

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИУРЕТАНОВ НА ИХ РАЗВЕТВЛЕННОСТЬ
И СВОЙСТВА**

Дорожкин В. П., Ешмельблат В. И., Кирпичников П. А.

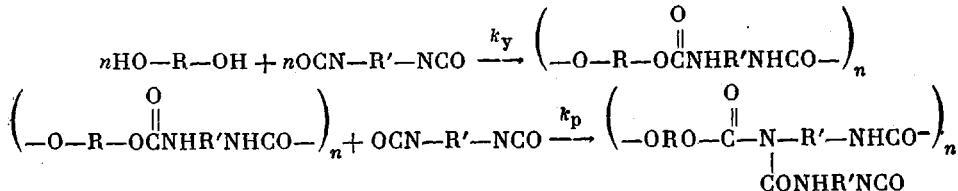
Для слаборазветвленных полиуретанов выведена зависимость среднечисленного числа ветвлений на макромолекулу от степени конверсии функциональных групп реакционной системы. На основании экспериментальных данных рассчитаны кинетические параметры реакций удлинения и разветвления, протекающие в системе полизтиленбутиленгликольадипинат — 2,4-толуилендиизоцианат, и рассчитан теоретический температурный режим синтеза слаборазветвленного форполимера, получаемого на первой стадии образования сетчатого полиуретана. Были получены два сетчатых полиуретана: один — по режиму, близкому к теоретическому, а второй — в изотермическом режиме. Выяснено, что степень разветвленности форполимера может оказывать сильное влияние на ряд свойств полиуретана.

Известно [1, 2], что режим получения литьевых полиуретанов (ПУ) в значительной мере определяет их конечные свойства. Так, при одностадийном методе получения кристаллизующегося ПУ, когда все компоненты реакционной смеси загружают одновременно, интервал плавления его оказывается более широким [3], нежели в случае предварительного получения олигомера с концевыми NCO-группами и его последующего удлинения и спшивания. Комплекс физико-механических свойств оказывается лучшим в случае одностадийного режима получения ПУ [3–5].

К настоящему времени появилось несколько работ [2, 6], в которых содержатся данные о существенном влиянии температурного режима синтеза ПУ на его свойства.

Задачей данного исследования является разработка метода регулирования степени разветвленности ПУ и, в конечном итоге, свойств спицовых ПУ, с помощью задания определенного температурного режима его синтеза.

Рассмотрим эту проблему с простейшего варианта получения ПУ путем взаимодействия гидроксилсодержащего олигомера с диизоцианатом. В этой системе будут протекать две основные реакции, схемы которых приведены ниже



Первая реакция приводит к линейному росту макромолекул. Скорость ее протекания $R_y = k_y \cdot [\text{NCO}] \cdot [\text{OH}]$, где k_y — константа скорости взаимодействия OH-группы олигомера с NCO-группой; $[\text{NCO}]$, $[\text{OH}]$ — текущие

концентрации NCO- и OH-групп, моль/л. Результатом второй реакции является появление боковых ветвлений в макроцепи, причем они могут образоваться не только путем взаимодействия исходного дизоцианата с уретановой связью, но и вследствие взаимодействия с уретановой связью концевых изоцианатных групп макромолекул преимущественно на более поздних стадиях синтеза. Боковые ветвления могут расти аналогично схеме первой реакции. Скорость реакции разветвления определяется выражением

$$R_p = k_p [NCO] \{[OH]_0 - [OH] - i_1/N\},$$

где k_p — константа скорости реакции NCO-группы с уретановой связью; $[OH]_0$ — начальная концентрация OH-групп; i_1 — число ветвлений в реакционной системе; N — число Авогадро; $\{[OH]_0 - [OH] - i_1/N\}$ — концентрация имеющихся в данный момент времени уретановых связей.

Следует отметить, что предполагаемая бимолекулярность обеих реакций не всегда соблюдается, особенно при высоких степенях конверсии. Кроме того, в рамках данной статьи рассматриваются только слаборазветвленные ПУ, поэтому $\{[OH]_0 - [OH]\} \gg i_1/N$ и выражение для R_p упрощаем: $R_p = k_p [NCO] \cdot \{[OH]_0 - [OH]\}$.

Вероятность реакции разветвления α_p в реакционной системе есть

$$\alpha_p = R_p / R_y = q / 1 + q,$$

где $q = R_p / R_y$. Поскольку анализ касается только слаборазветвленных ПУ, $q \ll 1$ и α_p практически равна q .

