

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1980

УДК 541.64:539.2

РОЛЬ СРЕДЫ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СПИТЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

Касумова Л. Т., Ольхов Ю. А., Батурина С. М.

На примере композиций, включающих сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена, триметилолпропан и 2,4-толуилендиизоцианат исследовано влияние различного типа пластификаторов на кинетику уретано- и гелеобразования в линейной и трехмерной полимеризации. Показано, что в зависимости от типа среды и степени разбавления существенно изменяется относительная активность реагентов, а также склонность композиций к неэффективной макроциклизации при трехмерной полимеризации.

Цель данной работы — исследование кинетических закономерностей некатализитического взаимодействия сополимера ТГФ и окиси пропилена (ОП), 1,1,1-триметилолпропана (ТМП) с *m*-хлорфенилизоцианатом (ХФИ) в растворе сополимеруретана, бутилуретана и диэтилового эфира диэтиленгликоля (ДЭДЭГ), а также трехмерной полимеризации в композициях, включающих сополимер ТГФ — ОП, триметилолпропан и 2,4-толуилендиизоцианат в присутствии различных количеств сополимеруретана, бутилуретана и ДЭДЭГ. Выбор вышеуказанных соединений в качестве модельных сред определен тем обстоятельством, что последние не только имитируют отдельные фрагменты образующихся полимерных цепей, но и, как было показано ранее [1], обладают различной склонностью к специальному взаимодействию как с исходными, так и конечными продуктами реакции.

Исследования проводили на сополимере ТГФ — ОП (15 мол.% ОП), в котором по данным гель- и адсорбционного хроматографического анализа содержится 22,4 вес.% монофункциональных молекул олигомера и 2,2 вес.% бесфункциональных молекул циклического тетрамера окиси пропилена. Сополимер сушили в вакууме при 80° до содержания воды не более 0,03 вес.%, после сушки он имел следующие характеристики: $M_n = 1340$, $M_w = 2230$, содержание гидроксильных групп — 2,0 вес.%. Монофункциональные молекулы сополимера имеют ту же молекулярную массу, что и бифункциональные.

Сополимеруретан синтезировали из сополимера ТГФ — ОП и ХФИ в массе, а бутилуретан — из *n*-бутилового спирта и ХФИ в растворе гептана при 60°. ДЭДЭГ, ТМП и толуилендиизоцианат очищали и сушили вакуумной перегонкой [2].

Кинетику реакции сополимера ТГФ — ОП и ТМП с ХФИ в растворах сополимеруретана, бутилуретана и ДЭДЭГ, а также кинетику трехмерной полимеризации в этих средах исследовали при стехиометрическом соотношении изоцианатных и гидроксильных групп при 60°. Наблюдение за расходованием изоцианатных групп проводили химическим методом [3]. Кинетику накопления гель-фракции изучали методом отбора проб с последующей экстракцией последних ацетоном в аппарате Сокслетта. Кристаллические параметры процесса гелеобразования рассчитывали с учетом монофункциональных молекул [2] и определяли экспериментально [4, 5].

Исследование кинетики взаимодействия сополимера ТГФ — ОП и ТМП с ХФИ в бутилуретане и сополимера ТГФ — ОП с ХФИ в ДЭДЭГ показало, что наблюдаемые процессы строго следуют реакции второго порядка с одной константой скорости в ходе одного опыта от начала реакции до

Таблица 1

Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции ХФИ с сополимером ТГФ - ОП и ТМП в растворах бутил- и сополимеруретана при 60°

