

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XVI

1974

№ 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64 + 24) : 539.107

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ
В РЕАКЦИЯХ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАМИ
МЕДИ

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

В работе [1] изучен механизм реакции полизтиленгликолей с гексаметилендиизоцианатом в присутствии ацетилацетоната меди. Показано, что при катализитической реакции образуются разветвленные макромолекулы, а при некатализитической — линейные. В последнем случае МВР оставалось равновесным на всех стадиях реакции ($\bar{M}_z/\bar{M}_w = 1,5$). Для катализитической реакции МВР для образцов на глубоких стадиях было значительно уже, однако изучено не было.

Для выяснения структуры полимеров и особенностей формирования полиуретанов в растворах при участии хелатных комплексов меди нами исследованы изменения молекулярных весов, характеристической вязкости и МВР полимеров, выделенных на разных стадиях превращения.

В качестве объектов исследования использовали продукты реакции ПЭГ-3000 и гексаметилендиизоцианата, полученные спонтанной и катализитической реакциями. Катализатор — 3-этилацетилат меди. Получение, отбор проб и подготовка образцов для исследования описаны в работе [1]. \bar{M}_w и \bar{M}_z определяли на ультрацентрифуге Г-120 в метилэтилкетоне по приближению к седиментационному равновесию. Для образцов, полученных на глубоких стадиях превращения при катализитической реакции, молекулярные веса определяли также по формуле Манделькерна — Флори [2]

$$2,5 \cdot 10^6 = \frac{N_A \eta_0 S_0}{1 - \bar{v} \rho_0} \left(\frac{[\eta]}{M^2} \right)^{\frac{1}{b}}, \quad (1)$$

где η_0 — вязкость растворителя в пуазах, S_0 — константа седиментации, \bar{v} — парциальный удельный объем полимера в растворе, ρ_0 — плотность растворителя по измеренным значениям S_0 и $[\eta]$. Для этих же образцов были получены дифференциальные и интегральные кривые МВР. Необходимое для расчета кривых МВР соотношение $S_0 = KM^{1-b}$ было получено по трем точкам, которые хорошо укладывались на прямую $\lg S_0 = f(\lg M_{S\eta})$. В данном случае

$$S_0 = 0,967 \cdot 10^{-2} M_{S\eta}^{0,525} \quad (2)$$

О применимости уравнения (2) для расчета кривых МВР можно судить по значению экспоненты $(1-b)$, вычисленной из соотношения $b = 1/(a+1)$, где a — экспонента в уравнении

$$[\eta] = 3,54 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,44} \text{ дл/г}, \quad (3)$$

которая оказалась равной 0,52, что близко к экспоненте уравнения (2). Несмотря на то что в уравнениях (2) и (3) разные M , такое сравнение

не будет ошибочным, так как в данном случае $\bar{M}_{S_n} \cong \bar{M}_w$. Как видно из таблицы, значения молекулярных весов и отношений \bar{M}_z/\bar{M}_w практически совпадают, хотя и получены разными методами. Из рис. 1 видно, что молекулярные веса при катализитической реакции растут с глубиной реакции значительно резче, чем при некатализитической, а отношение \bar{M}_z/\bar{M}_w для некатализитической реакции во всем диапазоне превращения остается практически неизменным и равным $\sim 1,5$. Однако для катализитической реакции \bar{M}_z/\bar{M}_w падает с увеличением степени превращения и достигает значения $\sim 1,9-1,08$. Следует также отметить, что при катализитической реакции

Зависимость молекулярных весов и полидисперсности от степени превращения для продуктов реакции ПЭГ-3000 с катализатором

Степень превращения, %	$M_{S_n} \cdot 10^{-2}$	Из кривой $q_w (M)$					По приближению к седиментационному равновесию			$\bar{M}_q - \bar{M}_{q-1}$
		$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-2}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_z/\bar{M}_w	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-2}$	\bar{M}_z/\bar{M}_w	
56	—	—	—	—	—	—	45	63	1,40	1800
68	—	—	—	—	—	—	58	77	1,33	1900
83	170	147	174,6	200	1,19	1,16	170	197	1,16	2650
89	316	262	291,5	314	1,11	1,08	316	348	1,10	2900
92	435	367	405,0	442	1,10	1,09	446	490	1,11	3750

ПЭГ-3000 образуются разветвленные макромолекулы ($a = 0,44$), в то время как при спонтанной — линейные. Кроме того, при катализитической реакции на последних стадиях превращения образуется гель, который, однако, с течением времени разрушается.

