

УДК 541.(12+64):678.664

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ КИНЕТИКИ
ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ
ПОЛИУРЕТАНОВ**

**Ю. А. Ольхов, А. И. Иванов, В. Б. Луговой,
С. М. Батурина, С. Г. Энгелис**

Полиуретановые эластомеры — широко распространенный класс полимеров, применяемых в различных областях народного хозяйства. В основе получения сшитых полиуретанов лежит реакция между олигодиолами и диизоцианатами в присутствии трехатомных спиртов.

Существующие представления об образовании в полимерах поперечных связей продолжают развиваться на основе выдвинутых ранее теорий, статистически описывают процесс возникновения сшивок между макромолекулами полимера в предположении о равной реакционной способности всех концевых групп [1].

Процесс до точки геля представляет собой реакцию образования линейных и разветвленных молекул. С момента достижения точки геля, реакция образования полиуретанов идет в частично растворимой полимерной массе, где скорость реакции может определяться диффузионными процессами [2].

Определение функциональных групп за точкой геля химическими методами невозможно, а методы, основанные на измерении электрических свойств (диэлектрическая постоянная, электропроводность и $\tan \delta$), мало чувствительны к процессам, протекающим в полимерах на стадии гелеобразования [3].

Для изучения кинетики трехмерной полимеризации при образовании полиуретанов нами был использован метод ИК-спектроскопии, который позволил исследовать процесс за точкой геля вплоть до $\sim 100\%$ -ной конверсии.

Была изучена кинетика взаимодействия 2,4-толуилидендиизоцианата (1,37 моль/л) с сополимером тетрагидрофурана и оксида пропилена (0,342 моль/л) в присутствии триметилолпропана (0,347 моль/л) в качестве разветвляющего агента, 1,4-бутилентгликоля (0,516 моль/л — удлинитель цепи) и дигидилдилуарината олова (ДЛДБО) в качестве катализатора. Соотношение изоцианатных и гидроксильных групп в исходной смеси брали из расчета эквимолекулярности. Кинетику полимеризации изучали как до, так и после точки геля. Константы скорости на обоих участках определяли графическим путем по уравнению второго порядка (рис. 1)

$$\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_0} + kt \quad (1)$$

где c_t и c_0 — текущая и исходная концентрации изоцианата, моль/л; k — константа скорости, л/моль·мин.

Для проверки применимости спектрального метода константу скорости реакции на участке, предшествующем гелеобразованию, определяли двумя методами: спектральным и химическим. Оба метода дали близкие результаты. Определение константы скорости проводили при нескольких температурах и разных концентрациях ДЛДБО. Полученные результаты сведены в табл. 1 и 2.

Обращает на себя внимание тот факт, что кинетика реакции за точкой геля строго следует закону второго порядка вплоть до полного завершения

процесса. Более того, константы скорости реакции до и после точки геля оказались близкими.

Энергия активации процесса за точкой геля (рис. 2) равна 10,9 ккал/моль и мало отличается от энергии активации процесса до точки геля (9,7 ккал/моль). Указанные факты свидетельствуют о том, что в изученных условиях скорость реакции на стадии гелеобразования не лимитиру-

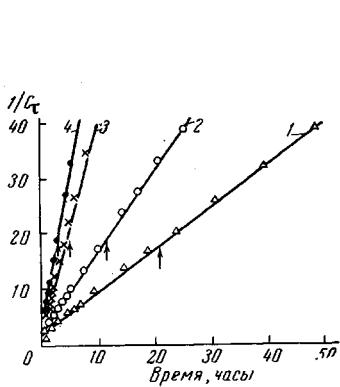


Рис. 1

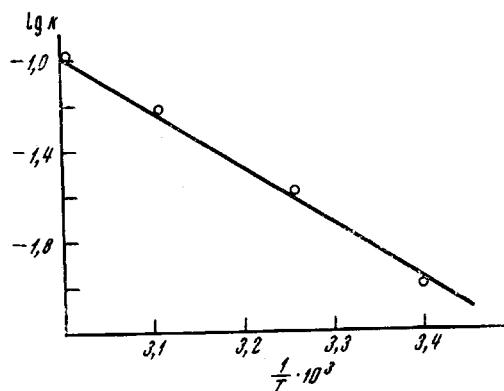


Рис. 2

Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых: 1 — 20, 2 — 35, 3 — 50, 4 — 60°. Стрелками указаны точки геля

Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от $1/T$

ется диффузией. Другими словами, на последней стадии отверждения ответственными за скорость являются те же химические процессы, что и на более ранних стадиях, т. е. в твердом эластическом состоянии сохраняются близкие температурные и скоростные зависимости.

