

УДК 541(64+27)

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП
КОМПОНЕНТОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИКУ ТРЕХМЕРНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СВОЙСТВА СПИТЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

Ю. А. Ольхов, С. М. Батурин, С. Г. Энтелис

Исследована кинетика трехмерной полимеризации на примере системы, включающей сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена, trimetilolpropан и 2,4-толуилендиизоцианат в интервале температур 30–80°. Изучено влияние реакционной способности гидроксильсодержащих реагентов на критические параметры процесса гелеобразования и физико-механические свойства полизифируретановых эластомеров.

При синтезе литьевых полиуретановых эластомеров одностадийным способом структура полимерной сетки, а следовательно, и свойства получаемых в результате синтеза эластомеров определяются характером расположения узлов разветвления в пространственной сетке полиуретана. Поскольку процесс образования спицового полиуретана в общем случае представляет собой реакцию между дизоцианатами, имеющими, как правило, две неодинаковые по реакционной способности изоцианатные группы, и полиолами, равная активность групп которых также далеко не очевидна, то образующаяся в процессе полимеризации структура сетки будет зависеть от относительной реакционной способности последних.

Поэтому определение относительной реакционной способности гидроксильных групп компонентов реакции представляется на наш взгляд необходимым и важным условием рационального подхода к синтезу полимерных материалов с заведомо известной структурой и свойствами.

Цель данной работы — выяснение относительной реакционной способности сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена (ТГФ-ОП), trimetilolпропана (ТМП) и 1,4-бутандиола (БД) при их взаимодействии с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ) и ее влияния на процесс трехмерной полимеризации и свойства спицовых полизифируретанов.

Экспериментальная часть

Изучение кинетики взаимодействия полиолов с ТДИ проводили в среде сополимера ТГФ-ОП того же состава, что и бифункциональный, но с пренебрежимо малым содержанием гидроксильных групп [1].

Сополимер ТГФ-ОП (15 мол.% ОП) был получен катионной сополимеризацией по методике [1]. Полиэфир очищали от следов катализатора сополимеризации (BF_3) и низкомолекулярных циклических тетрамеров ОП [2]. Об отсутствии в исходном сополимере последних судили по данным МВР, полученного с помощью гель-проникающей хроматографии [2]. Молекулярный вес очищенного полизифира, определенный по анализу концевых гидроксильных групп в расчете на бифункциональность, равен 1600 ± 30 , а определенный физическим методом (измерение тепловых эффектов конденсации) [3], -1500 ± 50 . Концентрация гидроксильных групп, принадлежащих монофункциональным молекулам в исходном сополимере, равна $0,08 \text{ г-экв./л}$; содержание воды в сополимере не превышало 0,03 вес.% (контроль по Фишеру).

Методики наблюдения за кинетикой расходования изоцианатных групп в процессе полимеризации, очистки и сушки сополимера, ТМП, БД и ТДИ описаны ранее [4].

Смешение реагентов проводили в скоростном вакуумном микросмесителе при температуре опыта и давлении 0,1 тор.

Кинетику нарастания в системе нерастворимой фракции (гель-фракция) изучали методом отбора проб и последующей их экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета.

Время появления в системе гель-фракции $t_{\text{инд}}$ определяли из кинетических кривых накопления гель-фракции в системе. Степень превращения изоцианатных групп к моменту появления в системе гель-фракции $\eta_{\text{кр}}''$ определяли ранее описанными методами [5].

Теоретическое значение критической степени превращения изоцианатных групп $\eta_{\text{кр}}''$ рассчитывали на основании статистической теории Флори, а также с учетом монофункциональных молекул по Иошида [6]. Уравнение Иошида для изучаемой системы имеет следующий вид:

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

где ρ_1 , ρ_2 и ρ_3 — мольные доли OH-групп, принадлежащие моно-, би- и трифункциональным компонентам соответственно; $\eta_{\text{кр}}''$ — степень превращения NCO-групп в «точке геля».

Для определения физико-механических характеристик спицых полиуретановых эластомеров использовали образцы в виде «гантелей».

