

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПИНОВОГО ЭХА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

*Б. В. Кузнецов, Е. А. Ашихмин, М. С. Федосеев,
Г. Н. Марченко*

Для изучения сополимеризации дизоцианатов с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, предложено много методов [1—3]. Однако большинство из них связано с применением растворителей, оказывающих чрезвычайно сильное влияние на ход процесса [4]. В связи с этим полученные данные не всегда могут быть использованы при объяснении закономерностей рассматриваемой реакции в блоке. Это в какой-то мере ограничивает возможность широкого их применения для исследования реальных систем, а также для целей контроля технологических процессов непосредственно в условиях производства.

В данной работе для изучения кинетических закономерностей образования полиуретанов в блоке использован метод спинового эха, основанный на зависимости времени ядерной спин-спиновой релаксации T_2 от средненесчисленного молекулярного веса M_n [5]. Насколько нам известно, в литературе нет экспериментальных данных по определению методом спин-эха кинетических параметров процесса взаимодействия дизоцианатов с гидроксилодержащими соединениями, хотя этот метод успешно применяли для оценки активности катализаторов уретанизации [6] и для получения качественной картины полимеризации [7, 8].

Экспериментальная часть и результаты

В качестве объекта исследования были выбраны 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) и полидиэтиленгликольадипинат. Молекулярный вес M полизэфира, определенный по концевым группам, составил 770; вязкость при 25° — 20 $nu_{\text{з}}$; влажность — 0,02 %. Температура кипения ТДИ 120°/10 мм.

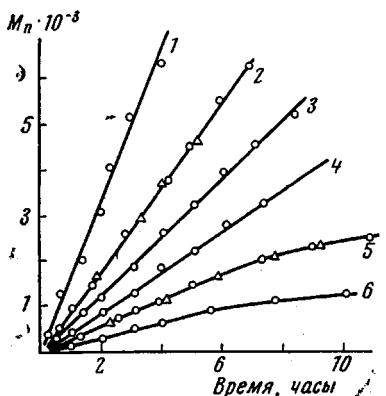


Рис. 2. Кривые возрастания молекулярного веса от времени реакции при 89° (1); 80° (2); 74° (3); 70° (4); 60° (5); 50° (6)

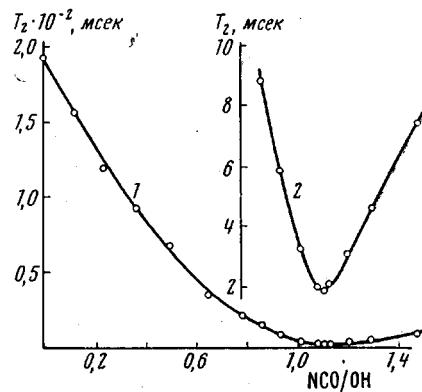


Рис. 3. 1 — Зависимость времени релаксации продукта реакции от мольного соотношения реагентов; 2 — участок кривой 1 при другом масштабе оси ординат

При изготовлении образцов эквимолярные навески реагентов помещали в герметичную ампулу, тщательно перемешивали и термостатировали. Термостатирование осуществляли непосредственно в приемном контуре релаксометра.

Времена релаксации измеряли методами Карпа-Парселя [9] и Хана [10] на релаксометре, все блоки которого, кроме программного, выполнены по схемам [11]. Серия сигналов эха, изображенная на рис. 1, а, получена сразу после приготовления образца, а на рис. 1, б — после 110 мин. реакции при 89°.

По полученным кинетическим кривым $T_2 = f(t)$ и зависимостям $T_2 = f(M_n)$ строили кривые возрастания молекулярного веса от времени реакции (рис. 2).

К статье Б. В. Кузнецова и др.