Выражая константы в форме уравнения Аррениуса, отношение R_p / R_y можно представить в виде

$$R_p / R_y = q = \frac{a_p \cdot e^{-E_p/RT} [NCO] \cdot \{[OH]_0 - [OH]\}}{a_y \cdot e^{-E_y/RT} [NCO] \cdot [OH]}, \quad (1)$$

где a_p и a_y — предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса соответственно для процесса разветвления и удлинения; E_p и E_y — энергии активации для реакций разветвления и удлинения. Так как $\{[OH]_0 - [OH]\} / [OH]_0$ есть конверсия γ по OH-группам, то уравнение (1) можно переписать

$$q = \frac{a_p \cdot \gamma}{a_y (1 - \gamma)} \cdot e^{-(E_p - E_y)/RT} \quad (2)$$

или

$$T = \frac{E_y - E_p}{R \ln [q \cdot a_y (1 - \gamma) / a_p \cdot \gamma]} \quad (3)$$

Таким образом, для того чтобы рассчитать температурный режим синтеза ПУ в зависимости от конверсии γ для какой-нибудь заданной q , необходимо знать a_p , a_y , E_p и E_y конкретной реакционной системы. Эффективную энергию активации E_y и величину a_y можно определить из кинетики образования линейного ПУ. Для определения же величин E_p и a_p необходим анализ степени ветвления разветвленных ПУ той же химической природы. Уравнение, связывающее число ветвлений в реакционной системе i_1 с кинетикой процесса разветвления, легко выводится следующим образом. Согласно схеме реакции разветвления при уретанообразовании, скорость роста числа ветвлений будет прямо пропорциональна k_p текущей концентрации NCO-групп и числу имеющихся в данный момент времени уретановых связей

$$di_1/dt = k_p [NCO] \{N \{[OH]_0 - [OH] - i_1\}\} \quad (4)$$

Общее решение этого дифференциального уравнения выглядит сле-

дующим образом:

$$i_1 = e^{-k_p \int_{t_0}^t [\text{NCO}] dt} \cdot \left\{ C_1 + k_p \int_{t_0}^t [\text{NCO}] N \{[\text{OH}]_0 - [\text{OH}]\} e^{k_p \int_{t_0}^t [\text{NCO}] dt} dt \right\} \quad (5)$$

Постоянная C_1 находится из условия, что в момент t_0 начала появления ветвлений $i_1=0$.

Среднечисленное и средневесовое числа ветвлений m_n и m_w на одну макромолекулу можно получить делением i_1 на число макромолекул в системе $N\rho/\bar{M}_n$ и $N\rho/\bar{M}_w$ соответственно, где \bar{M}_n и \bar{M}_w — среднечисленная и средневесовая ММ разветвленного ПУ; ρ — плотность ПУ.

Интересно, что к уравнению (5) также приводит несколько формали-

Таблица 1

Молекулярные характеристики слаборазветвленных ПУ*

Температура синтеза, °C	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	m_n	m_w	$\lambda \cdot 10^5$
60	98,0	14,6	32,3	51,7	—	—	—
80	98,0	13,2	35,6	64,1	0,11	0,32	1,2
100	90,8	4,7	12,3	20,1	0,07	0,17	1,48
100	94,5	6,3	20,2	33,2	0,16	0,51	2,53
100	98,0	13,0	56,3	125,8	0,33	1,46	2,59
120	98,0	12,9	61,9	306,6	0,78	3,75	6,05
155	81,2	6,9	32,5	71,8	0,8	3,8	11,59

* Данные получены М. Г. Карпом и С. И. Вольфсоном.

Примечание. m_w — средневесовая величина узлов ветвлений на макромолекулу, λ — индекс разветвленности.

зованное рассмотрение процесса ветвления в данной системе с помощью вероятностной марковской модели. Хотя вывод уравнения (5) с помощью вероятностной модели является довольно сложным и длительным, он позволяет получить уравнение для расчета дисперсии числа ветвлений i_1 . Располагая данными по i_1 и величине дисперсии в каждый момент времени, можно рассчитать коэффициент корреляции между числами ветвлений в изучаемой системе в различные моменты времени и таким образом судить о влиянии начальных условий на процесс ветвления. Такая задача в статье не ставилась, поэтому данное исследование не содержит этих результатов.

Наличие уравнения (5) в случае слаборазветвленных ПУ позволяет по кинетике расходования NCO- и OH-групп и известных величинах \bar{M}_n и m_n определить значения констант разветвления k_p для разных температур синтеза, а следовательно, E_p и a_p . В дальнейшем, задаваясь тем или иным значением q , можно по уравнению (3) рассчитать температурные режимы синтеза макромолекул ПУ перед их спшиванием в пространственную сетку. Ясно, что степень разветвленности макромолекул перед их спшиванием в значительной мере будет определять многие конечные свойства ПУ и «жизнеспособность» литьевых композиций (время от введения спивающего агента до момента потери способности к течению реакционной массы), поэтому задача целенаправленного регулирования разветвленности температурным режимом является актуальной.