Важной характеристикой процессов трехмерной полимеризации является время начала гелеобразования ($t_{\text{гел}}$). По теории Флори началу гелеобразования соответствует момент достижения критического значения показателя разветвленности $\alpha_{\text{кр}} = 0,5$. Величина $\alpha_{\text{кр}}$ может быть вычислена из уравнения (2):

$$\alpha_{\text{кр}} = \frac{\eta_{\text{кр}}^2 \rho}{r - \eta_{\text{кр}}^2 (1 - \rho)} \quad (2)$$

где $\eta_{\text{кр}}$ — степень превращения по NCO-группам в точке гелеобразования; ρ — отношение числа OH-групп триола к общему числу OH-групп смеси; r — отношение $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$.

Степень превращения в точке гелеобразования ($\eta_{\text{кр}}$) может быть определена из кинетических кривых изменения концентрации NCO-групп до точки геля и кривых накопления гель-фракции во времени.

Таблица 1

Зависимость констант скорости до (k_D) и после (k_{II}) точки геля от температуры

($c_{\text{кат}} = 20,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

$T, ^\circ\text{C}$	$k_D^{\text{хим.}} \cdot 10^2,$ л/моль·мин	$k_D^{\text{спектр.}} \cdot 10^2,$ л/моль·мин	$k_{II} \cdot 10^2,$ л/моль·мин	$k_T \cdot 10^2,$ час $^{-1}$	k_D/k_T
20	1,2	1,1	1,3	0,15	8,20
35	2,4	2,5	2,6	0,30	8,15
50	7,9	7,7	8,0	0,90	8,65
60	9,5	9,2	10,8	1,20	8,15

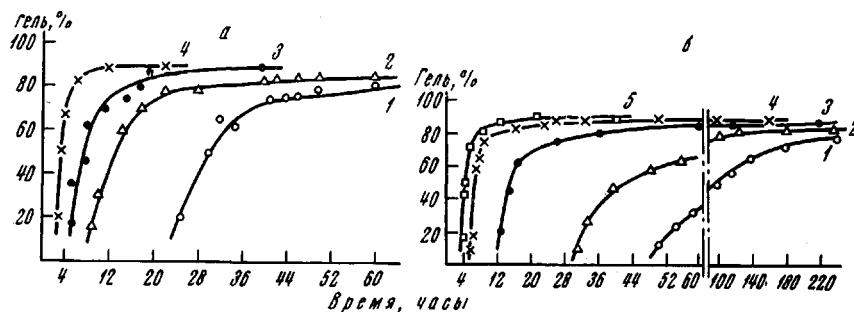


Рис. 3. Кинетика накопления гель-фракции при постоянной концентрации катализатора (а) и постоянной температуре (б)

скат · 10⁻⁵, моль/л: а — 20,7; б: 1 — 0; 2 — 0,6; 3 — 4,3; 4 — 11,6; 5 — 20,7.
Температура: а: 1 — 20, 2 — 35, 3 — 50, 4 — 60°; б — 50°.

На анаморфозах кинетических кривых исчезновения NCO-групп наблюдается излом с двумя прямолинейными участками с переходом от первого ко второму при $\eta \approx 0,5$. Наличие двух участков связано с различной реакционной способностью NCO-групп в 2,4-толуилендиизоцианате [4].

