

УДК 541.64:547(424+426)

**ВЛИЯНИЕ 1,1,1-ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНА И 1,4-БУТАНДИОЛА
НА КИНЕТИКУ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СВОЙСТВА
СПИТЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ***Ю. А. Ольхов, С. М. Батурин, С. Г. Энтелис*

Исследована кинетика трехмерной полимеризации системы, включающей сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена, триметиллолпропан, 1,4-бутандиол и 2,4-толуилендиизоцианат. Изучено влияние разветвляющего агента и удлинителя полимерной цепи на процесс гелеобразования, физико-химические и механические свойства полиэфируретанов.

Низкомолекулярные триолы и диолы — неперменные составные части большинства используемых литевых полиуретановых композиций. В общем случае изменение концентрации разветвляющего агента — один из основных путей регулирования плотности поперечного сшивания цепей в вулканизате. Согласно существующим представлениям [1, 2], введение низкомолекулярного диола в полиуретановые композиции рассматривается как удобный путь изменения числа полярных групп в полимерной цепи, а следовательно, и механических свойств спитых эластомеров. Влияние этих компонентов на кинетику трехмерной полимеризации, процесс гелеобразования практически ранее не исследовалось.

В данной работе на примере двух серий композиций, состоявших из сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена, триметиллолпропана (ТМП) и сополимера, ТМП и 1,4-бутандиола (БД) изучено влияние ТМП и БД на кинетику трехмерной полимеризации и механические свойства спитых полиэфируретановых эластомеров. В качестве сшивающего агента в обеих сериях использовали 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ).

Сополимер ТГФ с содержанием 15 мол. % окиси пропилена получали катионной сополимеризацией по методике [3]. Полиэфир очищали от катализатора BF_3 и циклического тетрамера окиси пропилена (ЦТОП). Об отсутствии в используемом сополимере ЦТОП судили по данным гель-проникающей хроматографии [4]. Молекулярная масса сополимера, определенная по анализу гидроксильных групп в пересчете на бифункциональность, равна 1800 ± 30 , а определенная методом ИТЭК [5] — 1700 ± 50 . Концентрацию ОН-групп, принадлежащих монофункциональным молекулам (МФМ) в сополимере, оценивали сопоставлением молекулярных масс, определенных физическим и химическим методами. Содержание МФМ в используемом сополимере составляло ~10 мол. %. Очистку ТДИ, ТМП и БД и их осушку осуществляли вакуумной перегонкой. Влажность всех гидроксилсодержащих компонентов не превышала 0,03 вес. %.

Кинетику расходования NCO-групп и накопления гель-фракции осуществляли химическим и гравиметрическим методами соответственно. Критическую степень превращения NCO-групп в гель-точке рассчитывали по Йошида [6] и определяли экспериментально [7, 8]. Концентрацию ОН-групп ТМП, участвующих в образовании пространственной сетки ρ_3' и ρ_3^k , определяли по ранее описанному нами методу [8]. Теоретическую степень сшивания ν определяли из соотношения

$$\nu = 5,0 \cdot 10^{-4} [\text{ОН}]_{\text{ТМП}}, \quad (1)$$

где $[\text{ОН}]_{\text{ТМП}}$ — исходная концентрация ОН-групп ТМП, г-экв/л. Экспериментальное значение плотности сшивания определяли методом Клаффа [9] с использованием в качестве растворителей для набухания толуола и ТГФ. Вклад МФМ сополи-

мера в значение критической конверсии NCO-групп $\eta_{кр}^{расч}$ и степень сшивания полиуретанов ν' учитывали с использованием известных соотношений [6, 7]. Приготовление образцов для механических испытаний и проведение самих испытаний осуществляли при условиях, описанных ранее [7]. Отверждение проводили при стехиометрическом соотношении функциональных групп при 60°.

