

УДК 541.64 : 542.952

КИНЕТИКА ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ВЛИЯНИЕ
МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ НА СВОЙСТВА
СШИТЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Ю. А. Ольхов, В. Б. Луговой, С. М. Батурина,
С. Г. Энтелис

Известно, что простые и сложные полиэфирдиолы содержат, как правило, примеси как монофункциональных молекул (МФМ), так и молекул без функциональных групп [1, 2].

Количество таких примесей в технических полиэфирдиолях не постоянно, что может служить одной из причин невоспроизводимости физико-химических и механических характеристик пространственно-сшитых полиэфируретановых эластомеров, получаемых на основе таких полиэфирдиолов.

Поэтому выяснение влияния дозируемых количеств МФМ на механические свойства уретановых эластомеров является важной практической задачей. Изучение влияния таких примесей на кинетику трехмерной полимеризации позволяет выяснить применимость известных теоретических положений о процессе гелеобразования [3, 4] к литьевым полиуретановым системам.

Следует заметить, что существующие представления и теории процесса гелеобразования развиты в предположении о равной реакционной способности всех концевых функциональных групп, находящихся в реакционной смеси.

Установленные нами закономерности реакции уретанообразования на модельных и реальных объектах с участием высокомолекулярных диолов и низкомолекулярного триола свидетельствуют, что используемые для синтеза пространственно-сшитых эластомеров гидроксилсодержащие реагенты имеют разную реакционную способность [5].

Различие в реакционной способности функциональных групп одного типа приводит к тому, что значение экспериментально определенной степени превращения в «точке геля» как в случае параллельных, так и в случае последовательных реакций не соответствует расчетной [6].

В связи с этим полученные результаты следует рассматривать с учетом разной реакционной способности и ее влияния на процесс формирования пространственной структуры и физико-механические свойства сшитых полиэфируретановых эластомеров.

Данная работа посвящена изучению кинетики реакции сополимера тетрагидрофурана (ТГФ) и окси пропилена (ОП), trimетилолпропана (ТМП) и 1,4-бутандиола (БД) с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ) в присутствии различной концентрации дозируемых монофункциональных гидроксилсодержащих молекул.

Цель работы — исследование влияния МФМ на кинетику реакции уретанообразования, динамику процесса гелеобразования и физико-химические и механические свойства сшитых уретановых эластомеров.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Сополимер ТГФ-ОП был получен путем катионной сополимеризации по методике [7]. Содержание ОП в нем \approx 15 мол.%. Сополимер ТГФ-ОП подвергали специальной очистке от следов катализатора (трехфтористого бора) и циклических низкомолекулярных примесей (тетрамер окси пропилена — ЦТОП) [8].

Для этого раствор сополимера в ацетоне (х.ч.) многократно промывали дистиллированной водой и затем сушили в вакууме при 80° и 0,1 мм в тонкой пленке на специальной колонне.

Об отсутствии в исходном сополимере ЦТОП судили по данным молекуларно-весового распределения, полученного с помощью гель-проникающей хроматографии.

Молекулярный вес очищенного сополимера, определенный по концевым ОН-группам в расчете на бифункциональность, равен 1800 ± 30 , а определенный физическим методом — ИТЭК [9], равен 1700 ± 50 . Отношение $\bar{M}_n^{\text{физ}} / \bar{M}_n^{\text{хим}}$ было принято за меру содержания в сополимере МФМ*, что справедливо при условии отсутствия в сополимере низкомолекулярных примесей (ЦТОП).

Монофункциональный сополимер ТГФ-ОП был синтезирован с добавкой *n*-бутилового спирта по методике [7], $\bar{M}_{\text{моно}}^{\text{хим}} = 1400 \pm 30$ и $\bar{M}_n^{\text{физ}} = 1400 \pm 50$.

Содержание воды в образцах сополимеров $\approx 0,02$ вес.% (контроль по Фишеру). Методики наблюдения за кинетикой полимеризации, очистки и сушки БД, ТМП, ТДИ описаны ранее [10].