Полимеризацию осуществляли в герметичных формах-полимеризаторах, заполнение которых реакционной смесью проводили в вакууме при температуре опыта и давлении 0,1 тор.

Испытания образцов эластомеров на разрыв проводили на модернизированной разрывной машине типа «Шоллер» с автоматической записью диаграммы «нагрузка — удлинение». Скорость нагружения образца составляла 150 мм/мин. Значения разрывного напряжения σ , относительного удлинения при разрыве e и модуля упругости E определяли путем усреднения соответствующих величин для 8—10 испытаний. Вариационный коэффициент разброса по всем показателям не превышал 10%.

Результаты и их обсуждение

Типичные кинетические кривые расходования изоцианатных групп при взаимодействии сополимера ТГФ-ОП с ТДИ при различных температурах приведены на рис. 1. Анаморфозы этих кривых, представленные в координатах уравнения реакции второго порядка, состоят из двух участ-

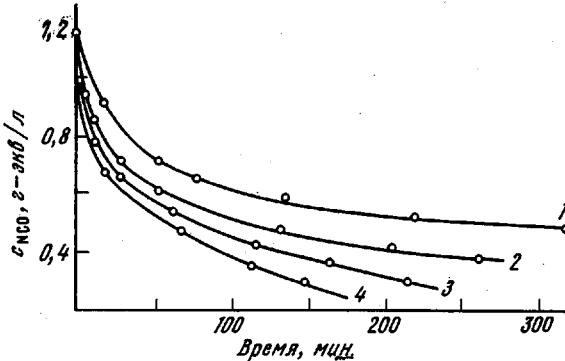
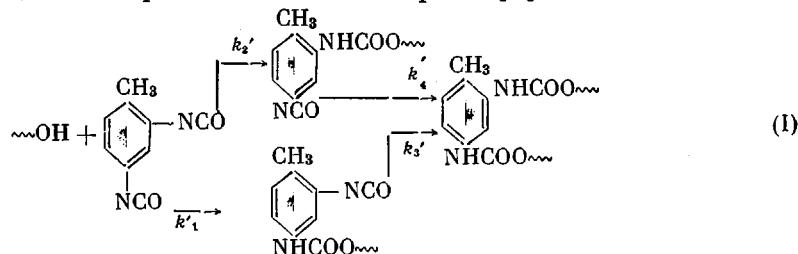


Рис. 1. Кинетические кривые расходования изоцианатных групп при взаимодействии ТДИ с сополимердиолом при 30 (1); 50 (2); 70 (3) и 80° (4)

ков с плавным переходом от первого ко второму — прямолинейному вплоть до полного завершения реакции [4]. Сложный характер кинетических кривых обусловлен разной реакционной способностью изоцианатных групп в ТДИ и образующемся изоцианатуретане [7, 8]. В соответствии с данными работы [9] OH-группы в ТМП при его взаимодействии с изоцианатом в среде сополимера ТГФ-ОП имеют одинаковую реакционную способность. Кинетические кривые расходования изоцианатных групп при взаимодействии сополимера ТГФ-ОП с *m*-хлорфенилизоцианатом [9] хорошо спрямляются в координатах уравнения реакции второго порядка до больших глубин превращения (80—98%), что также позволяет считать активность OH-групп в сополимере практически одинаковой.

В простейшем случае реакцию ТДИ с любым гидроксилсодержащим реагентом системы можно представить схемой параллельно-последовательных реакций с четырьмя константами скорости [7]



Проведя реакцию ТДИ со спиртом в условиях псевдопервого порядка по изоцианату, Брок [7] расчетом по уравнению Гамметта показал, что реакционная способность NCO-групп в положении 4 по отношению к метильной группе в 2,67 раза выше, чем у групп в положении 2. Однако проведенные на ЭВМ расчеты показали, что в параллельных реакциях такое различие в значениях констант скорости реакции кинетически неразличимо, т. е. анаморфоза кинетической кривой в координатах уравнения реакции второго порядка представляет прямую до больших глубин превращения. Экспериментальные кинетические кривые имеют сложный характер вследствие того, что активность NCO-групп значительно уменьшается после того, как одна из них превратится в уретановую.