Таблица 1
Состав композиций и кинетические параметры реакций образования уретанов

Образец, №	Концентрация функциональных групп, г-эке/л				$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_2^{расч} \cdot 10^3$	k_1/k_2
	ОН* _{соп}	ОНТМП	ОНБД	NCO				
1	1,09	0,39	—	1,48	0,85	1,04	1,11	7,7
2	0,95	0,58	—	1,53	0,98	1,06	1,11	8,8
3	0,89	0,93	—	1,82	1,11	1,10	1,10	10,1
4	0,87	1,06	—	1,93	1,20	1,13	1,11	10,6
5	0,86	1,24	—	2,10	1,25	1,15	1,12	10,9
6	0,81	1,67	—	2,48	1,41	1,32	1,15	10,7
7	0,90	0,56	0,38	1,84	1,20	1,16	1,10	10,3
8	0,87	0,54	0,56	2,00	1,48	1,39	1,15	10,6
9	0,81	0,50	1,17	2,48	1,80	1,67	1,25	10,8
10	0,71	0,44	2,09	3,24	2,00	1,87	1,32	10,7

* Суммарная концентрация ОН-групп, принадлежащих моно- и бифункциональным молекулам сополимера.

Таблица 2
Кинетические и критериальные параметры процесса гелеобразования

Образец, №	ρ_1	ρ_2	ρ_2'	ρ_3^k	$\tau_{инд}$, часы		$\tau_{полн}$, часы	$\eta_{кр}$, %		ν' *
					расчетное	экспериментальное		расчетное	экспериментальное	
2	0,06	0,38	0,32	0,26	59,0	74	190	87,0	89,0	0,81
3	0,05	0,51	0,46	0,36	32,0	42	170	82,7	85,6	0,79
4	0,05	0,52	0,47	0,56	29,0	38	150	82,5	85,6	0,77
5	0,04	0,59	0,54	0,41	22,0	30	140	80,3	84,2	0,76
6	0,03	0,67	0,64	0,42	14,5	21	100	78,1	83,9	0,76
7	0,05	0,30	0,25	0,20	43,0	70	160	89,5	91,0	0,80
8	0,04	0,27	0,23	0,18	39,0	65	140	90,2	92,1	0,78
9	0,03	0,20	0,17	0,14	45,5	58	115	92,4	93,8	0,82
10	0,02	0,14	0,12	0,10	44,0	54	90	94,5	95,8	0,83

$$* \nu' = \rho_3^k / \rho_2'$$

В табл. 1 приведены значения наблюдаемых констант скорости расходования NCO-групп для первого k_1 и второго k_2 участков анаморфозы кинетической кривой, представленной в координатах уравнения реакции второго порядка, в зависимости от концентрации ТМП (образцы 1–6) и БД (образцы 7–10). Значения k_1 возрастают с увеличением концентрации ОН-групп как ТМП, так и БД, в то время как значение k_2 остается практически неизменным и равным значению k_2 для реакции сополимера с ТДИ [10], но при условии, что $[\text{ОН}]_{соп} \geq [\text{ОН}]_{ТМП}$ или $[\text{ОН}]_{соп} \geq [\text{ОН}]_{ТМП} + [\text{ОН}]_{БД}$. Однако если концентрация ОН-групп сополимера меньше, чем концентрация ОН-групп ТМП или БД+ТМП, то значение k_2

также возрастает. Расчеты на ЭВМ по схеме последовательно-параллельных реакций с использованием значений констант скорости, найденных нами ранее [8], показали, что имеет место хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными кинетическими кривыми расходования NCO-групп лишь при соблюдении вышеприведенных условий. В противном случае наблюдали существенное различие между расчетными и экспериментальными кинетическими кривыми. Причем, значение k_2 превосходило расчетное тем больше, чем выше концентрация ТМП и БД (табл. 1). Подобные различия могут быть связаны с изменением свойств