Состав, №	Концентрация уретановых групп (моль/л) в		Концентрация функциональных групп, г-экв/л			$k_H \cdot 10$, л/г-экв·мин
	бутил-уретане	сополимер-уретане	ОН _{ТМП}	ОН _{ТГФ-ОП}	NCO	
1	4,31	-	0,221	-	0,217	1,06
2	3,97	-	0,610	-	0,604	1,05
3	3,75	-	0,871	-	0,862	1,08
4	3,61	-	1,024	-	1,020	1,00
5	3,23	-	1,250	-	1,248	1,08
6	3,11	-	1,527	-	1,530	1,05
7	2,93	-	1,804	-	1,802	1,07
8	0,00	-	-	0,990	0,991	0,44
9	0,36	-	-	0,943	0,943	0,42
10	1,00	-	-	0,796	0,806	0,43
11	1,29	-	-	0,758	0,762	0,46
12	1,71	-	-	0,633	0,42	0,45
13	3,45	-	-	0,238	0,240	0,52
14	-	1,159	0,215	-	0,215	0,45
15	-	0,141	0,223	-	0,220	0,45
16	-	1,111	0,418	-	0,431	0,50
17	-	1,050	0,603	-	0,608	0,44
18	-	0,992	0,941	-	0,935	0,44
19	-	0,930	1,202	-	1,210	0,42
20	-	0,872	1,480	-	1,465	0,44
21	-	0,791	1,805	-	1,787	0,45
22	-	0,763	-	0,380	0,386	0,45
23	-	0,542	-	0,536	0,534	0,42
24	-	0,351	-	0,737	0,737	0,43
25	-	0,000	-	1,024	1,023	0,44

Примечание. Составы 14—25 исследованы в работе [2].

Таблица 2

Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции ХФИ с сополимером ТГФ - ОП и ТМП в растворе ДЭДЭГ при 60°

Состав, №	Концентрация ДЭДЭГ, моль/л	Концентрация функциональных групп, г-экв/л			$k_H \cdot 10$, л/г-экв·мин
		ОН _{ТМП}	ОН _{ТГФ-ОП}	NCO	
1	2,16	3,907	-	2,906	0,19
2	2,72	3,303	-	3,906	0,22
3	3,19	2,874	-	2,873	0,23
4	4,05	1,985	-	1,986	0,22
5	4,53	1,280	-	1,281	0,17
6	4,97	0,902	-	0,902	0,10
7	0,00	-	0,990	0,991	0,44
8	0,56	-	0,935	0,931	0,38
9	0,78	-	0,889	0,891	0,36
10	2,34	-	0,618	0,619	0,28
11	3,75	-	0,349	0,353	0,24
12	3,80	-	0,332	0,333	0,13
13	4,46	-	0,206	0,207	0,09
14	5,00	-	0,108	0,110	0,07

полного ее завершения во всем исследованном интервале концентраций ОН-групп ТМП и сополимера. Следует отметить, что при взаимодействии ТМП с ХФИ в бутил- и сополимеруретане полностью отсутствуют эффекты замещения [6, 7].

В табл. 1 и 2 приведены исходные концентрации реагентов и значения наблюдаемых констант скорости при взаимодействии всех полиолов с ХФИ в различных средах.

На рис. 1 представлены зависимости наблюдаемых констант скорости реакции от концентрации ДЭДЭГ и уретановых групп бутил- и сополимеруретана.

Прежде чем приступить к анализу полученных закономерностей, остановимся на некоторых результатах работ, посвященных выяснению роли среды в кинетике реакций уретанообразования [8–10]. В них было показано, что основной вклад в наблюданную кинетику и величину эффективной константы скорости вносит специфическая нуклеофильная сольватация исходных реагентов, промежуточных и конечных продуктов ре-

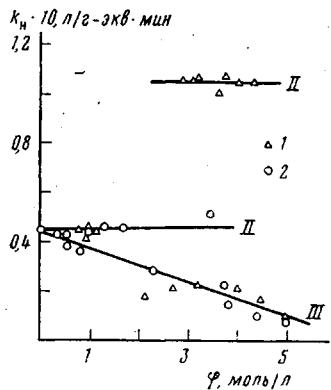


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции ТМП (1) и сополимера ТГФ – ОП (2) в сополимеруретане (I), бутилуретане (II) и ДЭДЭГ (III) с ХФИ от степени разбавления φ