Смешение реагентов проводили в скоростном вакуумном микросмесителе при 60° и $0,1$ мм.

Кинетику нарастания в системе гель-фракции изучали методом отбора проб и экстракцией последних в аппарате Сокслета.

Время появления в системе гель-фракции $\tau_{\text{инд}}$ определяли экстраполяцией линейного участка анаморфозы кинетической кривой прироста гель-фракции на ось абсцисс. Степень превращения NCO-групп к этому моменту времени $\eta_{\text{кр}}$ определяли двумя методами:

а) с помощью уравнения [10]

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{1}{k_2 c_{\text{NCO}}^0} \cdot \frac{2\eta_{\text{кр}} - 1}{1 - \eta_{\text{кр}}}, \quad (1)$$

где $\tau_{\text{инд}}$ — время появления в системе гель-фракции, мин.; k_2 — эффективная константа скорости, определенная по второму участку кинетической кривой, $\text{л}/\text{г}\cdot\text{экс}\cdot\text{мин}$; c_{NCO}^0 — начальная концентрация NCO-групп, $\text{г}\cdot\text{экс}/\text{л}$; $\eta_{\text{кр}}$ — степень превращения NCO-групп в «точке геля»;

б) графически по анаморфозе кинетической кривой, представленной в координатах уравнения второго порядка (нахождением величины обратной концентрации, соответствующей $\tau = \tau_{\text{инд}}$).

Теоретическое значение степени превращения NCO-групп рассчитывали на основании статистической теории Флори и с учетом присутствия МФМ в сополимере по Иошида [4]. Уравнение Иошида для изучаемой системы имеет следующий вид:

$$1/(\eta_{\text{кр}}'')^2 = \rho_2 + 2(1 - \rho_1)\rho_3, \quad (2)$$

где ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 — мольные доли гидроксильных групп, принадлежащих моно-, би- и трифункциональным компонентам соответственно.

Для определения физико-механических характеристик спицовых полиуретановых эластомеров использовали образцы в виде «гантелей» с длиной рабочего участка 25 мм и диаметром 5 мм со сферическим переходом ($R = 6$ мм) от рабочего участка к «ножке» для зажима.

Полимеризацию образцов эластомеров осуществляли в специально изготовленной герметичной форме. Заполнение формы реакционной смесью проводили в вакууме, чтобы исключить влияние внешних факторов.

Испытание образцов эластомеров на разрыв осуществляли на модернизированной машине типа «Шоттер» с автоматической записью диаграммы «нагрузка — удлинение». Скорость нагружения образца составляла 150 мм/мин. Значения прочности при разрыве, относительного удлинения и модуля упругости находили из усреднения соответствующих величин для 6—10 испытаний. Вариационный коэффициент не превышал 10%.

Эффективную концентрацию цепей между узлами разветвления в спицом эластомере определяли методами Флори-Ренера в толуоле [11], Клаффа [12] в серии растворителей и из значений модуля упругости [13].

Результаты и их обсуждение

Предпринятые исследования зависимости скорости взаимодействия гидроксилсодержащих реагентов (сополимера ТГФ-ОП, ТМП и БД) с ТДИ в массе от концентрации МФМ показали, что наблюдаемая кинетика взаимодействия гидроксилсодержащих реагентов с ТДИ носит сложный характер. Анаморфозы кинетических кривых как в присутствии МФМ, так и без них имеют одинаковый вид и состоят из двух участков с плавным переходом

* $[\text{МФМ}] = 2(1 - \bar{M}_n^{\text{физ}} / \bar{M}_n^{\text{хим}})$, где $[\text{МФМ}]$ — мольная доля ОН-групп, принадлежащих МФМ в сополимердиоле.