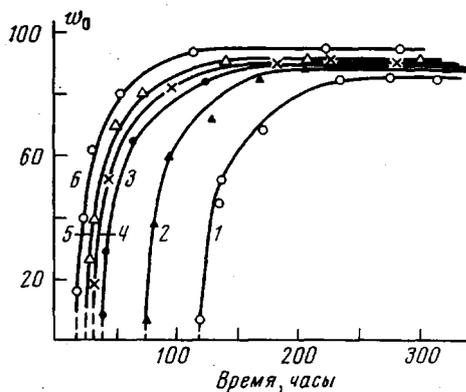


Рис. 1. Кинетические кривые накопления гель-фракции при различных концентрациях ТМП:

1 — 0,39, 2 — 0,58, 3 — 0,93, 4 — 1,06, 5 — 1,24, 6 — 1,67 г-эка/л

уретанообразования, время появления в системе гель-фракции определяется величиной конверсии NCO-групп в гель-точке [15] и связано с ним соотношением

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{2\eta_{\text{кр}} - 1}{k_2 c_{\text{NCO}}^0 (1 - \eta_{\text{кр}})} \quad (2)$$

Значение $\eta_{\text{кр}}$ в свою очередь, согласно теории трехмерной полимеризации Флори [6, 16], взаимосвязано с мольной долей OH-групп разветвляющего агента ρ_3

$$\eta_{\text{кр}} = \sqrt{1/(1+\rho_3)} \quad (3)$$

Заменяя в уравнении (2) $\eta_{\text{кр}}$ соотношением (3), после соответствующих преобразований получим выражение для расчета индукционного периода

$$\tau_{\text{инд}}^{\text{расч}} = \frac{1}{k_2 c_{\text{NCO}}^0} \left(\frac{1}{\sqrt{1+\rho_3} - 1} - 1 \right) \quad (4)$$

В табл. 2 приведены значения расчетных и экспериментально определенных величин $\tau_{\text{инд}}$ для обеих серий составов. Обращает на себя внимание существенное различие между этими параметрами, причем во всех случаях экспериментальные значения $\tau_{\text{инд}}$ выше расчетных. А это означает, что не все введенные в систему молекулы разветвляющего агента ТМП принимают участие в процессе формирования сетчатой структуры. Очевидны две причины этого явления: во-первых, в системе присутствуют МФМ, во-вторых, молекулы ТМП склонны к самоассоциации и при взаимодействии с изоцианатом к образованию полифункциональных узлов разветвления. Такие структуры могут образовываться и по кинетическим соображениям [17]. Все эти явления в той или иной мере приводят к по-

среды и, в частности, специфических взаимодействий с образованием ассоциатов ТМП и ТМП с БД [11–13]. Основываясь на этих предположениях и представлениях о разной реакционной способности OH-групп ТМП, сополимера и БД [8, 14] в реакции с изоцианатом, можно объяснить полученные соотношения констант k_1/k_2 (табл. 1).

Кинетические кривые накопления гель-фракции в системе с различным содержанием ТМП приведены на рис. 1, а рассчитанные на их основе параметры процесса гелеобразования $\tau_{\text{инд}}$, $\tau_{\text{полн}}$, $\eta_{\text{кр}}^{\text{расч}}$ — в табл. 2.

Согласно ранее установленной нами зависимости между величиной индукционного периода и кинетическими параметрами реакции

нижению коэффициента эффективности использования ТМП γ' . Влияние МФМ на величину ρ_3 может быть учтено с использованием соотношения Марша — Флори

$$1/\eta_{кр}^2 = 1 + \rho_3 - \rho_1, \quad (5)$$

где ρ_3 и ρ_1 — мольные доли ОН-групп ТМП и МФМ соответственно. Пересчитанные с использованием выражений (3) и (5) значения ρ_3 с учетом МФМ ρ_3' приведены в табл. 2. Сравнивая значения $\tau_{инд}^{эксп}$ и рассчитанные с учетом МФМ, видно, что по мере возрастания концентрации ТМП относи-

