

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1979

УДК 541.64:547.557

КИНЕТИКА ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СВОЙСТВА СПИСТЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С УЧАСТИЕМ 2,2-бис-(4-изоцианатофенил)ГЕКСАФТОРПРОПАНА

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

Исследована кинетика трехмерной полимеризации системы, включающей сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена, 1,1,1-триметилолпропан и 2,2-бис-(4-изоцианатофенил)гексафторпропан в интервале температур 27–80°. Изучено влияние температуры полимеризации на кинетику процесса гелеобразования, физико-химические и механические свойства спицтых полиэфируретанов.

При синтезе пространственно-спицтых полиуретанов в общем случае используются, как правило, ароматические диизоцианаты, имеющие две неодинаковые по реакционной способности изоцианатные группы.

Ранее было показано [1–3] влияние разной реакционной способности гидроксилсодержащих реагентов и изоцианатных групп в 2,4-толуилидендиизоцианате на «критические» условия процесса гелеобразования.

В последнее время был синтезирован ряд фторсодержащих изоцианатов, одним из которых является структурный аналог бис-(4-изоцианатофенил)-метана – 2,2-бис-(4-изоцианатофенил)гексафторпропан. Этот диизоцианат обладает той отличительной особенностью, что обе изоцианатные группы имеют равную активность при взаимодействии с олигомерными диолами.

В связи с этим представлялось интересным исследовать кинетику трехмерной полимеризации на системе, аналогично изученной в работах [1, 2], с участием 2,2-бис-(4-изоцианатофенил)гексафторпропана.

В данной работе на примере системы, включающей сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена (ТГФ – ОП), 1,1,1-триметилолпропан (ТМП) и 2,2-бис-(4-изоцианатофенил)гексафторпропан исследованы: кинетика трехмерной полимеризации в интервале температур 30–80°; физико-химические и механические свойства полиэфируретановых эластомеров.

В работе использовали сополимер ТГФ – ОП (15 мол. % ОП). Сополимер ТГФ – ОП имел следующие характеристики: $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,56$; распределение по типам функциональности – бифункциональные молекулы – 75,2, монофункциональные молекулы – 22,4, циклический тетрамер окиси пропилена – 2,4 вес. % соответственно.

ТМП и 2,2-бис-(4-изоцианатофенил)гексафторпропан очищали вакуумной перегонкой [4, 5]. Влажность всех использованных гидроксилсодержащих реагентов не превышала 0,03 вес. %. Исследования проводили при стехиометрическом соотношении NCO- и OH-групп. Мольные доли OH-групп, принадлежащиеmono- ρ_1 , bi- ρ_2 и trifunctionальными молекулам ρ_3 , равны 0,096; 0,683 и 0,224 соответственно.

Кинетику исчезновения изоцианатных групп наблюдали химическим, а процесс накопления гель-фракции гравиметрическим методами [2, 4].

Для расчета критической степени превращения η_{kp} NCO-групп использовали выражение [6, 7]

$$\frac{[NCO]}{[OH]} \cdot \frac{1}{\eta_{kp}^2} = 1 + \rho_3 - \rho_1 \quad (1)$$

Экспериментально величину $\eta_{kp}^{\text{эксп}}$ определяли ранее описанными способами [2, 4].

Структуру спицых полизифиретановых эластомеров характеризовали эффективной концентрацией цепей между узлами разветвления v , которую рассчитывали по известным соотношениям [2] и определяли экспериментально методом Клаффа [8], а также содержанием золь-фракции W_s в отверженном эластомере. Физико-механические свойства эластомеров определяли на разрывной машине типа «Шоппер» с автоматической записью диаграммы нагрузка – деформация, из которых рассчитывали напряжение при разрыве σ , относительное удлинение при разрыве ε_p и модуль упругости E .

Температуру стеклования T_g определяли на автоматической установке УИП-70 конструкции ЦКБ АН СССР при скорости сканирования температуры 1 град/мин и постоянно действующей нагрузке 0,5 кГ/см².