Рис. 2. Типичная анаморфоза кинетической кривой реакции ТМП с ХФИ в ДЭДЭГ ($c_{\text{т}}$ – текущая концентрация NCO-групп в г-экв/л)

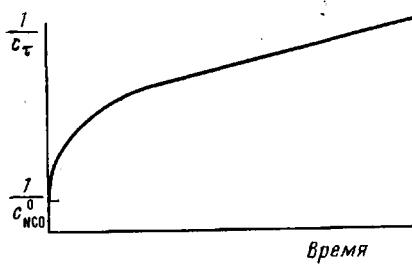


Рис. 2

акции. Оценка межмолекулярного взаимодействия в реакционной системе, включающей ХФИ, спирт, диглим и уретан на основе *n*-бутилового спирта и ХФИ, показала, что наиболее прочный комплекс образуется между основным растворителем, содержащим гетероатомы в цепи, и уретановой группой, а также изоцианатом. Константа равновесия при образовании самоассоциатов и сольватов спирта с уретановой группой и основным растворителем почти на порядок ниже [8].

Рассмотрение возможных путей сольватации исходных реагентов и влияния окружения на их реакционную способность приводит к выводу, что чем сильнее сольвированы функциональные группы исходных реагентов, тем меньше константа скорости реакции между OH- и NCO-группами.

В связи с вышеизложенным полученные в работе результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Как видно из рис. 1, наблюдаемая константа скорости k_{n} реакции ХФИ и ТМП в растворе бутилуретана остается постоянной в изученном интервале концентраций. Аналогичная картина имеет место и при проведении этой реакции в растворе сополимеруретана. Однако скорость реакции в бутилуретане в 2 раза выше, чем в сополимеруретане. Это связано с тем, что ТМП и ХФИ в среде бутилуретана в меньшей степени сольвированы, чем в растворе сополимеруретана, в результате чего доля самоассоциированного ТМП в первом растворе больше, чем во втором.

Независимость величины k_{n} от концентрации бутил- и сополимеруретана в растворе свидетельствует о том, что в изученном интервале концентраций не происходит существенного изменения свойств среды.

Тот факт, что k_{n} реакции сополимера ТГФ – ОП с ХФИ в растворах

бутил- и сополимеруретана остается постоянной, связан с сольватацией цепи сополимера уретановыми группами. Это приводит к тому, что в системах не происходит существенного изменения концентраций сольвированных OH- и NCO-групп.

В отличие от бутил- и сополимеруретана ДЭДЭГ в большей степени сольвирует как исходные, так и конечные продукты, что приводит к разрушению самоассоциатов исходных реагентов и по мере разбавления к снижению наблюдаемой константы скорости реакции (табл. 2 и рис. 1). Следует также отметить и тот факт, что наблюдаемая кинетика реакции

Таблица 3
Состав композиций и константы скорости реакции уретанообразования
при трехмерной полимеризации в различных средах при 60°

Состав, №	Концен- трация пласти- фикатора, вес. %	Концентрация функциональных групп, г-экв/л			[NCO] [OH]	$\frac{\rho_1}{\rho_3}$	$k_1 \cdot 10^2$, л/г-экв·мин	$k_2 \cdot 10^3$,
		ОН _{ТМП}	ОНТГФ-ОП	NCO				
1	0	0,922	0,957	1,892	1,007	0,132	1,83	1,23
2	24,1	0,731	0,768	1,497	0,909	0,133	1,82	1,23
3	36,4	0,586	0,625	1,209	0,998	0,134	1,80	1,23
4	49,8	0,464	0,490	0,953	0,999	0,133	1,75	1,23
5	4,0	0,886	0,912	1,819	1,012	0,133	3,61	1,26
6	15,8	0,777	0,801	1,590	1,007	0,131	3,60	1,32
7	28,4	0,661	0,691	1,354	1,001	0,131	3,30	1,47
8	44,2	0,151	0,531	1,054	1,008	1,131	3,13	1,82
9	6,0	0,867	0,895	1,777	1,009	0,133	2,20	1,05
10	10,2	0,831	0,858	1,667	0,987	0,133	1,80	1,06
11	20,3	0,728	0,752	1,492	1,008	0,133	1,71	1,06
12	30,2	0,632	0,652	1,297	1,010	0,137	1,30	1,06
13	44,2	0,527	0,544	1,078	1,007	0,133	1,20	1,10

