Том (А) XIV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1972 № 9

УДК 541.64:542.954:547(27+239)

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ С ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТАМИ В ПРИСУТСТВИИ 3-ЭТИЛАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МЕДИ

Т. Э. Липатова, Л. В. Рачева, Л. А. Бакало, А. Е. Нестеров

Изучению механизма реакций образования полиуретанов посвящено много работ. Многие авторы, исследовавшие кинетику реакции изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями, наблюдали, что по мере прохождения каталитических реакций образования уретана увеличивается скорость расходования изоцианата. Это ускорение реакции некоторые исследователи относят за счет автокатализа уретаном [1, 2].

Данная работа посвящена исследованию механизма образования полиуретанов в присутствии ацетилацетоната меди в качестве катализатора. С этой целью была изучена кинетика реакции полиэтиленгликолей (ПЭГ) с гексаметилендиизоцианатом (ГМДИ) без катализатора и с катализатором, а также определены средневесовые молекулярные веса M_w и характеристические вязкости [η] продуктов реакции на разных стадиях превращения.

Экспериментальная часть

Кинетику реакции изучали дилатометрическим методом и методом отбора проб. Концентрация гликолей и диизоцианата, взятых в эквимольных количествах, составляла 0,1—0,2 *моль/л*. Концентрация 3-этилацетилацетоната меди в дилатометрических опытах была $2\cdot10^{-5}$—$2\cdot10^{-4}$ *моль/л*, а в реакторе — $5\cdot10^{-4}$ *моль/л*. Реакции проводили в растворе в хлорбензоле при 50 ± 0,02°.

Методика заполнения дилатометров в вакууме и проведения измерений описана в [3]. Некаталитические реакции проводили в запаянной гребенке, состоящей из шести ампул, присоединенных к коллектору. Навеску ГМДИ вносили в тонкостенном стеклянном шарике. Раствор гликоля дегазировали, сосуд заполняли в вакууме переконденсированным хлорбензолом и отпаивали также в вакууме. После термостатирования в течение 30 мин. шарик с ГМДИ разбивали бойком, с этого момента начинали отсчет времени реакции. По мере прохождения реакции через определенные промежутки времени ампулы отпаивали и вскрывали. Количество непрореагировавших изоцианатных групп определяли титрованием [4]. Полимеры блокировали метанолом и отделяли от растворителя вакуумированием в пистолете Фишера при 50°. ГМДИ очищали двукратной перегонкой в вакууме; т. кип. 100°/2 *мм*. Содержание основного вещества, определенное титрованием по методике [4], составляло 99,9%.

Гликоли высушивали вакуумированием при 50—80° с продувкой осушенным подогретым аргоном. Чистоту гликолей устанавливали по ИК-спектрам поглощения и гидроксильным числам. Исследовали реакции триэтиленгликоля (ТЭГ) (n_D^{20} 1,455), полиэтиленгликоля молекулярного веса 1000 (ПЭГ-1000), (молекулярный вес эбуллиоскопический — 1030, по гидроксильным числам — 1000), полиэтиленгликоля молекулярного веса 600 (ПЭГ-600), (молекулярные веса, определенные по гидроксильным числам и эбуллиоскопически совпадают).

Катализатор синтезировали из 3-этилацетилацетона и уксуснокислой меди. 3-этилацетилацетон получали алкилированием ацетилацетона по методике [5]. Катализатор дважды перекристаллизовывали из спирта и возгоняли в вакууме.

Хлорбензол высушивали гидридом кальция и переконденсировали в вакууме из смеси с ГМДИ и 3-этилацетилацетонатом меди.

Характеристические вязкости определяли в метилэтилкетоне (МЭК) при 25° в вискозиметре типа Уббелоде. Молекулярные веса определяли методом приближения

к седиментационному равновесию в МЭК на ультрацентрифуге Г-120. В качестве искусственного дна использовали глицерин.

ИК-спектры полимеров снимали на спектрометре UR-20 с компенсацией поглощения исходного ПЭГ.

Результаты и их обсуждение

Данные кинетических измерений представлены в таблице. Из сравнения приведенных данных видно, что скорость каталитических реакций на 2—3 порядка выше скорости некаталитических реакций, причем реакционная способность гидроксильных групп практически не зависит от длины цепи гликоля.

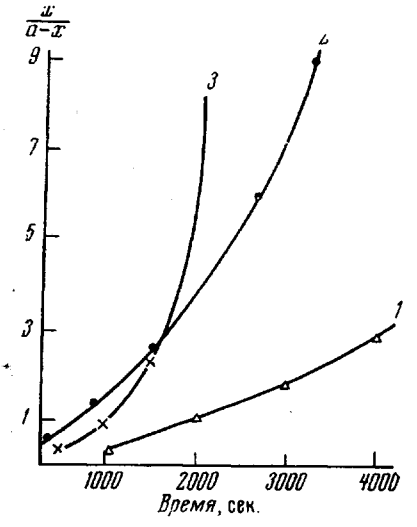

Рис. 1. Кинетические кривые реакции ГМДИ с гликолями, катализируемых 3-этилацетилацетонатом меди:
1 — ТЭГ, 2 — ПЭГ-600, 3 — ПЭГ-1000