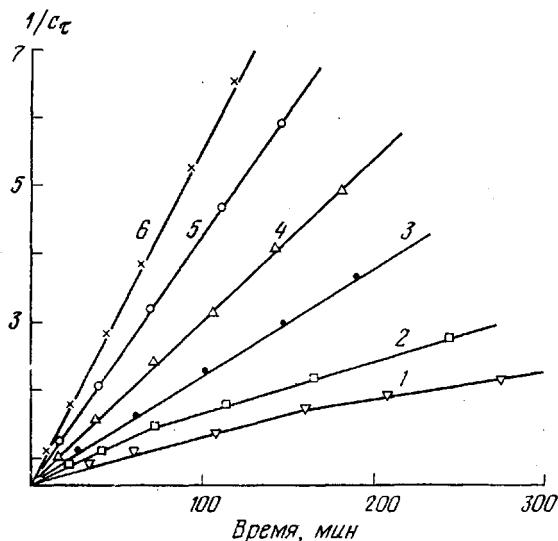


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых реакции 2,2-бис-(4-изоцианатофенил)гексафторпропана с гидроксилсодержащими соединениями при температурах: 1 – 27, 2 – 40, 3 – 50, 4 – 60, 5 – 70, 6 – 80°

Анаморфозы кинетических кривых расходования изоцианатных групп в координатах уравнения реакции второго порядка приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, при температурах 50–80° кинетические кривые хорошо спримываются в указанных координатах от начала реакции до полного ее завершения. При температурах, меньших 50°, наблюдается незначительное отклонение от закона второго порядка на начальной стадии реакции, что связано с разной реакционной способностью ТМП и сополимера ТГФ-ОП [2, 9].

Наблюдаемые значения констант скорости реакции при различных температурах и исходные концентрации реагентов приведены в табл. 1.

Для наблюдаемой кинетики реакции

$$\frac{1}{c_\tau} = \frac{1}{c_0} + k\tau, \quad (2)$$

где c_0 и c_τ – исходная и текущая концентрации NCO-групп, г-экв/л соответственно; k – наблюдаемая константа скорости, л/г-экв·мин; τ – время, мин.

Выразив c_τ через $c_0(1-\eta)$, где $\eta=c_0-c_\tau/c_0$, из уравнения (2) после соответствующих преобразований получим

$$\tau = \frac{1}{kc_0} \frac{\eta}{1-\eta} \quad (3)$$

Таблица 1

Зависимость наблюдаемой константы скорости от температуры при взаимодействии 2,2-бис-(4-изоцианатофенил)гексафторпропана с гидроксилсодержащими реагентами

| T, °C | Концентрация функциональных групп, г-экв./л | | | $k \cdot 10^2$, л/г-экв·мин |
|-------|---|-----------------|-------|------------------------------|
| | ОН _{ТМП} | ОН в сополимере | NCO | |
| 27 | 0,287 | 1,01 | 1,299 | 0,44 * |
| 40 | 0,287 | 1,01 | 1,297 | 0,78 * |
| 50 | 0,286 | 1,01 | 1,294 | 1,40 |
| 60 | 0,286 | 1,00 | 1,287 | 2,36 |
| 70 | 0,289 | 1,01 | 1,294 | 3,54 |
| 80 | 0,288 | 1,01 | 1,299 | 4,90, |

* Константы определены по второму прямолинейному участку анаморфозы кинетической кривой.

Таблица 2

Кинетические и критические параметры процесса гелеобразования системы при различных температурах

| T, °C | $t_{\text{инд}}$, часы | | $\eta_{\text{кр}}, \%$ | | $t_{\text{полн}}$, часы | $\eta_{\text{полн}}$, % |
|-------|-------------------------|-------------|------------------------|-------------|--------------------------|--------------------------|
| | расчет | эксперимент | расчет | эксперимент | | |
| 27 | 37,8 | 73,0 | | 96,9 | 200 | 98,5 |
| 40 | 23,9 | 33 | | 95,2 | 100 | 98,3 |
| 50 | 14,9 | 16 | | 94,9 | 65 | 98,5 |
| 60 | 8,9 | 9,0 | 94,2 | 94,6 | 45 | 98,4 |
| 70 | 5,9 | 6,0 | | 94,3 | 28 | 98,4 |
| 80 | 4,2 | 4,5 | | 94,5 | 18 | 98,4 |

Примечание. $t_{\text{полн}}$ — время завершения процесса гелеобразования; $\eta_{\text{полн}}$ — степень превращения NCO-групп к времени $t_{\text{полн}}$.