Таблица 1

Скорость взаимодействия ТДИ с гидроксилсодержащими компонентами при различной концентрации монофункциональных молекул в реакционной смеси при 60°

Концентрации функциональных групп, г-экв/л					$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^3$
$\text{ОН}^M_{\text{СОП}}^*$	$\text{ОН}_{\text{СОП}}$	$\text{ОН}_{\text{ТМП}}$	$\text{ОН}_{\text{БД}}$	NCO	$\text{л}/\text{г-экв} \cdot \text{мин}$	
—	1,02	—	—	1,02	0,63	1,11
—	0,90	0,56	0,55	2,00	1,51	1,11
0,03	0,86	0,53	0,53	1,95	1,28	1,14
0,06	0,83	0,51	0,51	1,90	1,08	1,07
0,10	0,76	0,47	0,46	1,79	1,07	1,07
0,14	0,71	0,44	0,44	1,73	0,88	1,14

* Концентрация OH-групп, принадлежащих МФМ, дана без учета их содержания в исходном сополимере.

дом от первого ко второму. Им соответствуют значения наблюдаваемых констант скорости k_1 и k_2 , приведенных в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, величина k_2 имеет практически одно и то же значение как в присутствии, так и в отсутствие БД и ТМП в реакционной смеси. Последнее свидетельствует о том, что БД и ТМП практически полностью расходуются уже на начальной стадии процесса до достижения степени превращения NCO-группы, равной $\sim 0,5$.

Величина k_1 несколько падает с ростом доли МФМ в реакционной смеси, что связано с уменьшением концентрации гидроксильных групп, принадлежащих более реакционноспособным реагентам (БД и ТМП) [5]. Уменьшение концентрации $\text{ОН}_{\text{БД}}$ и $\text{ОН}_{\text{ТМП}}$ произошло потому, что монофункциональный сополимер вводили в заранее приготовленную смесь сополимера, БД и ТМП.

Кинетические кривые накопления гель-фракции при различной мольной доле OH-групп МФМ ρ_1 (рисунок) хорошо спрямляются в координатах

уравнения второго порядка. Найденные графически эффективные константы скорости процесса гелеобразования (k_r) даны в табл. 2.

Как видно, отношение k_2/k_r в соответствии с [10] не зависит от содержания в системе МФМ. Это свидетельствует о том, что в основе процесса гелеобразования лежит химическая реакция между гидроксильными и изоцианатными группами.

Из табл. 2 видно, что с увеличением ρ_1 в реакционной смеси наблюдается рост $\tau_{\text{инд.}}^{\text{эксп.}}$ и $\eta_{\text{кр.}}^{\text{эксп.}}$. Такой рост $\tau_{\text{инд.}}^{\text{эксп.}}$ и $\eta_{\text{кр.}}^{\text{эксп.}}$ вызван тем, что МФМ выступают

как агенты обрыва полимерной цепи и тем самым уменьшают концентрацию разветвляющего агента — ТМП, участвующего в формировании пространственной структуры полиуретана.

Если содержание МФМ в исходном сополимере известно, то в рамках статистической теории гелеобразования [3, 4] концентрация разветвляющего агента ρ_3 с учетом МФМ может быть рассчитана.

Таблица 2

**Зависимость кинетических параметров реакции от мольной доли
ОН-групп МФМ в реакционной смеси при 60°**

$\rho_{\text{полн}} \cdot 10^2$	$k_T \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$k_2/k_T, \text{л/г-экв}$	эксп. чинд., часы	$\eta'_{\text{кр}}$	эксп. $\eta'_{\text{кр}}$	" $\eta'_{\text{кр}}$
2,8	0,60	1,85	72	0,884	0,91	0,914
4,4	0,58	1,96	85	0,887	0,92	0,924
5,7	0,62	1,73	104	0,887	0,93	0,931
8,6	0,60	1,78	138	0,891	0,94	0,947
10,8	0,57	1,88	190	0,891	0,96	0,967

$\rho_{\text{полн}}$ — мольная доля ОН-групп МФМ с учетом их содержания в исходном сополимере;
 $\eta'_{\text{кр}}$, эксп. $\eta'_{\text{кр}}$, " $\eta'_{\text{кр}}$ — степень превращения по NCO-группам, соответствующая «точке геля», рассчитанная по Флори, экспериментально определенная и рассчитанная по Иошида [4] соответственно.

