

УДК 541.64:542.952:539

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ
ЭЛАСТОМЕРОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ
МЕТОДОМ МНОГОКРАТНО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО
ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ**

*М. С. Вилесова, Н. П. Спасскова, Л. В. Лесневская,
Г. Н. Гусева, Л. Г. Израилев, В. М. Золотарев*

В последнее время при изучении процессов трехмерной полимеризации особое внимание обращают на последнюю стадию реакции, т. е. на область химических превращений, находящуюся за точкой геля. К сожалению, данные по изучению кинетики за областью гелеобразования, выполненные корректно с точки зрения количественного определения функциональных групп без нарушения структуры полимера, практически отсутствуют [1].

По-видимому, для изучения кинетики реакции в твердой фазе наиболее перспективно применение метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [2]. Этот метод позволяет исследовать процессы образования полимеров без нарушения их структуры. Принципы метода НПВО изложены в [3].

Использованная в данной работе техника многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) является вариантом метода НПВО и по сравнению с последними имеет ряд особенностей, делающих в ряду спектроаналитических приложений этот прием получения спектров более предпочтительным: упрощается аппаратура, облегчается обработка результатов измерений, повышается чувствительность.

Применение метода МНПВО позволило провести изучение процессов образования уретановых эластомеров до глубоких степеней превращения (практически до полного исчерпания функциональных групп), вследствие увеличения чувствительности метода более чем в 50 раз. Таким образом, использование метода МНПВО сохраняет преимущества метода отражения (простота приготовления образца, непрерывность контроля реакции и др.) и позволяет существенно повысить чувствительность анализа.

Экспериментальная часть

Как известно [3], в спектроскопии МНПВО величина отражения R может быть достаточно хорошо описана экспоненциальной зависимостью

$$R = e^{-N\alpha c d_{\phi}},$$

где N — число отражений; α — молекулярный коэффициент поглощения, $\text{л}/\text{см}\cdot\text{моль}$; c — концентрация, $\text{моль}/\text{л}$; d_{ϕ} — эффективная толщина, см , зависящая от показателей преломления вещества n_2 и элемента МНПВО n_1 , угла падения θ и поляризации падающего света.

Для перпендикулярной и параллельной компоненты плоскополяризованного света имеем соответственно

$$d_{\phi\perp} = d_p \cdot 2n_{21} \cdot \cos \theta$$

$$d_{\phi\parallel} = d_{\phi\perp} \frac{2 \sin^2 \theta - n_{21}^2}{(1 + n_{21}^2) \sin^2 \theta - n_{21}^2}$$

$$n_{21} = n_2 / n_1; \quad d_p = \lambda_1 / 2\pi(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}$$

Для выбора условий эксперимента, исходя из измеренных обычными методами значений α и n_2 исследуемого вещества, полученных для начальной стадии полимеризации, был проведен расчет оптимальных значений N , n_1 и θ .

Ход дисперсии внутри аналитической полосы поглощения был рассчитан по методу «резонансной окружности» (см. дополнение [3]). В качестве аналитических полос выбраны частоты 2275 см^{-1} NCO-группы и 3300 см^{-1} NH-группы. Интенсивность этих полос в ходе реакции убывает и возрастает соответственно. Из выполненных нами расчетов следует, что в начале опыта наибольшая точность анализа может быть достигнута при измерении отражения в полосе NCO-групп, а в конце реакции — в полосе NH-групп. При этом в начале реакции целесообразно использовать элемент МНПВО с высоким значением n_1 (например, Si, Ge), а в конце опыта — с более низким (например, КРС-5, ИКС-24).