Таблица 2
Зависимость констант скорости от концентрации катализатора при 50°

$c_{\text{кат}} \cdot 10^6$, моль/л	$k_D \cdot 10^3$, л/моль·мин	$k_P \cdot 10^3$, л/моль·мин	$k_F \cdot 10^3$, час ⁻¹	k_D/k_F
0	0,4	0,4	0,07	5,70
0,60	1,0	0,8	0,17	6,21
4,35	2,0	2,0	0,30	6,66
11,60	4,6	4,8	0,60	8,04
20,70	7,7	8,0	0,90	8,82

Реакция до 50%-ной конверсии протекает за короткий промежуток времени, соответствующий времени смешения. В связи с этим первый участок нами не рассматривается. Для второго участка выполняется соотношение:

$$\frac{1}{c_\tau} = \frac{2}{c_0} + kt \quad (3)$$

Выразив c_τ через $c_0(1 - \eta)$, из уравнения (3) после соответствующих преобразований получали

$$\tau = \frac{1}{kc_0} \cdot \frac{2\eta - 1}{1 - \eta} \quad (4)$$

Подставляя в уравнение (4) значения $\eta_{\text{кр}}$, вычисленные по уравнению (2), и найденную константу скорости, можно теоретически вычислить $\tau_{\text{инд}}$.

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{1}{kc_0} \cdot \frac{2\eta_{\text{кр}} - 1}{1 - \eta_{\text{кр}}} \quad (5)$$

Время начала гелеобразования можно определить и из кинетических кривых накопления гель-фракции во времени (экстраполяцией на временную ось, рис. 3). В табл. 3 и 4 приведены значения $\alpha_{\text{кр}}^{\text{эксп}}$ и $\eta_{\text{кр}}$ — экспериментальные и вычисленные по уравнению (2).

Таблица 3

Зависимость $\alpha_{\text{кр}}^{\text{эксп}}$ и $\eta_{\text{кр}}$ от температуры
($c_{\text{кат}} = 20,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

$T, ^\circ\text{C}$	r	ρ	$\alpha_{\text{кр}}^{\text{эксп}}$	$\eta_{\text{кр}}$	
				эксперимен- тальное	вычисленное
20	1,028	0,379	0,673	0,919	0,864
35	1,004	0,379	0,701	0,925	0,838
50	1,011	0,379	0,692	0,930	0,842
60	0,995	0,378	0,655	0,911	0,837

Таблица 4

Зависимость $\alpha_{\text{кр}}^{\text{эксп}}$ и $\eta_{\text{кр}}$ ($c_{\text{кат}}$) при 50°

$c_{\text{кат}} \cdot 10^6,$ моль/л	r	ρ	$\alpha_{\text{кр}}^{\text{эксп}}$	$\eta_{\text{кр}}$	
				эксперимен- тальное	вычисленное
0	0,997	0,378	0,602	0,893	0,837
0,60	0,996	0,375	0,692	0,924	0,838
4,35	1,000	0,378	0,652	0,912	0,838
11,60	0,999	0,377	0,642	0,908	0,838
20,70	1,010	0,379	0,690	0,929	0,839

Из табл. 3 и 4 видно, что вычисленные по уравнению (2) значения $\eta_{\text{кр}}$ ниже экспериментальных; $\alpha_{\text{кр}}^{\text{эксп}}$ — выше 0,5. Такое различие можно объяснить различной реакционной способностью OH-содержащих компонентов в реакциях с изопианатом. Не исключено, что в сополимере присутствуют монофункциональные молекулы, а также возможна внутримолекулярная циклизация [1] к моменту начала гелеобразования, которые приводят к завышенным значениям $\alpha_{\text{кр}}^{\text{эксп}}$.