ХФИ и ТМП имеет сложный характер (рис. 2) — на анаморфозах кинетических кривых в координатах уравнения реакции второго порядка наблюдаются два участка с плавным переходом ко второму прямолинейному до полного завершения реакции. Такой тип анаморфоз характерен для параллельно-последовательных реакций с участием реагентов, изменяющих свою активность после того, как одна из его реакционноспособных групп вступит в реакцию [11]. В данном же случае наблюдаемая картина является следствием «отрицательного» эффекта замещения [6, 7].

В табл. 2 и на рис. 1 приведены данные, соответствующие второму прямолинейному участку анаморфозы кинетической кривой реакции ТМП и ХФИ в среде ДЭДЭГ.

Представляло определенный интерес выяснить влияние природы среды на кинетику трехмерной полимеризации и на критические параметры процесса гелеобразования. В табл. 3 приведены исходные составы композиций и кинетические параметры реакции уретанообразования при трехмерной полимеризации в среде бутилуретана, сополимеруретана и ДЭДЭГ. Композиции были составлены таким образом, чтобы при их разбавлении мольные доли OH-групп, принадлежащих монофункциональным ρ_1 и трехфункциональным ρ_3 молекулам, оставались постоянными. Кинетика уретанообразования во всех трех средах имела типичный для реакции толуилендизоцианата характер [11]: анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения реакции второго порядка состоят из двух участков, которым соответствуют эффективные константы скорости k_1 и k_2 . Как и следовало ожидать, при полимеризации в среде сополимеруретана наблюдаемые константы скорости k_1 и k_2 не зависят от степени разбавления, что находится в полном соответствии с данными по кинетике реакций индивидуальных компонентов с ХФИ. При полимеризации в бутил-

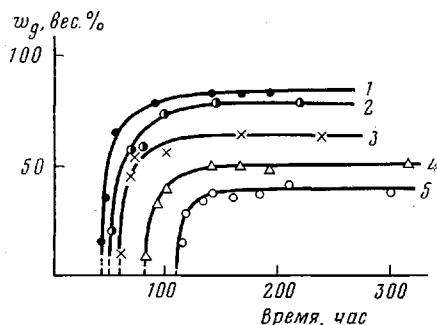


Рис. 3

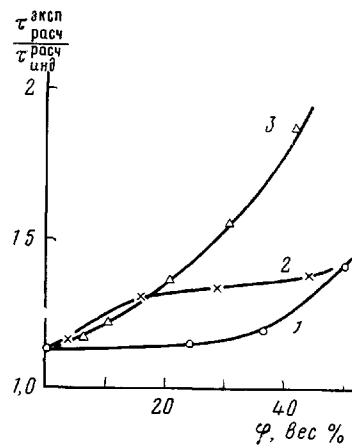


Рис. 4

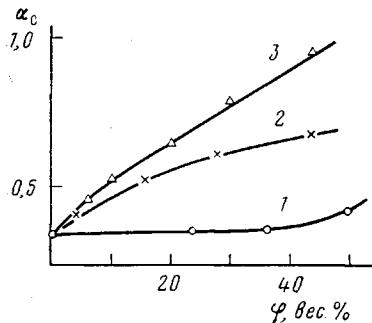


Рис. 5

уретане, как следует из приводимых в табл. 3 результатов, величина k_1 увеличивается почти в 2 раза, а k_2 начинает заметно расти только с увеличением концентрации бутилуретана, что также хорошо согласуется с полученными выше результатами (табл. 1) и не противоречит тем объяснениям, которые при этом были сделаны.