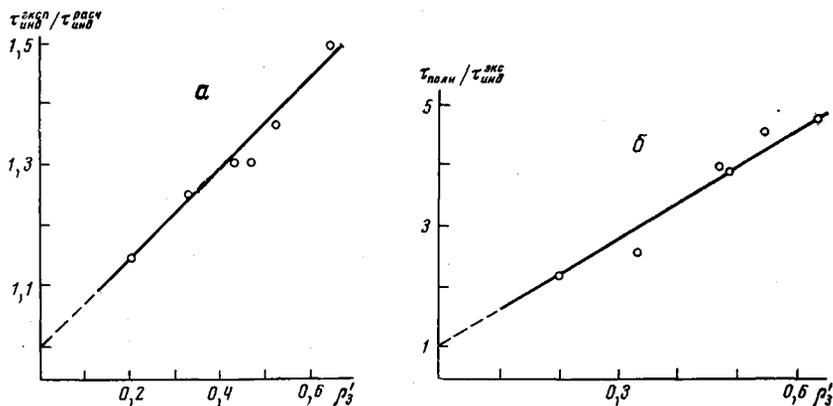


Рис. 2. Взаимосвязь экспериментальных и расчетных значений индукционного периода (а), индукционного периода и времени завершения процесса гелеобразования (б) от эффективной мольной доли гидроксильных групп разветвляющего агента

тельное различие в значениях между этими величинами также растет. Подобное явление может иметь кинетические [17] или термодинамические предпосылки. В исследованных системах, по-видимому, оба эти фактора в равной мере влияют на процесс гелеобразования. И только при относительно малой концентрации ТМП расчетные значения приближаются к экспериментальным (рис. 2, а)

$$\frac{\tau_{инд}^{эксп}}{\tau_{инд}^{расч}} = 1 + 0,7\rho_3' \quad (6)$$

Введение в реакцию систему БД, как следует из данных табл. 2, сокращает индукционный период. Расчетные значения $\tau_{инд}$ при всех концентрациях БД отличаются от экспериментальных. Можно отметить и незначительное повышение коэффициента эффективности использования ТМП γ' . Все это свидетельствует о сложном характере протекающих в системе процессов. Во-первых, БД, хорошо растворяя ТМП, по-видимому, разрушает его ассоциаты. Не исключено, что ТМП в такой форме становится более активным в реакции с изоцианатом. В таком случае повышение коэффициента γ' и снижение индукционного периода находит вполне разумное объяснение.

Симбатное изменение $\tau_{инд}^{эксп}$ и времени завершения процесса гелеобразования $\tau_{полн}$ от концентрации ТМП дает основание предполагать, что значение $\tau_{полн}$ определяется теми же параметрами, что и $\tau_{инд}$. Если учесть влияние МФМ, то взаимосвязь между $\tau_{полн}$, $\tau_{инд}^{эксп}$ и ρ_3' может быть представлена для данной системы эмпирическим соотношением

$$\tau_{полн} / \tau_{инд}^{эксп} = 1 + 7\rho_3' \quad (7)$$

Присутствие в системе БД не меняет характера этой зависимости (рис. 2, б).

Критическая степень превращения NCO-групп в гель-точке, как и следовало ожидать, уменьшается с ростом концентрации ТМП, что находится в полном соответствии с положениями Флори [16]. Однако, как видно из приводимых в табл. 2 результатов, они близки расчетным только в случае,