Для описания кинетики исследуемых реакций были рассмотрены две упрощенные схемы протекания реакций — параллельная и последовательная. В случае параллельных реакций предполагается, что константы скорости имеют следующие соотношения: $k_1' > k_2'$, $k_2' \approx k_3'$ и $k_3' \approx k_4'$ (схема I), т. е. различие в реакционной способности изоцианатных групп в положениях 2 и 4 принимается практически неизменным независимо от того, прореагировала одна из NCO-групп или нет.

Для последовательных реакций предполагается, что будут выполнятьсь следующие условия: $k_1' \approx k_2'$, $k_3' \approx k_4'$, $k_1' > k_3'$ (схема I). Заложив в указанные схемы исходные концентрации компонентов и значения констант скорости (k_1' и k_2'), методом подбора этого соотношения (величину константы k_2' во всех случаях принимали равной экспериментальной k_2) получили хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными кинетическими кривыми (табл. 1, рис. 2). Из полученных данных следует, что гидроксильные группы сополимердиола, ТМП и 1,4-БД в реакции с 2,4-толуилендиизоцианатом обладают различной реакционной способностью. Из рис. 2 видно, что для последовательных реакций при 50–60° возможно выравнивание реакционной способности гидроксильных

Таблица 1

Значения экспериментальных и рассчитанных значений констант скорости реакции ТДИ с сополимером ТМП и БД

T, °C	ТГФ-ОП			ТМП			БД		
	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^2$	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^2$	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^2$
л/г·экв·мин									
30	0,26	0,40	0,80	0,54	0,60	1,25	2,20	0,90	4,60
40	0,40	0,65	1,40	0,75	0,90	1,70	3,40	1,70	6,30
50	0,55	0,95	2,10	0,95	1,20	2,10	4,50	3,00	8,00
60	0,75	1,20	3,00	1,50	2,40	2,90	6,00	4,80	9,00
70	0,95	2,10	3,80	2,08	3,60	3,60	7,40	7,60	13,00
80	1,46	3,00	6,00	2,48	6,00	4,80	10,00	12,00	18,60

групп сополимера и триола при их взаимодействии с диизоцианатом, в то время как равенство активности NCO-групп в триолуретанизоцианате и сополимеруретанизоцианате наступает при 25–30°. При расчете по схеме параллельных реакций нивелирование реакционной способности OH-групп сополимера и триола в реакции с изоцианатом наступает при температуре значительно выше 60°.