Некаталитические реакции ПЭГ-1000 с ГМДИ описываются уравнением второго порядка до глубоких степеней превращения. На рис. 1 представлены анаморфозы кинетических кривых реакций, катализируемых 3-этилацетилацетонатом меди. Обращает на себя внимание одинаковый характер отклонений анаморфоз от второго порядка как для реакций с ТЭГ, так и для реакций с ПЭГ-600 и ПЭГ-1000. В реакциях с ПЭГ реакционная смесь гомогенна практически до полного превращения, однако на последних стадиях при каталитической реакции с ПЭГ-1000 образуется гель. Определенное экстрагированием содержание гель-фракции составило $\approx 22\%$. Она не растворяется в различных растворителях (ацетон, диметилформамид и диметилсульфоксид) и не плавится без разложения, что свидетельствует о том, что мы имеем дело с химическим структурированием.

В общем случае поликонденсация бифункциональных соединений должна приводить к образованию линейных макромолекул. Образование геля в реакции гликоля и ГМДИ, катализируемой 3-этилацетилацетонатом меди,

Приведенная скорость реакции (w) ГМДИ с гликолями при 50°

Гликоли	Концентрация катализатора, $c \cdot 10^4$, *моль/л*	$w \cdot 10^4$, *л/моль·сек*	Гликоли	Концентрация катализатора, $c \cdot 10^4$, *моль/л*	$w \cdot 10^4$, *л/моль·сек*
ТЭГ *	0,2	115			
ПЭГ-1000 *	—	0,26	ПЭГ-1000 **	3,0	64,0
ПЭГ-1000 **	—	0,20	ПЭГ-1000 *	2,3	80,0
ПЭГ-1000 **	5,0	83,5	ПЭГ-600 **	5,0	87,5

* Дилатометр, ** реактор.

свидетельствует о том, что в данном случае, вероятно, образуются разветвленные молекулы с функциональностью больше двух. Для выяснения структуры полимеров были определены характеристические вязкости и молекулярные веса фракции полимеров, выделенных на разных стадиях превращения.

Как видно из рис. 2, на котором представлены зависимости характеристической вязкости и молекулярного веса полимеров от степени превращения, характер нарастания M_w и $[\eta]$ различен для каталитической и не-

каталитической реакции, особенно после 60—70%-ного превращения. Для каталитической реакции после 60% превращения наблюдается очень резкий рост M_w, намного превосходящий изменение M_w полимеров некаталитического синтеза. В то же время различие [η] полимеров не столь значительно. Это свидетельствует об образовании разветвленных макромолекул в исследуемой каталитической реакции.

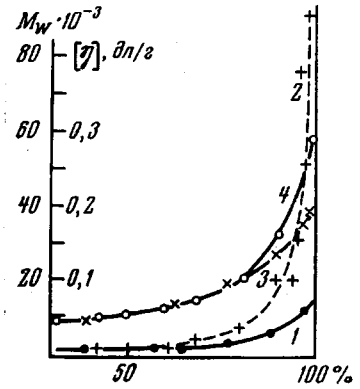

Рис. 2

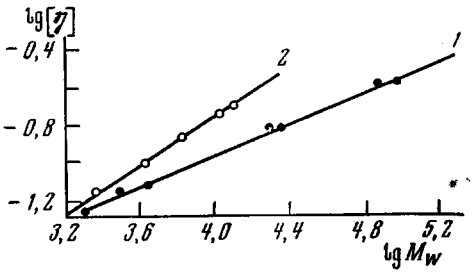

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость M_w (*1*, *2*) и [η] (*3*, *4*) от степени превращения при синтезе полиуретанов на основе ПЭГ-1000 и ГМДИ:

1, *3* — некаталитический синтез; *2*, *4* — с добавкой $5 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* 3-этилацетилацетоната меди

Рис. 3. Зависимость [η] от молекулярного веса для фракций полиуретанов в МЭК при 25°:

1 — полимеры получены с катализатором, *2* — без катализатора

На рис. 3 в логарифмических координатах представлены зависимости [η] от M_w полимеров. Наклон прямой для полимеров каталитической реакции меньше, чем для полимеров некаталитической реакции и равен 0,4. Соответствующие уравнения прямых для полимеров каталитической и некаталитической реакций имеют вид

$$[\eta] = 2{,}9 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0{,}4} \quad \text{и} \quad [\eta] = 4{,}9 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0{,}64}$$

Отношение M_z / M_w также больше для полимеров каталитической реакции, чем для полимеров некаталитической реакции (1,5—1,6 и 1,3—1,4 соответственно). Все эти факты свидетельствуют о том, что при взаимодействии ГМДИ с ПЭГ-1000, катализируемом 3-этилацетилацетонатом меди, образуются разветвленные макромолекулы [6—9].