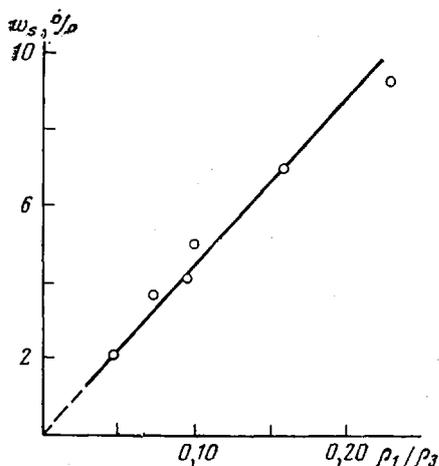


Рис. 3

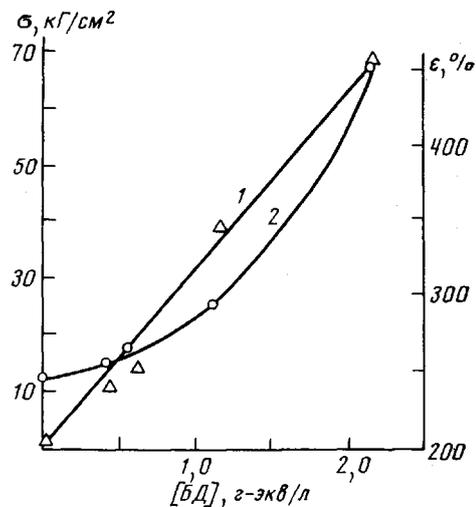


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость дефектности сетки от соотношения функциональных групп
Рис. 4. Зависимость относительного удлинения ϵ (1) и разрывного напряжения σ (2) от концентрации БД

когда $[\text{OH}]_{\text{соп}} \geq [\text{OH}]_{\text{ТМП}}$, и существенно отличаются при нарушении этого условия. Добавление в реакционную систему БД практически не влияет на значение соотношения между этими величинами. Расхождение в значениях $\eta_{\text{кр}}^{\text{эксп}}$ и $\eta_{\text{кр}}^{\text{расч}}$ в случаях, когда $[\text{OH}]_{\text{ТМП}} \geq [\text{OH}]_{\text{соп}}$, вызваны, по-видимому, образованием полифункциональных узлов разветвления, что приводит к уменьшению эффективной концентрации ТМП и понижению коэффициента γ' (табл. 2).

Подтверждением вышеизложенных соображений могут служить данные по физико-химическим и механическим свойствам полученных поли-

Таблица 3

Физико-химические и механические свойства полиуретанов

Обра- зец, №	$\nu \cdot 10^4$	$\nu' \cdot 10^4$	$\nu_e \cdot 10^4$, моль/см ³		w_s	σ , кг/см ²	ϵ , %	E , кг/см ²	$\nu E \cdot 10^4$, моль/см ³
	моль/см ³		в толуоле	в ТГФ					
1	1,92	1,48	0,90	0,70	9,6	9,0	240	4,9	0,77
2	2,91	2,45	1,70	1,80	7,9	11,6	212	8,8	1,38
3	4,64	4,19	2,40	2,35	5,5	14,6	160	14,1	2,20
4	5,02	4,55	3,17	3,20	4,0	19,4	153	17,0	2,65
5	6,20	5,69	3,99	3,80	4,1	29,8	152	26,4	4,12
6	8,31	7,95	4,75	4,65	2,1	39,3	134	31,6	4,94
7	2,76	2,30	2,11	1,80	7,9	14,5	235	11,3	1,77
8	2,70	2,30	2,64	1,82	7,1	18,6	279	13,7	2,14
9	2,48	2,11	3,10	1,82	5,8	24,2	359	17,0	2,65
10	2,26	1,95	3,33	1,91	4,7	68,6	464	26,2	4,09

уретанов, приведенных в табл. 3. Измеренные значения эффективной концентрации цепей между узлами разветвления эластомеров ν_e оказались существенно отличными от расчетных по уравнению (1) во всем диапазоне изменения концентрации ТМП. Даже с учетом влияния МФМ как агентов обрыва растущих цепей [15, 18] на степень сшивания не получаем полного соответствия этих величин с экспериментально определенными. Эти данные так же, как и рассмотренные выше результаты изменения $\tau_{нд}$ и $\eta_{кр}$, подтверждают выводы работы [17] о влиянии процесса микроциклизации с образованием полифункциональных узлов разветвления на величину эффективной степени сшивания. Повышение полярности межузловых цепей полиуретанов, полученных с БД, увеличивает эффективную концентрацию межузловых цепей сетки в случае использования толуола для предварительного набухания образца. Истинные значения плотности полиуретанов получаем при набухании в ТГФ [18]. Для полиуретанов, синтезированных без добавок БД (образцы 1–6), значения ν_e , измеренные в толуоле и ТГФ, имеют близкие значения.