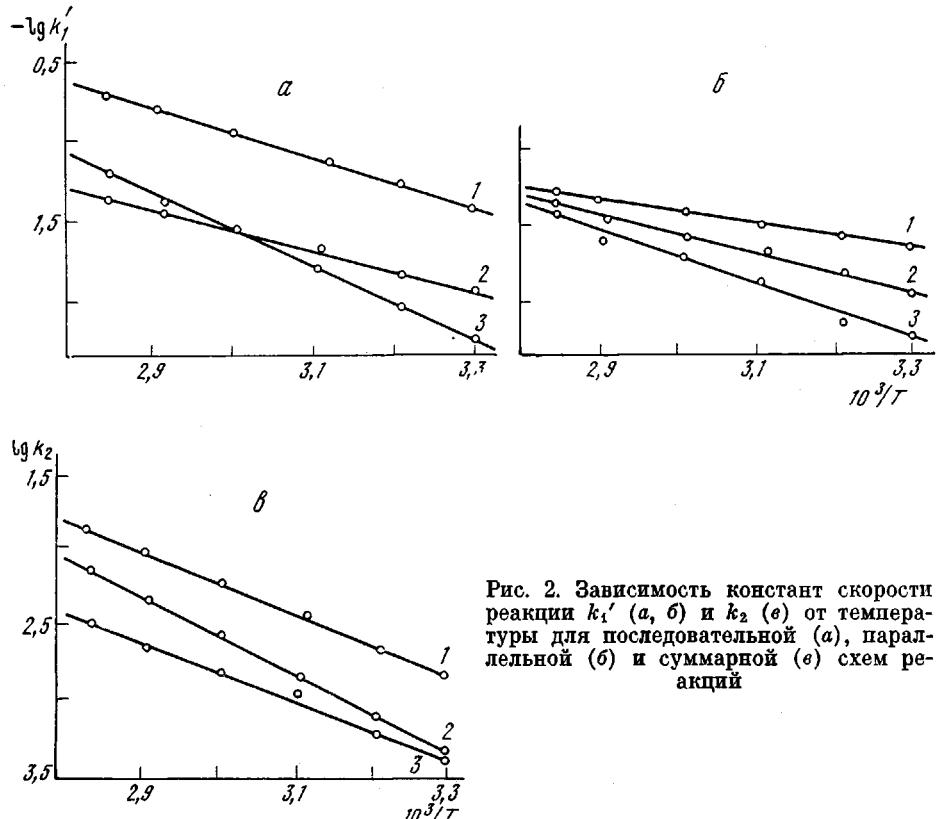


Рис. 2. Зависимость констант скорости реакции k_1' (α, β) и k_2 (γ) от температуры для последовательной (α), параллельной (β) и суммарной (γ) схем реакций

Возникает вопрос, какая из рассмотренных схем наиболее полно отражает действительную картину процесса? С этой целью была изучена кинетика взаимодействия ТДИ с сополимером и триолом в их бинарной смеси. Концентрация OH-групп сополимера и триола равна 0,93 и 0,40 г-экв/л соответственно. Полимеризацию проводили при стехиометрическом соотношении гидроксильных и изоцианатных групп. Заложив в каждую из рассмотренных схем исходные концентрации реагентов и значения полученных констант скорости k_1' и k_2' (табл. 1), провели расчеты на ЭВМ и получили хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными кинетическими кривыми только для случая последовательной схемы реакции (рис. 3). Найденные из аноморфоз этих кривых, представленных в координатах уравнения реакции второго порядка, значения наблюдаемых констант скорости k_2 приведены в табл. 2. Здесь приведены также значения скорости накопления в системе гель-фракции k_r , времени до ее появления $\tau_{инд}$, а также полного времени отверждения $\tau_{полиэксп}$. Накопление гель-фракции в системе описывается следующим уравнением:

$$\frac{1}{W_s \tau} = 1 + k_r (\tau - \tau_{инд}), \quad (2)$$

где $W_s \tau$ – весовая доля растворимой фракции к моменту времени τ , k_r – константа скорости накопления гель-фракции, мин^{-1} . В координатах

$\frac{1}{W_s^\tau} - \tau$ кинетические кривые накопления гель-фракции хорошо спрямляются до содержания геля 80–90% от полного его количества в отверженном вулканизате (рис. 4). Экстраполяция прямолинейного участка на ось абсцисс дает значение $\tau_{\text{инд}}$, а тангенс угла наклона этой прямой — значение константы скорости k_r . Время выхода анаморфозы кинетической кривой на прямую, параллельную оси абсцисс, соответствует

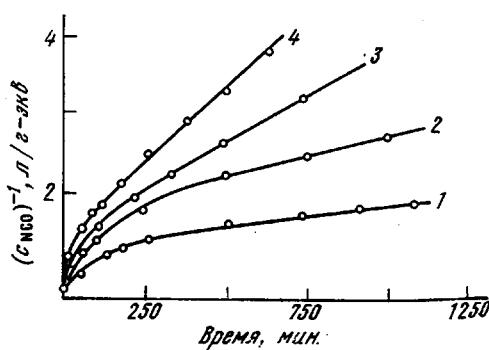


Рис. 3

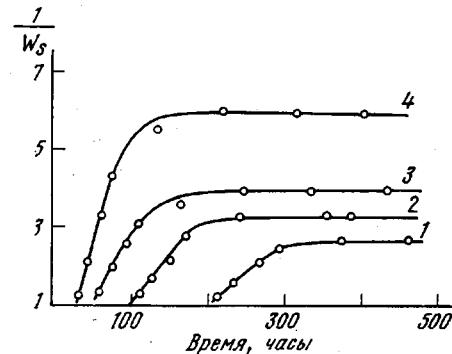


Рис. 4

Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых расходования изоцианатных групп при взаимодействии ТДИ с сополимером и триолом при 30 (1); 50 (2); 70 (3) и 80° (4); кривые — расчет на ЭВМ; точки — экспериментальные данные

Рис. 4. Анаморфозы кинетических кривых накопления гель-фракции при 50 (1); 60 (2); 70 (3) и 80° (4)

$\tau_{\text{полн}}^{\text{эксп}}$. Для исследованной системы величина $\tau_{\text{инд}}$ изменяется от ∞ при 30°* до 25 час. при 80°.