В общем случае поликонденсация бифункциональных соединений должна приводить к образованию линейных макромолекул. Образование же геля в реакциях, катализируемых 3-этилацетилацетонатом меди, свидетельствует о том, что сшивка предшествует процесс образования разветвленных макромолекул с функциональностью больше двух. Природа узла, дающего ветвления, окончательно не установлена. Однако имеются данные, свидетельствующие о большей вероятности образования аллофантиновых групп. С одной стороны, в работах Когона показано, что образование аллофанатов катализируется многими соединениями металлов даже при низких температурах [3]. С другой стороны, известно, что аллофантиновые связи наименее прочны и склонны к окислительной деструкции. Поэтому разрушение геля с течением времени может служить косвенным доказательством аллофанатной природы связи. Как было показано выше, при катализитической реакции наблюдается сужение МВР с увеличением степени превращения. Рассмотрение МВР показывает, что оно аналогично распределению Шульца при многократной рекомбинации. Действительно, здесь удовлетворяется требование, характерное для распределения Шульца: $M_q - M_{q-1} = \text{const}$ (таблица). Построенные теоретические кривые МВР для распределения Шульца находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (рис. 2). Кроме того, о рекомбинационном механизме можно судить по резкому увеличению молекулярного веса со степенью превращения (рис. 1) при одновременном сужении распределения, так как обычные разветвления приводят к значительному расширению МВР [4]. Появление геля на последних стадиях, возможно, объясняется межцепными реакциями, когда стерические факторы и характер распределения катализатора по активным концам могут ограничить обычную рекомбинацию растущих цепей. Следует заметить, что в данном случае с увеличением степени превращения растет и функциональность, что, согласно Флори [5], может в некоторых случаях также привести

к сужению МВР. Сужение МВР при поликонденсации мультифункциональных компонент связано с образованием «звездчатого» полимера. Образование «звезд» в нашем случае при увеличении степени превращения привело бы, вероятно, к весьма слабой зависимости $[\eta]$ от M , что не наблюдается. Характеристическая вязкость все же значительно зависит от M ($\alpha = 0,44$). Поэтому сужение распределения, вероятно, лучше объясняется рекомбинационным механизмом реакции.

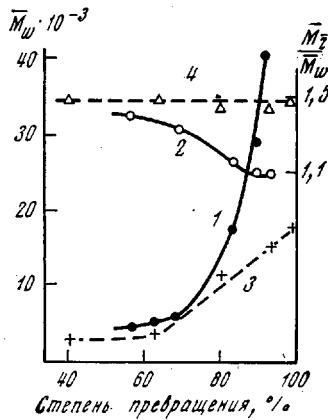


Рис. 1. Зависимость M_w (1, 3) и M_z/M_w (2, 4) от степени превращения для продуктов реакции ПЭГ-3000 с катализатором (1, 2) и без катализатора (3, 4)

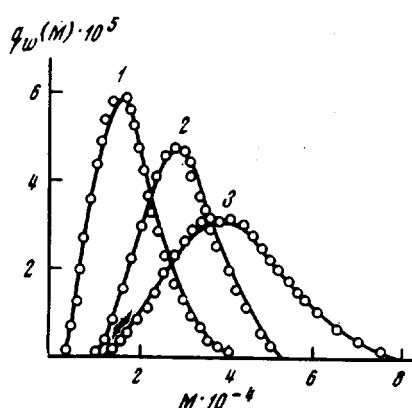


Рис. 2. Теоретические (сплошные линии) и экспериментальные (точки) дифференциальные кривые МВР для продуктов реакции ПЭГ-3000 с катализатором при степенях превращения 83 (1), 89 (2) и 92% (3)

Таким образом, основными отличиями реакции с катализатором от некаталитической является образование разветвленных макромолекул, изменение механизма (рекомбинация) и образование геля на последних стадиях превращения. Возможность такой рекомбинации разветвленных макромолекул, вероятно, обусловлена тем, что не все концы растущей цепи в одинаковой степени активируются катализатором, и рекомбинация происходит по концевым группам, содержащим катализатор. При этом важную роль могут играть стерические факторы, приводящие к экранированию внутренних областей макромолекул периферическими звеньями [6].

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
17 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, Л. В. Рачева, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., А14, 1987, 1972.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 482.
3. I. C. Kogon, J. Organ. Chem., 26, 3004, 1961.
4. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
5. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б12, 150, 1970.
6. J. R. Schaeffer, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2709, 1948.