Таблица 3

Зависимость физико-химических и механических свойств спицтых полиэфиуретанов от температуры полимеризации

| T, °C | $v \cdot 10^4$, моль/см ³ | | W_s , вес. % | σ , кГ/см ² | ε_p , % | E , кГ/см ² | T_c , °C |
|-------|---------------------------------------|-------------|----------------|-------------------------------|---------------------|--------------------------|------------|
| | расчет | эксперимент | | | | | |
| 27 | 0,52 | 0,76 | 13,4 | 17,6 | 570 | 9,2 | -54,0 |
| 40 | 0,67 | 0,68 | 15,0 | 19,0 | 640 | 9,4 | -54,0 |
| 50 | 0,72 | 0,64 | 16,8 | 21,0 | 670 | 10 | -54,0 |
| 60 | 0,77 | 0,29 | 24,1 | 18,8 | 830 | 6,9 | -56,0 |
| 70 | 0,80 | 0,22 | 24,0 | 14,0 | 840 | 6,2 | -53,2 |
| 80 | 0,77 | 0,25 | 23,2 | 14,0 | 870 | 5,1 | -53,8 |

* v — расчетная эффективная концентрация цепей с учетом монофункциональных молекул (во всех композициях равна $0,81 \cdot 10^{-4}$ моль/см³).

Подставляя в уравнение (3) значение $\eta_{\text{кр}}$, вычисленное по выражению (1), получим расчетное значение $t_{\text{инд}}$.

На рис. 2 приведены кинетические кривые нахождения гель-фракции в исследованной композиции в зависимости от температуры. Как видно из рисунка и табл. 2, наблюдается существенное влияние температуры полимеризации на критические параметры процесса.

Из табл. 2 также следует, что $\tau_{ивд}$ и $\eta_{кр}$, определенные экспериментально при 50–80°, соответствуют расчетным величинам. Этот результат представляется нам естественным и находится в соответствии с ранее полученными данными [2]. Тот факт, что «точка геля» не соответствует расчетной при низких температурах, неудивителен и объясняется присутствием в реакционной смеси более активных ассоциированных форм молекул ТМП и образованием в результате их реакции с изоцианатом полифункциональных узлов разветвления [1, 2, 9].

Особый интерес представляют наблюдаемые отклонения в кинетике накопления гель-фракции от рассмотренной нами ранее такой же системы, но отверженной 2,4-толуилендиизоцианатом [1, 2].

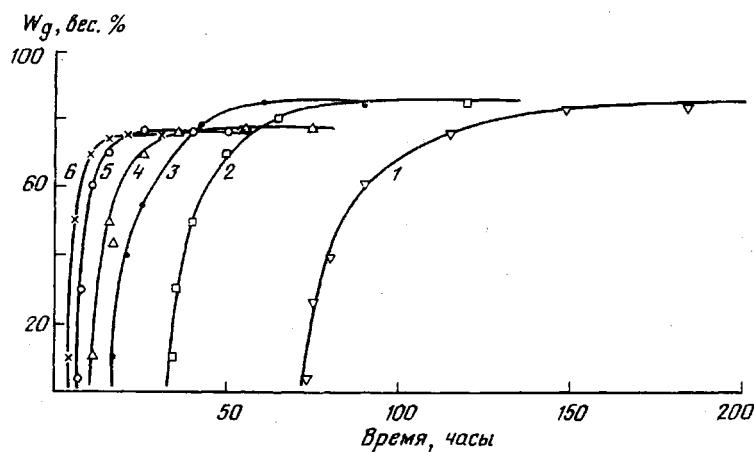


Рис. 2. Кинетические кривые накопления гель-фракции в зависимости от температуры (обозначения те же, что и на рис. 1)

Из рис. 2 хорошо видно, что процесс накопления гель-фракции заканчивается при разном ее содержании в эластомере в зависимости от температуры.