Тот факт, что при 30° гелеобразования в системе не наблюдалось, свидетельствует о том, что весь введенный в систему триол расходовался неэффективно. Причинами этого могут быть присутствие в системе монофункциональных молекул [5], а также различная реакционная способность гидроксильных групп сополимера и триола. Монофункциональные

Таблица 2

Зависимость кинетических параметров реакции и процесса гелеобразования от температуры

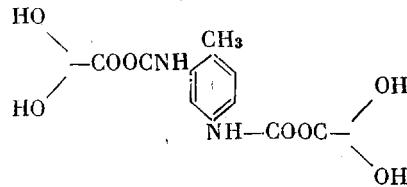
$T, ^\circ\text{C}$	$k_2 \cdot 10^3, \text{л}/\text{г}-\text{экв}\cdot\text{мин}$	$\tau_{\text{кр}}^{\text{эксп}}$	$\tau_{\text{инд}}^{\text{расч}}$	$\tau_{\text{инд}}^{\text{эксп}}$	$\tau_{\text{полн}}^{\text{эксп}}$
			часы	часы	часы
30	0,32	—	350	—	—
40	0,49	0,95 *	230	320 ± 5	530 ± 30
50	0,86	0,93	133	200 ± 5	400 ± 20
60	1,20	0,92	95	90 ± 5	280 ± 20
70	2,21	0,91	51	56 ± 5	240 ± 10
80	3,05	0,90	37	25 ± 3	200 ± 10

* $\tau_{\text{кр}}^{\text{расч}}$ по Иошида 0,918.

молекулы, как было показано ранее [5], выводят часть молекул разветвляющего агента из участия в процессе образования пространственной полимерной сетки, а более высокая активность гидроксильных групп триола при 30°, по сравнению с OH-группами сополимера, способствует образова-

* $\tau_{\text{инд}} = \infty$ означает отсутствие гелеобразования в системе.

нию лишь сильно разветвленных частиц микрогеля. С повышением температуры различие в активности СН-групп сополимера и триола уменьшается и полностью исчезает при 60°. Однако при этой температуре существует различие реакционной способности NCO-групп в изоцианатуретанах на основе сополимера и триола, т. е. становится более вероятным процесс образования структуры



Появление таких фрагментов является, по-видимому, нежелательным, поскольку это приводит к возникновению за счет их взаимодействия друг с другом разветвленных и полициклических структур. По этой причине при температуре отверждения 30° в системе не возникает сплошной полимерной сетки. Максимальная скорость гелеобразования наблюдается при 60–80°; при этих же температурах максимально и содержание нерастворимой фракции в полностью отверженном вулканизате (табл. 2). Процесс образования сетчатой структуры проходил бы еще более эффективно, если бы наряду с выравниванием реакционной способности гидроксильных групп сополимера и триола происходило и нивелирование активности NCO-групп в изоцианатуретанах. Однако, как следует из рис. 2, при проведении процесса отверждения при одной температуре достичь этого невозможно. Следовательно, при 60° мы имеем лишь частичное нивелирование. Таким образом, с повышением температуры константа скорости процесса гелеобразования возрастает, но неизменным остается отношение констант k_2/k_r , что хорошо согласуется с ранее полученными результатами [4, 5].