Из теории Флори [3] следует, что при условии $a = 0,5$ и $[\text{NCO}]:[\text{ОН}] = 1$ концентрация ТМП (ρ_3) в реакционной смеси будет

$$\rho_3 = \frac{1 - (\eta'_{\text{кр}})^2}{(\eta'_{\text{кр}})^2} \quad (3)$$

Для того чтобы найти концентрацию ТМП (ρ_3'') в реакционной смеси, которая должна участвовать в построении пространственной сетки, следует воспользоваться выражением (3) и величиной $\eta'_{\text{кр}}''$, рассчитанной с учетом МФМ по уравнению (2).

Вычисленные по уравнению (3) значения (ρ_3'') в реакционных смесях и рассчитанные на их основе эффективные концентрации цепей между узлами разветвления (v_e/V) приведены в табл. 3. В этой же таблице даны и экспериментальные значения v_e/V , определенные по методу Клаффа [12], Флори-Ренера [11] и модулю упругости [13] соответственно.

Как видно из табл. 3, величина ρ_3'' , рассчитанная по уравнению (3), падает с ростом концентрации МФМ в реакционной смеси.

Таблица 3

Зависимость структурных параметров сетки от мольной доли ОН-групп монофункциональных молекул в реакционной смеси при 60°

$\rho_{\text{полн}} \cdot 10^2$	ρ_3	ρ_3''	$v_e/V \cdot 10^4, \text{моль/см}^3$		$(v_e/V) \text{ эксп.} \cdot 10^4, \text{моль/см}^3$			
					по Клаффу *		по Флори-Ренеру	
			по ρ_3	по ρ_3''	1	2	по модулю упругости	
2,8	0,28	0,22	2,72	2,15	2,28	1,94	1,66	2,12
4,4	0,27	0,20	2,60	1,81	2,00	1,88	1,36	1,11
5,7	0,27	0,18	2,52	1,67	1,61	1,34	0,96	0,97
8,6	0,26	0,12	2,28	1,05	0,98	0,99	0,53	0,50
10,8	0,26	0,085	2,19	0,72	0,84	0,86	0,27	0,25

* При определении v_e/V по методу Клаффа использовали образцы эластомера, предварительно набухшие в толуоле (1) и тетрагидрофуране (2). Параметры взаимодействия растворителей с полимером для толуола и тетрагидрофурана $\mu = 0,47$ и $\mu = 0,187$ соответственно. ρ_3 — мольная доля ОН-групп ТМП, введенных в реакционную смесь.

Значения v_e/V , определенные методами [11, 13], практически совпадают между собой, но значительно ниже, чем рассчитанные $(v/V)_{\rho_3}$, с учетом МФМ в реакционных смесях.

В то же время наблюдается удовлетворительное соответствие значений v_e/V , определенных по Клаффу [12], с рассчитанными $(v/V)_{\rho_3}$. Различия в значениях v_e/V , определенных методами [11—13], и отклонения от рассчитанных $(v/V)_{\rho_3}$, можно объяснить следующим образом.

Определение величин v_e/V через модуль упругости эластомера или по выражению Флори — Ренера будет справедливым в том случае, если в системе распределение расстояний между концами цепи, в недеформированном состоянии, описывается функцией Гаусса [13]. При этом в первом

Таблица 4

Зависимость физико-механических характеристик полиуретановых эластомеров от мольной доли ОН-групп МФМ в реакционной смеси при 60°

$\rho_{\text{полн}}$	$v_e/V \cdot 10^4$, моль/см ³ (по Клаффу)	Разрывное напряжение σ , кГ/см ²	Относитель- ное удлинение при разрыве, ε , %	Модуль упругости, кГ/см ²	
				$E_{\text{эксп}}$	$E_{\text{расч}} =$ $= 3 v_e/V \cdot RT$
2,8	1,94	12,0	226	10,0	14,4
4,4	1,88	11,2	233	7,9	13,9
5,7	1,34	9,3	264	7,0	9,9
8,6	0,99	6,9	420	3,6	7,3
10,8	0,86	5,9	532	1,8	6,4

случае должен быть исключен вклад физических узлов в плотность спшивки, во втором — дефектность типа «неактивных» цепей.