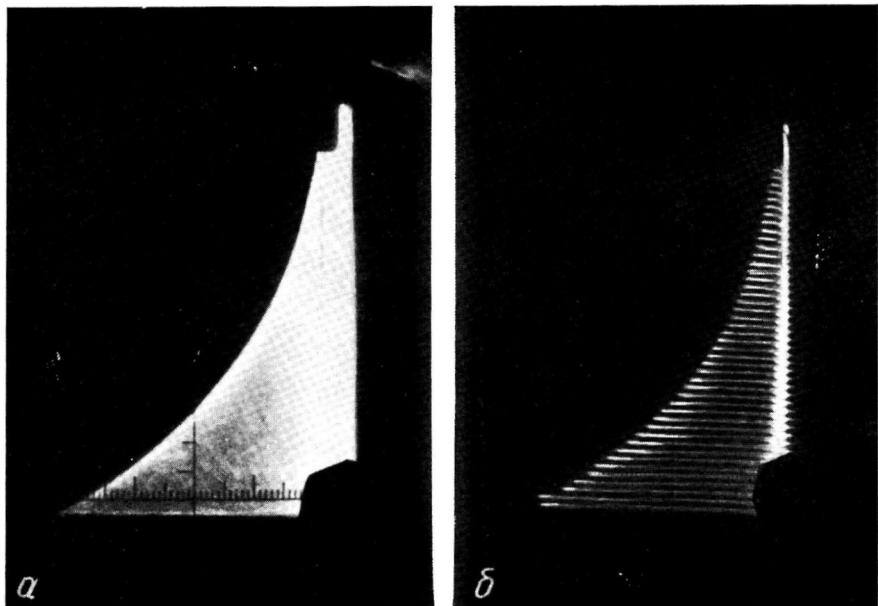


Рис. 1. Характер изменения времени ядерной релаксации T_2 в реакции полидиэтиленгликольадипината с 2,4-толуилендиизоцианатом при 89° :
 a — непосредственно после приготовления образца (длительность серии 540 м·сек);
 b — через 110 мин. реакции (длительность серии 44 м·сек)

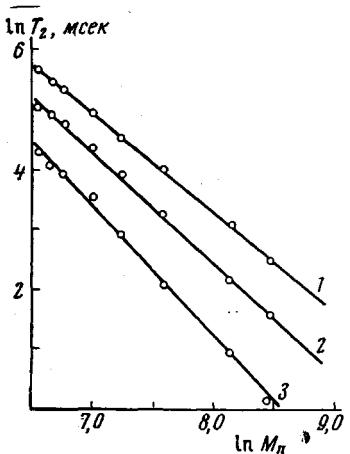


Рис. 4. Зависимость времени релаксации от молекулярного веса полидиэтиленгликольадипинатуретана при 89° (1), 70° (2) и 50° (3)

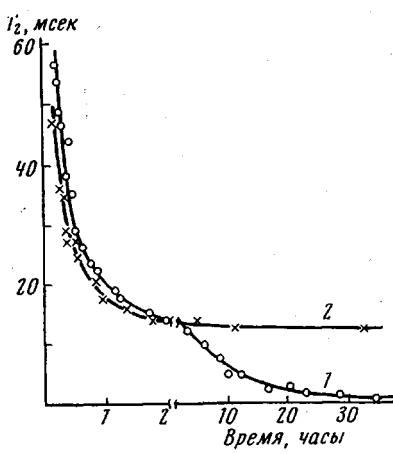


Рис. 5. Зависимость времени релаксации от продолжительности реакции при 30°. Мольное соотношение NCO / OH = 1 (1) и 2 (2)

Для нахождения зависимости $T_2 = f(M_n)$ получена зависимость T_2 продукта реакции от мольного соотношения реагентов (рис. 3). Далее, исходя из этого соотношения, рассчитывали молекулярный вес образцов по формуле [12]:

$$M_n = (K_{\text{ОН}} M_{\text{ОН}} + K_{\text{NCO}} M_{\text{NCO}}) (K_{\text{ОН}} - K_{\text{NCO}})^{-1}, \quad (1)$$

где $K_{\text{ОН}}$ и K_{NCO} — число молей полиэфира и диизоцианата, а $M_{\text{ОН}}$ и M_{NCO} — молекулярные веса.

Полученная при различных температурах зависимость приведена на рис. 4.

Обсуждение результатов

В работе [13] показано, что зависимость молекулярного веса от избытка 1,4-бутандиола при сополимеризации с гексаметилендиизоцианатом близка к рассчитанной по формуле (1).

Экспериментальное определение зависимости времени релаксации T_2 от M_n для линейных полиэтилена и полидиметилсилоксанов [5] также дает основание полагать, что найденная зависимость T_2 для полидиэтиленгликольадипинатуретана совпадает или незначительно отличается от истинной.