Таблица 5

Зависимость $\tau_{\text{инд}}$ и $\tau_{\text{полн}}$ от температуры

($c_{\text{кат}} = 20,70 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{инд}},$ часы	$\tau_{\text{полн}} \text{ по}$ ИК-спектрам, часы	$\tau_{\text{полн}} \text{ по}$ содержанию геля, часы	$\tau_{\text{полн}}$
				вычисленное, часы
20	22,0	$122 \pm 2,0$	110 ± 10	100
35	12,0	$70 \pm 1,0$	65 ± 5	50,0
50	4,0	$18 \pm 0,5$	16 ± 2	15,0
60	2,5	$10 \pm 0,2$	10 ± 1	12,5

С практической точки зрения важным показателем является время окончания реакции ($\tau_{\text{полн}}$). На опыте $\tau_{\text{полн}}$ является временем установления постоянства основных физико-химических и физико-механических свойств полиуретановых вулканизатов ($M_c^* = \text{const}$ и гелесодержание $= \text{const}$). Обычно это соответствует $\eta \approx 0,99$. Определенные спектральным методом и из кинетических кривых накопления гель-фракции значения $\tau_{\text{полн}}$ для изученных полиуретанов приведены в табл. 5 и 6 ($\tau_{\text{полн}}$ из спек-

* M_c — молекулярный вес цепи между узлами разветвления.

тральных данных определено по исчезновении полосы NCO-групп, конверсия выше 99%). Используя выражение (3), можно рассчитать $\tau_{\text{полн}}$, принимая $\eta = 0,99$. Полученные значения $\tau_{\text{полн}}$ также приведены в табл. 5 и 6. Как видно, расчетные значения $\tau_{\text{полн}}$ близки к экспериментально полученным (при условии $M_c = \text{const}$ и гелесодержание = const).

Процесс накопления гель-фракции во времени характеризуется кинетическими кривыми, приведенными на рис. 3. До значений гелесодержания 75–80 вес.% они спрямляются в координатах $1/c_{\text{золя}} - \tau$. Константы

Таблица 6
Зависимость $\tau_{\text{инд}}$ и $\tau_{\text{полн}}$ от $c_{\text{кат}}$ при 50°

$c_{\text{кат}} \cdot 10^4$, моль/л	$\tau_{\text{инд}}$, часы	$\tau_{\text{полн}}$ по ИК-спектрам, часы	$\tau_{\text{полн}}$ по содержанию геля, часы	$\tau_{\text{полн}}$ вычисленное, часы
0	48,0	250 ± 2	250 ± 20	300
0,60	28,5	155 ± 2	140 ± 10	120
4,35	12,0	62 ± 1	60 ± 5	60
11,60	5,1	$25 \pm 0,5$	26 ± 3	26
20,70	4,0	$17 \pm 0,5$	16 ± 2	16

накопления геля (k_r) для условий $c_{\text{кат}} = \text{const}$ и $c_{\text{золя}} = \text{const}$ приведены в табл. 1 и 2. Константы накопления геля, также как и константы химической реакции на стадии гелеобразования, подчиняются уравнению Аррениуса. Энергия активации накопления гель-фракции равна 10,2 ккал/моль, что близко к значению энергии активации основной химической реакции на этой же стадии (10,9 ккал/моль). Это свидетельствует о том, что в основе процесса гелеобразования лежит химическая реакция между гидроксильными и изоцианатными группами.

Действительно, между скоростями гелеобразования и взаимодействия изоцианатных и OH-групп устанавливаются определенные соотношения. При повышении температуры от 20 до 60° отношение констант (k_d/k_r) остается практически постоянным. С ростом концентрации ДЛДБО отношение k_d/k_r возрастает от 5,7 до 8,8, т. е. скорость химической реакции с ростом концентрации ДЛДБО растет быстрее, чем скорость гелеобразования. Значения k_d/k_r при концентрации катализатора $\sim 10^{-4}$ моль/л и выше практически не меняются. Подобный характер зависимости свойств от концентрации ДЛДБО можно объяснить разной реакционной способностью OH-содержащих компонентов и их выравниванием при оптимальной концентрации ДЛДБО [5]. Порядок по катализатору, найденный из кинетики исчезновения NCO-групп и накопления гель-фракции, равен единице, а катализитическая константа скорости равна $3,65 \cdot 10^2 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин}$.