Тот факт, что значения v_e/V , определенные через модуль упругости, меньше рассчитанных величин $(v/V)_{\rho_3}$, свидетельствует о том, что спивка в эластомере неравномерная и вклад физических узлов незначителен, т. е. условия испытания можно считать близкими к равновесным. Удовлетворительное соответствие между величинами v_e/V по Флори — Ренеру и значениями v_e/V из модуля упругости подтверждают, с одной стороны, сказанное выше о неравномерности спшивки и, с другой, отсутствие влияния физических узлов. Значения v_e/V , определенные по Клаффу, показывают, что этот метод менее чувствителен к дефектам подобного рода.

Особый интерес представляло проследить за изменением физико-механических характеристик спитого эластомера в зависимости от доли ОН-групп МФМ. Полученные экспериментальные данные по влиянию МФМ на физико-механические характеристики эластомеров приведены в табл. 4. Как видно, σ и E уменьшаются с ростом $\rho_{\text{полн}}$, а величина $\varepsilon_{\text{отн}}$ возрастает.

Изменения вызваны в данном случае не столько ростом концентрации «неактивных» цепей в геле, которые, как правило, не вносят существенного вклада в физико-механические свойства материала, а являются результатом уменьшения эффективной концентрации цепей между узлами разветвления в спитом эластомере.

Обращает на себя внимание то, что величина экспериментального модуля упругости меньше значения $E_{\text{расч}}$, найденного с учетом экспериментального значения $(v_e/V)_k$.

Это различие указывает, что полимерная сетка имеет неравномерное распределение спивок, которое обязано разной реакционной способности гидроксилсодержащих реагентов [5].

Выводы

1. Изучена кинетика трехмерной полимеризации на примере системы: сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена, 1,4-бутандиол, триметилолпропан с 2,4-толуилендиизоцианатом в присутствии монофункциональных молекул (МФМ). Показано, что наблюдаемая константа скорости k_2 не зависит от доли OH-групп МФМ в реакционной смеси.

2. Изучено влияние МФМ на процесс гелеобразования и структурные параметры сетки. Показано, что структура сетки полиуретанового эластомера неоднородна.

3. Исследовано влияние МФМ на физико-химические и механические свойства спицовых уретановых эластомеров.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кузяев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед. A12, 995, 1970.
2. В. В. Евреинов, В. И. Гербич, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A12, 829, 1970.
3. R. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
4. T. Yoshida, Chem. High Polymers Japan, 23, 107, 1966.
5. В. А. Григорьева, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A14, 1345, 1972.
6. L. C. Case, J. Polymer Sci., 26, 333, 1957.
7. А. И. Кузяев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
8. Д. Д. Новиков, Диссертация, 1971.
9. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 2574, 1967.
10. Ю. А. Ольхов, А. И. Иванов, В. Б. Луговой, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A12, 1694, 1970.
11. R. J. Flory, Principles of Polymer Chem., N. Y., 1953.
12. E. F. Cluff, E. K. Gladding, R. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
13. А. Треолар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.

KINETICS OF THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZATION AND THE EFFECT OF MONOFUNCTIONAL MOLECULES ON THE PROPERTIES OF CROSS-LINKED POLY(ETHER URETHANE) ELASTOMERS

Yu. A. Ol'khov, V. B. Lugovot, S. M. Baturin, S. G. Entelis

Summary

A study has been made of the kinetics of three-dimensional polymerization through interaction of hydroxyl-containing reagents (tetrahydrofuran-propylene oxide copolymer, trimethylolpropane and 1,4-butanediol) with 2,4-toluylene diisocyanate in the presence of monofunctional molecules (MFM). The effect of MFM on gel formation, physico-chemical and mechanical properties of cross-linked poly(ether urethanes) has been also investigated.