Теоретические расчеты Кейса [10] по определению критических параметров процесса гелеобразования при трехмерной полимеризации в системе с различной относительной реакционной способностью функциональных групп одного типа показали, что при увеличении различия в их активности увеличивается и величина критической степени превращения функциональных групп, соответствующей «точке геля». Поскольку в нашем случае мы наблюдаем изменение активности OH-групп сополимера

Таблица 3
Зависимость критических параметров процесса гелеобразования от температуры

T, °C	ρ_3'	$\eta_{kp}^{\text{эксп}}$	$\alpha_{kp}^{\text{эксп}}$	γ^t	γ
30	0	—		0	0
40	0,11	0,95	0,72	0,58	0,37
50	0,16	0,93	0,64	0,84	0,53
60	0,18 *	0,92 **	0,60 ***	0,95	0,60
70	0,20	0,91	0,57	1,05	0,67
80	0,21	0,90	0,54	1,11	0,70

* $\rho_3 = 0,3$; $\rho_3'' = 0,19$; ** η_{kp} по Иошида 0,918; *** $\alpha_{kp}^{\text{расч}} = 0,61$.

и триола, то взятая для исследования система представляется удобной моделью для экспериментальной проверки теоретических расчетов Кейса.

Зависимость критических параметров процесса гелеобразования от температуры отверждения видна из данных, приведенных в табл. 3. Значение критической степени превращения изоцианатных групп $\eta_{kp}^{\text{кр}}$ мо-

жет быть рассчитано по формуле

$$\eta_{kp}^{\text{эксп}} = \frac{\tau_{\text{инд}} k_2 c_{NCO}^0 + 1}{\tau_{\text{инд}} k_2 c_{NCO}^0 + 2}, \quad (3)$$

где k_2 — константа скорости прямолинейного участка аноморфозы кинетической кривой, $\text{л}/\text{г}\cdot\text{экв}\cdot\text{мин}$, c_{NCO}^0 — начальная концентрация изоцианатных групп в реакционной смеси, $\text{г-экв}/\text{л}$, $\eta_{kp}^{\text{эксп}}$ — степень превращения изоцианатных групп в «точке геля». Из приведенных в табл. 3 экспериментальных результатов видно, что характер изменения критической степени превращения изоцианатных групп и критической степени разветвленности α_{kp} с ростом температуры находится в соответствии с теоретическими расчетами Кейса [10].

Рассчитанные по формуле Флори значения критической степени разветвленности (табл. 3) уменьшаются с повышением температуры отверждения, приближаясь к 0,5, но не достигают этого значения. Однако отсюда еще не следует, что теория Флори не может быть применена к системам с различной реакционной способностью групп компонентов. Значения α_{kp} , превышающие 0,5, получаются по той причине, что при их расчете в выражение Флори подставляли величины исходной концентрации триола. Однако, как показано в [5], присутствующие в исходных сополимердиолах монофункциональные молекулы являются типичным обрывоющим агентом и понижают эффективную концентрацию OH-групп разветвляющего агента. С учетом же монофункциональных молекул получаем практически полное соответствие между экспериментом при 60° и расчетом. Как следует из данных табл. 3, подобно монофункциональным молекулам на величину α_{kp} влияет и различная реакционная способность гидроксильных групп триола и сополимера. Если принять, что процесс гелеобразования происходит в полном соответствии с критериальными условиями Флори, т. е. гель в системе образуется при $\alpha_{kp}=0,5$, выражение для расчета эффективной концентрации триола, участвующей в построении пространственной полимерной сетки, можно записать в виде

$$\rho_3' = \frac{1 - (\eta_{kp}^{\text{эксп}})^2}{(\eta_{kp}^{\text{эксп}})^2}, \quad (4)$$

где ρ_3' — эффективная доля гидроксильных групп триола.