Методика исследования

Сополимер тетрагидрофурана и окси пропилена с содержанием окиси пропилена 15 мол.%, синтезированный по методике [8], сушили при 80° и остаточном давлении 10^{-1} мм. Содержание гидроксильных групп в сополимере равно 1,6 вес.%, среднечисленный молекулярный вес, определенный эбулиоскопическим методом, — 1700. 2,4-Толуилендиизоцианат марки 102-Т разгоняли под вакуумом 10^{-1} мм при 74° ; n_D^{20} 1,5678, т. пл. $21,8^\circ$. Содержание NCO-групп контролировали по методу Стагга [6]. 1,4-Бутандиол перегоняли под вакуумом 10^{-1} мм при 85° . Триметилолпропан марки х.ч. сушили под вакуумом при 45° , т. пл. 59° . Содержание воды в компонентах не превышало 0,03 вес.% [7]. Содержание золь-фракций в образцах определяли экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета. Смешение компонентов проводили под вакуумом 10^{-1} мм при 20° . Отбор пробы производили в сухих условиях при глубине превращения 80–90%. Каплю вязкого полимера зажимали между стеклами КВг и помещали в сухую и терmostатируемую кювету ($\pm 0,5^\circ$). Для исключения влияния толщины образца при измерении поглощения NCO-группы применяли метод внутреннего стан-

дарта, в качестве которого использовали полосы 2800 или 4050 см^{-1} , интенсивность которых не изменяется с глубиной превращения. Коэффициент поглощения NCO-полосы на этой стадии превращения уже не зависит от степени превращения. Текущую концентрацию изоцианата (c_t^{NCO}) определяли по формуле

$$c_t^{\text{NCO}} = \frac{c_0^{\text{NCO}}}{D_0^{\text{ст}}} \cdot D_i^{\text{ст}} \cdot \frac{D_t^{\text{NCO}}}{D_0^{\text{NCO}}}, \quad (6)$$

где c_0^{NCO} — начальная концентрация изоцианата, моль/л; $D_0^{\text{ст}}$ и $D_i^{\text{ст}}*$ — начальная и текущая оптические плотности полосы внутреннего стандарта; D_0^{NCO} и D_t^{NCO} — начальная и текущая оптические плотности — NCO-полосы (2280 см^{-1}). Измерение поглощения NCO-группы проводили на инфракрасном спектрофотометре UR-20.

Выходы

1. Изучена кинетика трехмерной полимеризации при образовании полиуретанов как до, так и после точки геля. Показано, что скорость реакции после точки геля не лимитируется диффузионными процессами.

2. Показано, что время реакции до точки геля ($\tau_{\text{инд}}$) и время окончания реакции ($\tau_{\text{полн}}$) могут быть рассчитаны из кинетических данных.

3. Отклонения величины критического показателя разветвленности от теоретической объясняны различной реакционной способностью гидроксил-содержащих компонентов.

Филиал Института физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
25 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 3091, 1946; W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **11**, 45, 1943; **12**, 125, 1944.
2. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Itaca, N. Y., 1953.
3. R. Warfield, M. Petrec, J. Polymer Sci., **37**, 305, 1959.
4. F. H. Brock, J. Phys. Chem., **65**, 1638, 1961.
5. S. L. Axelrod, C. W. Hamilton, K. C. Frisch, Industr. and Engng Chem., **53**, 899, 1961.
6. R. Stagg, Analist, **71**, 557, 1946.
7. K. Fischer, Angew. Chem., **48**, 394, 1935.
8. А. И. Кузнецов, Г. И. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., **A11**, 443, 1969.

SOME FEATURES OF KINETICS OF TRIDIMENSIONAL POLYMERIZATION AT POLYURETHANE SYNTHESIS

*Yu. A. Ol'khov, A. I. Ivanov, V. B. Lugovoi,
S. M. Baturin, S. G. Entelis*

Summary

At studies of kinetics of tridimensional polymerization in polyurethane synthesis before and after gel-point, it has been shown that after the gel-point the reaction rate is not limited by diffusion. The reaction time up to the gel-point ($\tau_{\text{инд}}$) and complete time of the reaction can be calculated from the kinetic data. Deviations of α_{cryt} from the theoretical values are due to the difference in the reactivity of the hydroxylated components.

* $D_i^{\text{ст}}$ уменьшается, так как в процессе полимеризации происходит усадка и уменьшение толщины образца.