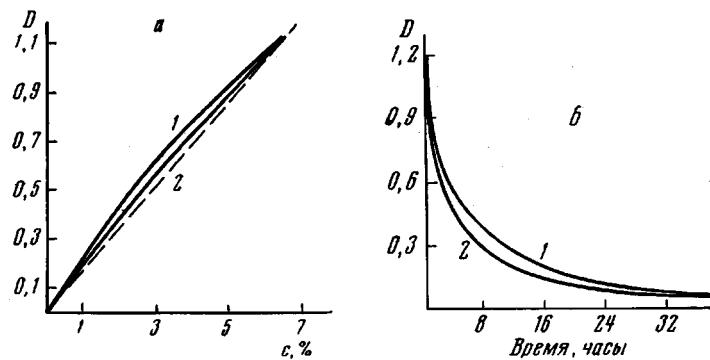


Рис. 1

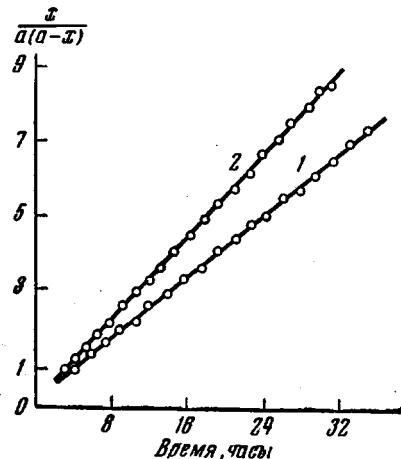


Рис. 2

Стандартный угол падения $\theta = 45^\circ$ выбран, исходя из того, чтобы в спектре МНПВО не было заметно смещения по частоте той или иной аналитической полосы по сравнению с ее положением в спектре пропускания. Именно при этих условиях наиболее хорошо соблюдается экспоненциальная зависимость для коэффициентов отражения. Поскольку для угла $\theta = 45^\circ$ контраст спектра при однократном отражении невысокий, то приходится применять технику многократного отражения.

Измерения выполнены с помощью специальной приставки, являющейся прототипом прибора МНПВО-II; оптическая схема приставки конструктивно оформлена к ИК-спектрофотометру UR-10. Свет из осветителя в пучке образца фокусируется на входной грани элемента МНПВО (призма). После ряда отражений от границы призма — исследуемая среда пучок света при помощи зеркал направляется в монохроматор. Элемент МНПВО устанавливается в нагреваемую кювету от серийной приставки МНПВО-I [4]. Конструкция этой кюветы обеспечивает высокую воспроизводимость установки положения образца. Кювета была частично модернизирована, что позволило исследовать объекты со сравнительно большим объемным расширением. Нагрев производили от жидкостного термостата, контроль температуры осуществлялся с помощью термопары. Точность терmostатирования $\pm 0,2^\circ$. Реакционную смесь с помощью шприца наливали в кювету через верхние отверстия, которые затем герметически закрывали.

Рис. 1. Зависимость оптической плотности от концентрации NCO-групп (а) и от времени (б) для полиуретана на основе Д-1000 (1) и Т-1500 (2) с Т-65

Рис. 2. Кинетические кривые реакции образования полиуретана линейного строения (1) и спирального (2); 50° ; $[\text{ДЛДБО}] = 0,0025\%$

Описываемый метод получения спектров был применен для изучения кинетики реакции сополимеризации простых полизифиров (на основе окиси пропилена) с толуилендиизоцианатом, приводящей к образованию сшитых полиуретановых эластомеров. В качестве исходных компонентов были использованы полиоксипропилентриол молекулярного веса 1500 (Т-1500), полиоксипропилендиол молекулярного веса 1000 (Д-1000) и толуилендиизоцианат (Т-65 — смесь изомеров 2,4 и 2,6 в соотношении 35 : 65).

Известно, что кинетика взаимодействияmono- и диизоцианатов со спиртами подчиняется уравнению второго порядка [5]. Однако при больших

Зависимость констант скоростей реакции сополимеризации полизифиров Д-1000 и Т-1500 с Т-65 от температуры

($\text{NCO}/\text{OH} = 1$, концентрация катализатора ДЛДБО = 0,0025 %, $4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Сополимеры	Температура, °C	Константа скорости $k \cdot 10^{-5}$, л/моль·сек		Энергия активации, ккал/моль
		МНПВО	химическое титрование	
Т-65 + Д-1000	40	3,8	3,3	11,8 *
	50	6,3	6,2	
	60	12,0	12,0	12,8 **
	70	19,5	20,5	
Т-65 + Т-1500	40	4,0	—	12,05 *
	50	7,5	—	
	60	12,6	—	
	70	21,9	—	
Т-65 + Д-1000, без ДЛДБО	70	4,7	5,0	
Т-65 + Т-1500 без ДЛДБО	70	5,5	—	

* Получена по данным МНПВО.

** Получена по данным химического титрования.

глубинах превращения кинетика реакции уретанизации, протекающей в твердой фазе, в настоящее время практически не изучена. Для решения практических задач величины скоростей реакций уретанизации в конце этого процесса необходимо знать для того, чтобы выбрать режим технологии получения уретановых эластомеров.