Концентрация монофункциональных молекул в исходном сополимердиоле с достаточной точностью может быть найдена из сопоставления значений молекулярных весов, определенных физическим методом и из анализа концевых OH-групп. По формуле (1) было вычислено теоретическое значение η_{kp}'' NCO-групп с учетом монофункциональных молекул. Воспользовавшись выражением (4), рассчитали теоретическое значение доли гидроксильных групп триола ρ_3'' по величине η_{kp}'' и действительную ρ_3' , участвующих в формировании сетки. Рассчитанные таким способом значения ρ_3' и ρ_3'' приведены в табл. 3. За показатель эффективности использования триола было принято отношение $\gamma = \rho_3'/\rho_3$. В табл. 3 приведены значения коэффициентов эффективности использования триола, рассчитанные по отношению к введенной концентрации разветвляющего агента ($\gamma = \rho_3'/\rho_3$) и к рассчитанной с учетом монофункциональных молекул ($\gamma' = \rho_3'/\rho_3''$). Обе величины растут с повышением температуры отверждения, причем величина γ не достигает своего предельного значения $\gamma=1$, в то время как $\gamma' \approx 1$ при 60° (температура частичного нивелирования); при более высоких температурах эта величина становится даже больше единицы. Возможно, это связано с инверсией активности OH-групп сополимера и триола при температурах выше 60° (рис. 2, a).

Поскольку эффективная концентрация триола определяет степень поперечного спшивания вулканизата, интересным являлось сопоставление

Таблица 4

Зависимость физико-механических характеристик * сплошного полизифиуретанового эластомера от температуры полимеризации

$T, ^\circ\text{C}$	$\left(\frac{v}{V}\right) \cdot 10^4, \text{ моль/см}^3 \text{ (по } \rho_3'\text{)}$	$\left(\frac{v_e}{V}\right)_K \cdot 10^4, \text{ моль/см}^3$	$\sigma, \text{ кг/см}^2$	$\epsilon_{\text{отн}}, \%$	$E, \text{ кг/см}^2$	W_s
30	0	0	—	—	—	1,0
40	0,46	0,37	3,0	945	0,7	0,51
50	0,80	0,66	4,1	540	2,5	0,37
60	1,22 **	1,25	4,8	450	2,9	0,30
70	1,32	1,10	5,0	453	3,0	0,25
80	1,54	1,37	7,2	300	5,8	0,17

* (v/V) и $(v_e/V)_K$ — эффективная концентрация цепей между узлами разветвления, рассчитанная по ρ_3 , ρ_3' и ρ_3'' и определенная экспериментально по методу Клаффа соответственно.

** (v/V) по $\rho_3 = 2,1$ и по $\rho_3'' = 2,16$.

теоретических значений концентрации цепей между узлами разветвления, рассчитанных на основе ρ_3' и ρ_3'' по формулам

$$\left(\frac{v}{V}\right)' = 5 \cdot 10^4 \gamma [\text{ОН}]_{\text{тмп}} \quad (5)$$

$$\left(\frac{v}{V}\right)'' = 5 \cdot 10^4 \gamma' [\text{ОН}]_{\text{тмп}}, \quad (6)$$

с экспериментально определенными независимым методом [11].

В табл. 4 приведены основные физико-химические и механические характеристики полиуретанов, полученных при различных температурах. Из приводимых в ней результатов следует значительное отличие теоретических значений густоты полимерной сетки (рассчитанной на основе введенной концентрации разветвляющего агента) от экспериментальных, определенных по методу Клаффа. В то же время следует отметить неплохое соответствие экспериментальных значений $(v_e/V)_K$ рассчитанным из кинетических данных (по ρ_3') для вулканизатов, отверженных при 60°. У вулканизатов, отверженных при более высоких температурах, экспериментальная величина концентрации цепей между узлами разветвления $(v_e/V)_K$ становится несколько ниже рассчитанных значений. С повышением температуры разрывное напряжение и модуль упругости возрастают, относительное удлинение при разрыве уменьшается в изученном интервале температур и находится в соответствии со значениями густоты полимерных сеток.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кузяев, Г. Н. Комратов, Г. В. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
2. Д. Д. Новиков, Диссертация, 1971.
3. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 2574, 1967.
4. Ю. А. Ольхов, А. И. Иванов, В. Б. Луговой, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A12, 1694, 1970.
5. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A15, 2058, 1973.
6. T. Yoshida, Chem. High Polymers, 23, 107, 1966.
7. F. H. Brock, J. Phys. Chem., 65, 1638, 1961.
8. Саундерс, Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
9. В. А. Григорьева, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A14, 1345, 1972.
10. L. C. Case, J. Polymer Sci., 47, 435, 1960.
11. E. F. Cluff, E. K. Gladding, R. A. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 146, 341, 1960.