Фукуи и Ямаба [10, 11] и другие авторы показали, что диизоцианаты в присутствии цианидов, третичных фосфинов, третичных аминов и бензоата натрия образуют гомополимеры разветвленной структуры. В работе [12] также было показано, что ГМДИ в присутствии ацетилацетоната меди образует гомополимеры со смесью структур типа найлон-1 и изоциануратных колец. В ИК-спектрах разветвленного полимера, снятых с компенсацией поглощения исходного полиэфира, наблюдается полоса при 1430 $см^{-1}$, которую относят к характерному поглощению изоциануратного цикла (13). Наличие изоциануратных колец в данном случае должно приводить к образованию разветвленных макромолекул с трифункциональным ветвлением.

Если допустить, что в некатализируемых реакциях не образуется разветвленных макромолекул, а при каталитической реакции идет трифункциональное ветвление, можно ориентировочно определить число ветвей на молекулу. Уравнение работы [14] для разветвленных полидисперсных макромолекул имеет вид

$$\frac{[\eta]_{разв}}{[\eta]_{лин}} = \left(\frac{6}{\bar{B}_w}\right)^{1/2} \cdot \left[\frac{1}{2}\left(\frac{2+\bar{B}_w}{\bar{B}_w}\right)^{1/2} \ln \frac{(2+\bar{B}_w)^{1/2}+\bar{B}_w^{1/2}}{(2+\bar{B}_w)^{1/2}-\bar{B}_w^{1/2}} - 1\right]^{1/2}$$

где $\bar{B}_w$ — число ветвей на молекулу, которое можно определить по данным рис. 3. Соответствующие расчеты показали, что для полимера с $M_w = 3700$, $\bar{B}_w = 3[\eta]_{разв} / [\eta]_{лин} = 0{,}84$, а для полимера с $M_w = 12\,000$, $\bar{B}_w = 8[\eta]_{раз} / [\eta]_{лин} = 0{,}69$, т. е. с увеличением молекулярного веса полимера растет разветвленность макромолекул. Как было показано в [15], резкое увеличение M_w и разветвленности макромолекул при поликонденсации приводит к образованию геля, что мы и наблюдали в изучаемом случае.

Таким образом, исследование структуры и свойств полимеров каталитического синтеза позволяет предположить, что наблюдаемые кинетические кривые отражают суммарный процесс, связанный с протеканием, по крайней мере, двух реакций, кинетические закономерности которых различны.

Применение ацетилацетонатов меди в качестве катализатора позволяет модифицировать полимерные материалы на основе линейных полиуретанов. Образование изоциануратных колец и сшивка ими полиуретановых макромолекул, вероятно, позволит получать полимеры трехмерной структуры из бифункциональных соединений по одностадийному методу.

Выводы

Изучена кинетика реакции гексаметилендиизоцианата с полиэтиленгликолями без катализатора и при участии 3-этилацетилацетоната меди. Исследование структуры и свойств фракций полимера показало, что в ходе реакции, катализируемой ацетилацетонатом меди, образуются разветвленные макромолекулы с функциональностью больше двух. Для полиэтиленгликоля с молекулярным весом 1000 это приводит к образованию геля.

Институт химии
высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
25 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Reegen, K. C. Frish, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2321, 1961.
2. E. Dyer, G. F. Glenn, E. G. Lendrat, J. Organ. Chem., 26, 8, 2919, 1961.
3. Л. А. Бакало, С. Д. Люкас, С. С. Ищенко, Т. Э. Липатова, Высокомолек. соед., А12, 901, 1970.
4. S. Stagg, Analyst, 71, 5571, 1946.
5. K. Anwers, H. Jacobsen, Liebigs Ann. Chem., 426, 226, 1922.
6. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б12, 150, 1970.
7. H. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2340, 1966.
8. L. S. Case, J. Polymer Sci., 37, 155, 1959.
9. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3083, 3091, 1941.
10. T. Yamabe, H. Kitano, K. Fukui, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 84, 690, 1963.
11. T. Yamabe, A. Nagasawa, H. Kitano, K. Fukui, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 66, 821, 1963.
12. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, Л. В. Рачева, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1971, № 9, стр. 25.
13. Л. И. Копусов, В. В. Жарков, Ж. прикл. спектроскопии, 5, 425, 1966.
14. W. W. Graessley, H. M. Mittelhauser, J. Polymer Sci., 4, A-2, 431, 1966.
15. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А12, 2252, 1970.

PECULIARITIES OF THE REACTION OF POLY(ETHYLENE GLYCOL) WITH HEXAMETHYLENE DIISOCYANATE IN THE PRESENCE OF COPPER 3-ETHYLACETYL ACETONATE

T. E. Lipatova, L. V. Racheva, L. A. Bakalo, A. E. Nesterov

Summary

The kinetics of the reaction of hexamethylene diisocyanate with poly(ethylene glycols) without catalyst and in the presence of copper 3-ethylacetyl acetonate have been studied. The investigation of the structure and properties of polymer fractions has shown that in the reactions catalyzed by copper acetyl acetonate branched macromolecules with functionality greater than two are formed. In the case of poly(ethylene glycol) (mol. wt. 1000) this leads to gel-formation.