Кинетические кривые, изображенные на рис. 5, получены при 30°. Как видно из рисунка, скорость изменения T_2 резко падает после 60 мин. реакции. Наблюдаемое резкое изменение величины dT_2/dt в данном случае связано, по-видимому, со значительным уменьшением молекулярной подвижности, обусловленной присоединением молекулы ТДИ NCO-группой в положении 4 к молекуле полиэфира [14].

Сопоставление наблюдаемого хода кривой $T_2 = f(t)$ со скоростью исчезновения NCO-групп в системе показало, что момент резкого изменения dT_2/dt соответствует примерно 50%-ной степени превращения и слабо зависит от соотношения групп NCO и OH. Так, при мольном отношении NCO : OH = 2 содержание NCO-групп после

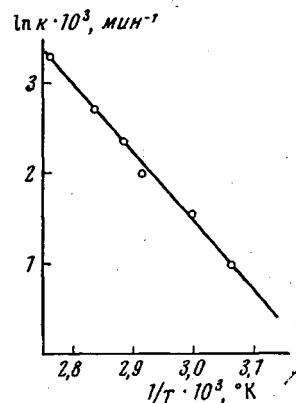
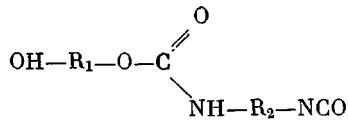


Рис. 6. Зависимость константы скорости от температуры

2 час. реакции при 30° уменьшилось до 7,7% (начальное содержание 14,7%), а среднечисленный молекулярный вес, определенный эбулиоскопически составил 1030.

Таким образом, можно полагать, что к моменту резкого уменьшения dT_2/dt все группы NCO в положении 4 прореагируют. Дальнейшая реакция представляет собой полимеризацию молекул вида



Кинетическое уравнение для этой реакции запишем в виде

$$\frac{dN^t}{dt} = -k \frac{N^t}{M_n^t} \quad (2)$$

Здесь M_n^t , N^t — текущие молекулярный вес и число молекул в образце. Величины M_n^t и N^t связаны соотношением

$$M_n = M_0 N_0 / N^t, \quad (3)$$

где M_0 и N_0 — молекулярный вес и число молекул к началу второй стадии реакции.

Подставляя выражение для M_n^t в уравнение (2) и интегрируя, получим

$$N^t = M_0 N_0 / (M_0 + kt), \quad (4)$$

или, подставив в (3), найдем

$$M_n^t = M_0 + kt \quad (5)$$

Коэффициент k в уравнении (5) имеет размерность частоты и представляет собой константу скорости полимеризации.

Зависимость константы скорости второй стадии реакции от температуры приведена на рис. 6.

Энергия активации, определенная по полученным данным, составила 15,1 ккал/моль, энтропия активации — 35 ± 2 кал/моль·град.

Выводы

На примере сополимеризации в блоке 2,4-толуилендиизоцианата с полидиэтилэнгликольадипинатом показана возможность применения метода спинового эха для изучения кинетики реакции образования линейных полиуретанов.

Поступила в редакцию
31 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Дацкевич, В. Д. Майборода, Н. П. Лосев, Высокомолек. соед., 8, 1498, 1964.
- О. Я. Федотова, А. Г. Гроздов, Высокомолек. соед., 6, 2127, 1964.
- М. Е. Bailey, V. Kirss, R. G. Sprauingh, Industr. and Engng Chem., 48, 794, 1956.
- С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров, Успехи химии, 35, 2178, 1966.
- D. W. McCall, D. C. Douglass, E. W. Anderson, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962.
- Г. Н. Марченко, С. Ф. Голдобин, Г. Я. Смертин, Высокомолек. соед., 8, 2087, 1966.
- В. Ф. Чуваев, Л. А. Иванова, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 6, 1501, 1964.
- А. В. Косточки и др., Труды Казанского химико-технологического института, 1964, № 33, 219.
- Н. У. Сагг, Е. М. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
- E. L. Hahn, Phys. Rev., 80, 580, 1950.
- Н. Рейлер, Hochfrequenzspektroskopie, Berlin, 1961, p. 40.
- Б. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН ССР. Отд. хим. н., 1946, 185.
- Б. В. Коршак, Ю. А. Стрепихеев, А. Ф. Моисеев, Пласт. массы, 1961, № 6, 13.
- Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968, стр. 183.