

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 5

1975

УДК 541.64:547.239

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ОЛИГОЭФИРГЛИКОЛЕЙ С ДИИЗОЦИАНАТАМИ

*C. A. Зубко, A. E. Нестеров, Ш. Г. Венгеровская,  
Л. С. Шейнина*

Исследована кинетика реакций совместимых и несовместимых смесей олигоэфиргликолей с диизоцианатами. Показано, что реакционная способность олигомеров определяется структурными особенностями этих систем. То, что олигомеры в несовместимых смесях взаимодействуют с диизоцианатами с теми же скоростями, что и в индивидуальных реакциях в массе, указывает на преобладающее протекание реакции в самоассоциатах компонентов в диапазоне превращений до 50%. В случае совместимых систем реакционная способность олигомеров в смеси определяется теми же факторами, что и в обычных растворах олигомеров.

Метод получения полиуретановых сополимеров из смесей олигоэфиргликолей дает возможность в широких пределах регулировать структуру и свойства этих полимеров. Однако данные о кинетике реакций в таких системах, насколько нам известно, в литературе отсутствуют. Вместе с тем интересен вопрос о реакционной способности олигомеров, входящих в состав бинарных смесей.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия олигомеров, являющихся компонентами бинарных смесей, с диизоцианатами.

Объектами исследования служили реакции полиоксипропиленгликоля (ППГ)  $M_n=924$ , полиокситетраметиленгликоля (ПТМГ)  $M_n=1000$ , полиэтиленгликольдиизоцианата (ПЭГА)  $M_n=2000$  и их бинарных смесей с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом (ДМДИ).

Осушку полиэфиров и их смесей осуществляли по методике [1]. ДМДИ перегоняли в вакууме (1 torr). Содержание групп NCO соответствовало теоретическому.

Диэтиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭДЭГ) кипятили с ДМДИ в присутствии ацетилацетоната меди в течение 8 час., затем перегоняли в вакууме. Содержание влаги не превышало 0,02% по Фишеру.

Кинетику процессов исследовали калориметрическим [1] и химическим [2] методами. Соотношение функциональных групп (NCO и OH) во всех опытах было равномольным.

Методом обращенной газовой хроматографии в применении к исследованию смесей олигомеров и приготовления образцов [3] исследовали бинарные смеси с весовым соотношением компонентов 1 : 1.

Следует отметить, что в то время как кинетика реакции ДМДИ с исследованными олигомерами строго следует второму порядку до 95%-ного превращения, на кинетических анаморфозах процессов, протекающих в смесях, наблюдается «излом» в области 50–70%-ного превращения (рис. 1). Поэтому константы скорости, приведенные на рисунке, относятся к диапазону превращений до «излома» на анаморфозах. Из рис. 1 видно, что константа скорости реакции 2-го порядка ДМДИ в смесях ПТМГ–ПЭГА и ППГ–ПЭГА изменяется линейно с изменением состава смеси и нелинейно в системе ППГ–ПТМГ. Кинетика процесса в таких системах может подчиняться закономерностям параллельных реакций. Для парал-

лельных реакций соотношение, связывающее эффективную константу скорости реакции  $k_{\text{эфф}}$  с константами скоростей реакций компонентов в смеси, имеет следующий вид [4]:

$$k_{\text{эфф}} = k_1 + (k_2 - k_1) [\text{OH}]_2 / [\text{OH}]_0, \quad (1)$$

где  $k_1$  — константа скорости реакции с ДМДИ менее реакционноспособных ОН-групп смеси;  $k_2$  — то же для более реакционноспособных ОН-групп;  $[\text{OH}]_0$  — общая концентрация гидроксилов;  $[\text{OH}]_2$  — концентрация более реакционноспособных ОН-групп в олигомерной смеси.