Несколько неожиданным оказался результат, что при температуре 27° эффективная концентрация цепей между узлами разветвления v_i и количество гель-фракции в эластомерах были максимальны, в то время как ранее при тех же практических концентрациях ТМП и сополимера ТГФ — ОП, но отвержденных 2,4-толуилендиизоцианатом, сплошной трехмерной структуры не образовалось вообще [2].

Учитывая тот факт, что скорость реакции уретанообразования с 2,2-бис-(4-изоцианатофенил)гексафторпропаном при всех температурах значительно выше, чем при взаимодействии с 2,4-толуилендиизоцианатом, можно предположить, что на процесс образования сетчатой структуры существенное влияние могут оказывать минимум два фактора: скорость накопления в системе уретановых групп и конформационные превращения растущих полимерных цепей с участием этих же групп. При этом, по-видимому, возможны такие их соотношения, когда в реакционной системе начинает происходить «микрорасслоение» массы [10] на участки различной плотности водородных связей и степени напряженности межузловых цепей сетки в первом случае и более равномерной — во втором. В исследованной системе именно при температурах выше 50° создаются условия для протекания побочных процессов макроциклизации. Последние, снижая эффективную концентрацию узлов разветвления, уменьшают и концентрацию межузловых цепей сетки. В пользу вышесказанного свидетельствуют физико-химические и механические свойства спицовых полизифуретанов (табл. 3).

Как видно из приводимых в табл. 3 результатов, экспериментально определенная эффективная концентрация цепей между узлами разветвления существенно отличается от расчетной величины ($v=0,81$ моль/см³), причем с ростом температуры отверждения это различие возрастает. Однако расчетная величина v находится в удовлетворительном соответствии с рассчитанными из кинетических данных. Это обстоятельство свидетельствует в пользу того, что до «точки геля» процесс проходит в соответствии с теорией.

Анализ приведенных в табл. 3 результатов показывает, что на физико-механические свойства исследованных полиэфиуретановых эластомеров оказывает влияние как общая концентрация узлов разветвления, так и особенности взаимного расположения узлов разветвления в пространстве. Все остальные характеристики действуют на этом фоне.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A15, 2058, 1973.
2. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A15, 2758, 1973.
3. A. Di Giacomo, J. Polymer Sci., 47, 435, 1960.
4. Ю. А. Ольхов, А. И. Иванов, В. Б. Луговой, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A12, 1694, 1970.
5. М. П. Гафурова, Г. И. Черный, В. П. Лодыгина, Б. Р. Лившиц, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 305.
6. H. E. Marsh, Industr. and Engng Chem., 52, 768, 1960.
7. В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., B16, 51, 1974.
8. E. E. Clift, E. K. Gladding, R. J. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
9. В. А. Григорьева, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A14, 1345, 1972.
10. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Докл. АН СССР, 184, 877, 1969.

THE KINETICS OF THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZATION AND THE PROPERTIES OF CROSSLINKED POLYETHER-URETHANE ELASTOMERS SYNTHESIZED WITH 2,2-bis-(4-ISOCYANATOPHENYL)-HEXAFLUOROPROPANE]

Olkov Yu. A., Baturin S. M., Entelis S. G.

Summary

The kinetics of a three-dimensional polymerization of the system including copolymer of tetrahydrofuran and propylene oxide, 1,1,1-trimethylolpropane and 2,2-bis-(4-isocyanatophenyl)hexafluoropropane is studied in the temperature range 27–80°. The effect of polymerization temperature on the kinetics of gel formation process, physicochemical and mechanical properties of crosslinked polyether-urethanes is studied.