В связи с разной реакционной способностью NCO-групп в Т-65 и уретанзамещенном изоцианате и различием спектроскопических характеристик этих NCO-групп зависимость $-\lg R^N$ от концентрации с NCO-групп не подчиняется закону Бугера — Бера. Поэтому для построения градиуровочного графика $-\lg R^N$ от изменяющейся в процессе реакции концентрации NCO-групп было необходимо провести калибровку с привлечением другого независимого метода. В настоящей работе калибровочные графики были получены при проведении реакции уретанизации путем оценки оптической плотности и в максимуме полосы 2275 cm^{-1} с одновременным определением NCO-групп химическим титрованием [6]. На рис. 1, а приведены градиуровочные графики зависимости оптической плотности от концентрации NCO-групп, которая изменяется в процессе сополимеризации Т-1500 и Д-1000 с Т-65, при соотношении $\text{NCO} : \text{OH} = 1$ и катализаторе дилауринатдибутиловое (ДЛДБО).

Для Т-1500 калибровочный график по химическому титрованию был составлен до 50%-ного превращения. Затем из аналогии экспериментальных кривых оптических плотностей от времени для Д-1000 и Т-1500 (рис. 1, б) калибровочный график был достроен практически до полного превращения путем экстраполяции из условия, что $-\lg R = 0$ при $c = 0$.

На рис. 2 приведены кинетические кривые реакции образования как линейного, так и спирального полиуретана, полученные методом МНПВО. Видно, что все экспериментальные точки хорошо лежат на кинетических кривых вплоть до полного исчезновения функциональных групп. Это дает возможность производить расчеты в области структурообразования по уравнению второго порядка реакции образования полиуретана.

В таблице приведены результаты выполненных нами измерений для значений констант скоростей катализируемой и некатализируемой реакции сополимеризации Д-1000 и Т-1500 с Т-65 при различных температурах. Для сравнения представлены некоторые константы скорости для реакции Д-1000 с Т-65, полученные химическим методом при степени превращения 60—80% (когда реакционная смесь является еще жидкостью). Из данных таблицы видно, что константы скорости для системы Д-1000 — Т-65, полученные методами МНПВО и химическим, близки между собой по величине. Причем константы скорости, измеренные с помощью метода МНПВО для реакции Т-65 с Д-1000 и Т-1500 также близки. Таким образом, на основании экспериментального хода кинетической кривой для Т-1500, которая подобна кривой для Д-1000, и полученных значений констант скоростей можно сделать заключение об одинаковой кинетике образования полиуретана как в жидкой, так и в твердой фазе (за точкой геля) и об отсутствии лимитирующего влияния диффузионных процессов при протекании процесса уретанирования в спиртом полимере.

Выходы

1. Метод многократно нарушенного полного внутреннего отражения вследствие высокой чувствительности и сохранения целостности твердого образца может быть успешно использован для изучения кинетики полимеризации (сополимеризации) на глубоких стадиях превращения, в том числе за точкой геля для сетчатых полимеров.

2. На примере образования спирального и линейного полиуретана показано, что кинетические закономерности реакции уретанирования одинаковы для процессов, происходящих как в жидкой, так и в твердой фазе (в состоянии высокоэластичности), и что за точкой геля процессы диффузии не лимитируют скорость реакции.

Государственный институт
прикладной химии

Поступила в редакцию
22 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Иванов, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурий, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., Б11, 659, 1969.
2. В. М. Золотарев, Ж. прикл. спектроскопии, 7, 743, 1967.
3. Н. Дж. Харрик, Спектроскопия НПВО, изд-во «Мир», 1970.
4. В. М. Золотарев, Ю. Д. Пушкин, И. В. Пейсахсон, Приборы и техника эксперимента, 1970.
5. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968.
6. R. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.

KINETIC STUDIES OF THE FORMATION OF POLYURETHANE ELASTOMERS IN SOLID STATE BY MEANS OF THE MULTI-ATTENUATED TOTAL INTERNAL REFLECTION METHOD

*M. S. Vilesova, N. P. Spasskova, L. V. Lesnevskaya,
G. N. Guseva, L. G. Izrailev, V. M. Zolotarev*

Summary

A technique of quantitative determination of NCO-groups by means of the multi-attenuated total internal reflection method has been developed and applied to the kinetic studies of the catalyzed and noncatalyzed copolymerization of propylene oxide-based polyethers with toluylene diisocyanate in the temperature range 40—70°. The reaction of formation of both linear and cross-linked polyurethanes in solid state up to high conversion degrees is governed by the same kinetic regularities as in the earlier stages in liquid state.