYURETHANES

T. E. Lipatova, V. K. Ivashchenko

Summary

Kinetics of rising of network polyurethanes at reaction of macrodiisocyanates with trimethylolpropane as crosslinking agent have been studied up to the gel-point. Macrodiisocyanates have been prepared from polyoxipropylene-polytetramethyleneglycols of different molecular weight (500, 1000, 2000) and 4,4-diphenylmethylenediisocyanate. The reaction of network rising proceeds in two stages. The first one is characterized with the higher rate and lower activation energy (6–8kcal/mole) that is by 1.5 times less than for the second stage. The specific reaction rate is little dependent on the polyol chemical nature and mainly determined by the length on the oligomeric chain.