Дефектность шитых полимеров типа золь-фракции определяется в основном примесями в используемом олигомере МФМ и молекулами без функциональных групп на конце [15, 19]. Согласно существующим представлениям о процессе трехмерной полимеризации [20], содержание золь-фракции зависит от соотношения функциональных групп МФМ, разветвляющего агента (ρ_1/ρ_2) и функциональных групп различного типа (NCO/OH). В исследуемых системах содержание золя определяется примесями МФМ и ЦТОП [5]. Характер полученной зависимости между w_s , ρ_1 и ρ_2 (рис. 3) согласуется с теорией

$$w_s \approx 45\rho_1/\rho_2 \quad (8)$$

Для слабополярных полимеров увеличение их степени сшивания повышает разрывную прочность и понижает относительное удлинение при разрыве ϵ . Полученные в работе данные (табл. 3, образец 1) подтверждают это общеизвестное положение [22]. Увеличение полярности полиэфируретанов, как следует из приводимых в табл. 3 результатов, повышает как σ , так и ϵ . Относительное удлинение и напряжение при разрыве увеличивается с ростом концентрации ОН-групп БД (рис. 4)

$$\epsilon - \epsilon_0 = 120[\text{ОН}]_{\text{БД}}, \quad (9)$$

где ϵ_0 — соответствует деформации полимера при $[\text{ОН}]_{\text{БД}} = 0$ и $\nu_e \approx 2 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. Помимо механических характеристик, увеличение полярности цепей понижает их молекулярную подвижность [21] за счет образования межмолекулярных водородных связей, которые оказываются стабильными даже при набухании в толуоле.

Отделение института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
25 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. K. A. Pigott, B. F. Frye, K. K. Allen, Chem. Eng. Data, 5, 391, 1961.
2. J. Saunders, Chem. Eng. Data, 35, 1259, 1960.
3. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А11, 443, 1969.
4. Д. Д. Новиков, Диссертация, 1971.
5. Е. Ю. Вехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А9, 2574, 1967.
6. T. Yoshida, Chem. High Polymer Japan, 23, 107, 250, 1966.
7. Ю. А. Ольхов, В. Б. Луговой, С. М. Батурич, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А14, 2662, 1972.
8. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурич, С. Г. Энгелис, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 12, «Наукова думка», 1973.
9. E. E. Cluff, E. K. Gladding, R. J. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
10. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурич, С. Г. Энгелис, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 12, «Наукова думка», 1973.

11. *S. A. Lamtman, R. S. Satchell*, J. Chem. Soc., Perkiu Transactions II, 15, 2300, 1972.
 12. *В. А. Григорьева, В. В. Комратова, Л. С. Безли, С. М. Батурич, Р. П. Тигер, С. Г. Энгелис*, Кинетика и катализ, 13, 653, 1972.
 13. *О. И. Колодяжный*, Кинетика и катализ, 13, 1395, 1972.
 14. *В. А. Григорьева, С. М. Батурич, С. Г. Энгелис*, Высокомолек. соед., А14, 1345, 1972.
 15. *С. М. Батурич, Ю. А. Ольхов, В. Б. Луговой, С. Г. Энгелис*, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 12, «Наукова думка», 1971.
 16. *P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
 17. *В. В. Забродин, В. И. Зыков, Г. Н. Чуй, В. А. Жабенко*, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 11, «Наукова думка», 1973.
 18. *D. Mangray*, Makromolek. Chem., 65, 29, 1963.
 19. *Г. Б. Германова, Е. В. Кувшинский, Л. В. Мозжухина, И. Б. Белов*, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 11, «Наукова думка», 1973.
 20. *M. Gordon*, Proc. Roy. Soc., A268, 240, 1962.
 21. *И. И. Назарова, Ю. А. Ольхов, В. Б. Назаров, С. М. Батурич, С. Г. Энгелис*, Высокомолек. соед., А17, 84, 1975.
 22. *Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш*, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 355.
-