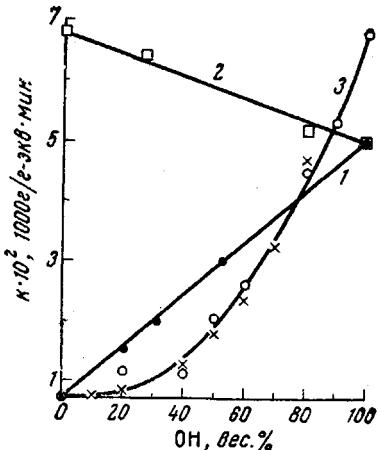


Рис. 1

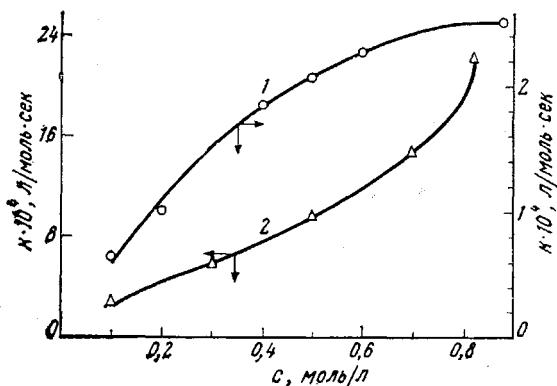


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость констант скоростей реакции ДМДИ с бинарными смесями при 77° от содержания ОН-групп:  
1 — ПЭГА — ППГ и 2 — ПЭГА — ПТМГ в ПЭГА; 3 — ППГ — ПТМГ в ПТМГ (разные точки на кривой 3 — различные серии измерений)

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции ДМДИ с ПТМГ (1) и ППГ (2) в ДЭДЭГ при 77° от состава бинарной смеси

Соотношение (1) позволяет оценить скорость реакции каждого компонента в смеси. Если вычислить  $k_{\text{эфф}}$  по этому соотношению, считая, что константа скорости реакции ДМДИ с каждым компонентом смеси такая же, как и в реакционной системе «олигоэфиргликоль — ДМДИ» в массе, то оказывается, что вычисленная  $k_{\text{эфф}}$  совпадает с экспериментально полученной величиной эффективной константы реакции в смесях ПТМГ—ПЭГА и ППГ—ПЭГА. Отсюда следует, что в этих системах компоненты смеси не оказывают взаимного влияния на скорость их взаимодействия с дизоцианатом.

Этот вывод не соблюдается для реакционной системы на основе бинарной смеси ППГ—ПТМГ. Эффективная константа скорости, вычисленная по уравнению (1) для этой системы, совпадает с экспериментально наблюдаемой (рис. 1, кривая 3), когда в выражение для  $k_{\text{эфф}}$  подставлены значения констант скорости индивидуальных реакций олигомеров в ДЭДЭГ (рис. 2) при концентрациях, соответствующих составу бинарной смеси. Следовательно, в случае реакции смеси ППГ—ПТМГ с дизоцианатом каждый из компонентов реагирует одновременно с ДМДИ со скоростью такой же, как и в растворе соответствующей концентрации.

При приготовлении смесей мы обратили внимание на то, что системы ППГ — ПЭГА и ПТМГ — ПЭГА мутные, в то время как смесь ППГ — ПТМГ прозрачна во всем диапазоне составов. Это наблюдение дало нам основание предположить, что олигомеры несовместимы в системах ППГ —

ПЭГА и ПТМГ–ПЭГА и совместимы в системе ППГ–ПТМГ, а различие в скоростях реакций в этих системах связано со структурными особенностями совместимых и несовместимых смесей.

Для исследования совместимости олигомеров в смесях использовался метод обращенной газовой хроматографии [3]. Известно, что термодинамическая совмести-

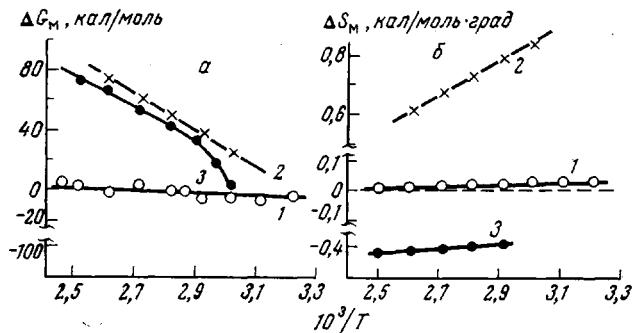


Рис. 3. Температурная зависимость  $\Delta G_m$  (а) и  $\Delta S_m$  (б) для бинарных смесей:

1 — ППГ — ПТМГ; 2 — ПЭГА — ПТМГ; 3 — ПЭГА — ППГ

мость компонентов смеси может быть оценена свободной энергией смешения, которая для термодинамически совместимых систем  $\Delta G < 0$ . Метод обращенной газовой хроматографии позволил определить термодинамические параметры смешения. Приведенные на рис. 3 значения  $\Delta G_m$  и энтропии  $\Delta S_m$  вычисляли по уравнению

$$\ln V_m = \sum_i x_i \ln V_{m_i} - \Delta G_m / RT, \quad (2)$$

где  $V_m$  — абсолютный мольный удельный удерживаемый объем смеси, равный  $V_g M$  ( $V_g$  — абсолютный удельный удерживаемый объем, определяемый экспериментально,  $M = \sum_i M_i$  — средний молекулярный вес смеси);  $V_{m_i}$  — абсолютный мольный удерживаемый объем  $i$ -го компонента смеси;  $x_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента.

$$\Delta H_{cm} = \sum_i x_i \Delta H_i - \Delta H_m, \quad (3)$$

где  $\Delta H_{cm}$  — энтальпия смешения сорбат — смесь,  $\Delta H_i$  — энтальпия смешения сорбата с  $i$ -м компонентом смеси ( $\Delta H_i = R \partial \ln \gamma_1^\infty / \partial (1/T)$ ),

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln 273 RT / V_g p_1 M_i - \frac{p_1}{RT} (B_2 - V_0),$$

где  $\gamma_1^\infty$  — коэффициент активности сорбата при бесконечном разбавлении,  $p_1$  и  $B_2$  — давление насыщенного пара и второй вириальный коэффициент сорбата при температуре колонки ( $^{\circ}\text{К}$ );  $V_0$  — мольный объем сорбата),  $\Delta H_m$  — энтальпия смешения;  $x_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m - \Delta G_m}{T} \quad (4)$$

Как видно из рис. 3 (кривая 1), для смеси ППГ—ПТМГ  $\Delta G_m \approx 0$ ; оно незначительно изменяется от малых отрицательных значений при низких температурах к небольшим положительным значениям при высоких температурах. Расчеты показали, что избыточная энтальпия смешения мала и положительна, т. е. образование смеси сопровождается поглощением тепла. Избыточная энтропия смешения также близка к нулю и слабо увеличивается с понижением температуры, коррелируя с изменением  $\Delta G_m$ . Эти данные показывают, что система совместима, причем смесь близка к идеальной.

Данные для смеси двух кристаллизующихся олигомеров ПТМГ и ПЭГА (рис. 3, кривая 2) свидетельствуют об их несовместимости в исследованном интервале температур. При этом несовместимость увеличивается с повышением температуры ( $\Delta G_m$  положительна и растет с повышением тем-

пературы). Образование данной системы сопровождается довольно большим поглощением тепла.  $\Delta S_m$  положительна и мала, поэтому  $|T\Delta S_m| < |\Delta H_m|$  и  $\Delta G > 0$ . Высокие положительные значения  $\Delta H_m$  указывают на то, что плотность энергии когезии в отдельных компонентах выше, чем в смеси. Это должно приводить к преимущественной самоассоциации компонентов в смеси. Небольшие положительные значения избыточной энтропии, очевидно, связаны с потерей кристалличности ПЭГА (измерения проводили при температуре выше  $60^\circ$ , а температура плавления ПЭГА  $\sim 53^\circ$ ).

Смешение ППГ и ПЭГА (рис. 3, кривая 3) сопровождается выделением тепла, однако  $\Delta G_m$  положительна в исследованной области температур, а  $\Delta S_m$  — отрицательна, что свидетельствует об избыточной самоассоциации компонентов смеси [5]. Совместимость для этой системы ухудшается с увеличением температуры.

Таким образом, из полученного экспериментального материала следует, что реакционная способность олигомеров в бинарных смесях определяется структурными особенностями этих систем. То, что олигомеры в несовместимых смесях взаимодействуют с дизоцианатом с теми же скоростями, что и в индивидуальных реакциях в системе «олигомер — дизоцианат» (в массе) указывает на протекание реакции в самоассоциатах компонентов в диапазоне превращений до 50%. В случае совместимых систем реакционная способность олигомеров в смеси определяется теми же факторами, что и в обычных растворах олигоэфиргликолов.

Авторы выражают глубокую благодарность Т. Э. Липатовой за интерес к работе и полезные советы.

Институт химии  
высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
14 I 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Высокомолек. соед., A12, 1555, 1970.
2. H. E. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.
3. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A15, 2601, 1973.
4. В. А. Григорьева, С. М. Батурин, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A14, 1345, 1972.
5. P. J. Hory, B. E. Eichinger, R. A. Orwoll, Macromolecules, 1, 287, 1968.