Согласно данным, приведенным выше, наблюдаемая кинетика трехмерной полимеризации должна измениться в присутствии ДЭДЭГ, в частности увеличение концентрации ДЭДЭГ в системе должно приводить к уменьшению k_1 в то время как k_2 должна оставаться неизменной и быть равной k_2 реакции сополимера ТГФ-ОП с толуилендиизоцианатом при 60° в линейной полимеризации [11]. Как видно из табл. 3 (составы 9–13), наблюдается именно такая картина.

Рассмотрим теперь как влияет среда на процесс гелеобразования и его критические условия. На рис. 3 приведены кинетические кривые накопления гель-фракций от степени разбавления ДЭДЭГ. Видно, что рост концентрации ДЭДЭГ сильно увеличивает индукционный период процесса гелеобразования $\tau_{\text{инд}}$ и соответственно величину критической конверсии изоцианатных групп в «точке геля» $\eta_{\text{кр}}$. Аналогичная картина имеет место и при полимеризации в остальных средах (табл. 4). Однако тип среды и степень разбавления композиции различным образом влияют на критические условия гелеобразования. Так, при полимеризации в присутствии сополимеруретана, который не изменяет относительную активность ОН-групп сополимера и ТМП, различия между экспериментальными и расчетными величинами $\tau_{\text{инд}}$ при всех степенях разбавления минимальны (рис. 4). Наибольшие различия наблюдаются при полимеризации в ДЭДЭГ.

Найденные отклонения реального процесса гелеобразования от расчетного при полимеризации в разных средах являются, по-видимому, результатом проявления по крайней мере двух факторов кинетического и термодинамического характеров, в каждом конкретном случае различным образом влияющих на процесс микро- и макроциклизации на стадии до и после «точки геля».

Вероятность образования циклов в сетчатых полимерах в общем случае не вызывает сомнения [12–14]. Однако при теоретическом рассмотрении процесса трехмерной полимеризации обычно предполагают, что при полимеризации в блоке доля реакций внутримолекулярной циклизации

Таблица 4
Критические и кинетические параметры гелеобразования
в различных средах

Состав, №	$\tau_{\text{инд}}$, час		$\tau_{\text{полн}}$, час	$\eta_{\text{кр}}$, %		$\eta_{\text{полн}}$, %	α_q
	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент		
1	31,0	35	170	84,0	85,5	96,3	0,68
2	29,8	38	180	83,8	85,6	96,3	0,66
3	35,3	42	200	83,9	86,3	96,9	0,66
4	41,2	58	270	83,8	87,3	96,9	0,60
5	36,1	42	140	84,2	85,0	94,5	0,60
6	33,7	45	120	84,0	86,4	94,2	0,49
7	34,9	47	105	83,8	86,6	93,1	0,40
8	36,9	50	100	84,0	87,1	92,6	0,34
9	38,3	45	140	84,1	85,5	94,2	0,55
10	41,2	50	130	84,3	85,8	93,4	0,48
11	44,8	60	130	84,0	87,1	93,0	0,37
12	52,0	79	130	84,1	88,6	92,1	0,22
13	59,7	111	130	84,0	90,2	91,1	0,06

Примечание. Экспериментальная точность определения $\tau_{\text{инд}}$ и $\tau_{\text{полн}}$ составляет не менее $\pm 5\%$.

до «гель-точки» пренебрежимо мала [12]. После «точки геля» эти реакции становятся преобладающими. Однако здесь следует различать циклизацию с образованием эластически-активных цепей сетки и циклических структур различной степени сложности, не воспринимающих нагрузки при деформации сетчатого полимера. Образование таких циклов ведет к снижению эффективной концентрации разветвляющего реагента, введенного для формирования сетки.

Сольватация реагентов растворителями не только изменяет относительную активность гидроксилсодержащих реагентов в реакции с изоцианатом, но и вносит большой вклад в процессы циклизации на всех стадиях трехмерной полимеризации.

Рассмотрим, как влияет тип среды и степень разбавления ее композиции на относительную долю NCO-групп, принимающих непосредственное участие в спшивании микрогелевых фрагментов в сплошную полимерную сетку. Относительную долю изоцианатных групп, принимающих участие в спшивании, α_q можно оценить следующим образом:

$$\alpha_q = \frac{\eta_{\text{полн}} - \eta_{\text{кр}}}{100 - \eta_{\text{кр}}}^{\text{эксп}}, \quad (1)$$

где $\eta_{\text{полн}}$ — степень превращения NCO-групп, соответствующая времени полной завершенности гелеобразования $\tau_{\text{полн}}$ и определяемая из соотно-

шения

$$\eta_{\text{полн}} = \frac{\tau_{\text{полн}} k_2 c_{\text{NCO}} + 1}{\tau_{\text{полн}} k_2 c^0_{\text{NCO}} + 2} \quad (2)$$

(c^0_{NCO} — начальная концентрация NCO-групп).

Таким образом, величина $\alpha_c = 1 - \alpha_q$ в первом приближении может быть принята за количественную характеристику вклада неэффективной макроциклизации в общий процесс гелеобразования.

На рис. 5 показан вклад циклизации при образовании спиртных уретанов при разбавлении композиций. Видно, что максимальную склонность к циклизации система проявляет при полимеризации в присутствии ДЭДЭГ, а минимальную — в сополимеруретане.

Таким образом, анализ полученных в работе результатов убедительно свидетельствует о существенном влиянии специфической сольватации средой растущих цепей и исходных реагентов не только на относительную активность последних в реакции с изоцианатом, но и на вторичные превращения цепей — макроциклизацию. Влияние степени разбавления на физико-химические и механические свойства полученных эластомеров будут обсуждаться в следующем сообщении.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
13 XI 1979

Литература

1. В. А. Григорьева, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Кинетика и катализ, 18, 1404, 1977.
2. Л. Т. Касумова, Ю. Б. Калямков, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A19, 2575, 1977.
3. R. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.
4. Ю. А. Ольхов, А. И. Иванов, В. В. Луговой, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A12, 1894, 1970.
5. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A18, 150, 1976.
6. M. Gordon, C. Leonis, J. Chem. Faraday Trans I, 71, 178, 1975.
7. J. P. Mirandy, J. P. Busnel, D. Durand, C. M. Bruneau, J. Chem. Phys., 73, 17, 1976.
8. В. А. Григорьева, В. В. Комратова, Л. С. Бегли, С. М. Батурина, Р. П. Тигер, С. Г. Энгелис, Кинетика и катализ, 18, 653, 1972.
9. О. И. Колодяжный, Кинетика и катализ, 13, 1395, 1972.
10. Р. П. Тигер, Л. С. Бегли, С. Г. Энгелис, Кинетика и катализ, 16, 586, 1974.
11. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A15, 2758, 1973.
12. K. Dušek, W. Prins, Advances Polymer Sci., 6, 1, 1969.
13. В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 201, 1382, 1971.
14. Е. Н. Располова, Л. М. Богданова, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., B16, 434, 1974.

THE ROLE OF A MEDIUM IN THE PROCESS OF CROSS-LINKED POLYETHER-URETHANE FORMATION

Kasumova L. T., Ol'khov Yu. A., Baturin S. M.

Summary

The influence of various plasticizers on the kinetics of urethane- and hexo-formation during linear and three-dimensional polymerization has been studied for the compositions including the copolymer of tetrahydrofuran with propylene oxide, trimethylolpropane and 2,4-toluylene-diisocyanate. It has been shown that the relative reactivities of reagents as well as the capacity of the compositions to the non-effective macrocyclization during the three-dimensional polymerization are changed depending on the medium and the dilution degree.