С целью определения констант k_p были синтезированы слаборазветвленные ПУ (табл. 1) на основе сложного полизэфира полизэтиленбутиленгликольадипината с концевыми OH-группами и случайным распределением этиленовых и бутиленовых звеньев (ПЭБА, $\bar{M}_n=2480$) и 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) при температурах синтеза 60, 80, 100, 120 и 155°. Исходное мольное соотношение групп NCO и OH составляло 1,02. Синтез проводили в растворе в циклогексаноне при начальной концентрации полизэфира 0,1 моль/л. В названных условиях синтеза получали слабо-

разветвленные ПУ, поэтому мы принимали равенство текущих концентраций групп NCO и OH. Концентрацию NCO-групп определяли по Стаггу [8].

Для получения спицовых ПУ (табл. 2) вначале синтезировали фортополимер на основе ПЭВА и 2,4-ТДИ (стадия 1) при начальном мольном соотношении групп NCO и OH 1,20. Стадию 1 проводили до полного исчерпания NCO-групп, затем к фортополимеру приливали 1,1,1-триметилолпропан в эквимольном отношении к оставшимся NCO-группам. Реакционную смесь вакуумировали 30 мин при 65° и интенсивном перемешивании, а потом выливали в форму, где выдерживали 20 ч при 120°.

Физико-механические показатели спицовых ПУ и густота их пространственной сетки по Клаффу-Гледдингу [9] определяли после двухнедельного хранения образцов при комнатной температуре.

Степень разветвленности ПУ оценивали итерационным методом на ЭВМ «Одра-1204», основанным на использовании данных ГПХ и вискозиметрии [10]. Исходя из схемы образования узла ветвления, предполагалась его трифункциональность. Гель-хроматограммы снимали на гель-хроматографе «Waters G-200» при скорости элюирования 1 мл/мин, температуре 25°, концентрации ПУ в хлороформе 0,3 вес.%.

Таблица 2

Некоторые физико-механические показатели сетчатых ПУ

Физико-механический показатель	Температурный режим	
	изотермический	практический
Предел прочности при разрыве, МПа	9,9	15,2
Относительное удлинение при разрыве, %	320	400
Прочность на разрыв, Н/м·10 ⁻⁴	3,0	2,7
Твердость по ТМ-2	60	60
Эластичность по отскоку, %	28	28
Эффективная плотность поперечных связей при 25°, $n_c^{eff} \cdot 10^5$ моль/см ³	7,9	7,2
Плотность поперечных связей при 100°, $n_c^{100} \cdot 10^5$ моль/см ³	5,4	4,0
Жизнеспособность литьевой композиции, мин	60	80

Характеристическую вязкость определяли на вискозиметре Уббелоде при 25° в хлороформе. Константы уравнения Марка – Хаувиника K и α были рассчитаны на основании данных по ММ узких фракций линейных ПУ, определенных методом светорассеяния на фотогониодиффузометре фирмы «Sofica» в хлороформе.

Некоторые молекулярные характеристики слаборазветвленных ПУ представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что с увеличением температуры синтеза растет разветвленность ПУ, получаемых при одинаковой степени конверсии. Анализ уравнения (2) показывает, что вероятность разветвления q макромолекул должна увеличиваться с ростом температуры синтеза при одинаковой γ , если $E_p > E_y$. Как будет видно из дальнейшего изложения экспериментального материала, действительно в изученной реакционной системе энергия активации разветвления больше энергии активации реакции удлинения. Вполне вероятно, что существуют системы, и не обязательно полиуретановые, где $E_p < E_y$ и с ростом температуры синтеза разветвленность будет уменьшаться.

Фуракава и Ёкояма недавно обнаружили [11], что в реакционной системе полиоксипропиленгликоль – 2,4-ТДИ с увеличением температуры синтеза также растет число образовавшихся аллофанатных связей, являющихся узлами ветвлений. Из этого следует, что, по-видимому, при образовании ПУ из полиэфиров и ароматических диизоцианатов тенденция увеличения степени разветвленности с температурой является общей.

Если в табл. 1 сравнить между собой полидисперсность ПУ, получаемых при разных температурах и одинаковой степени конверсии, то становится очевидным значительный рост полидисперсности с увеличением температуры. Такой рост полидисперсности обусловлен тем, что M_n наи-

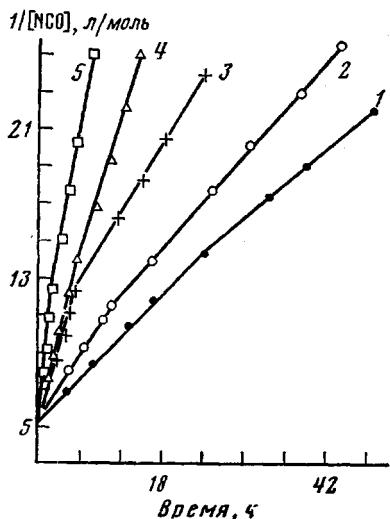


Рис. 1

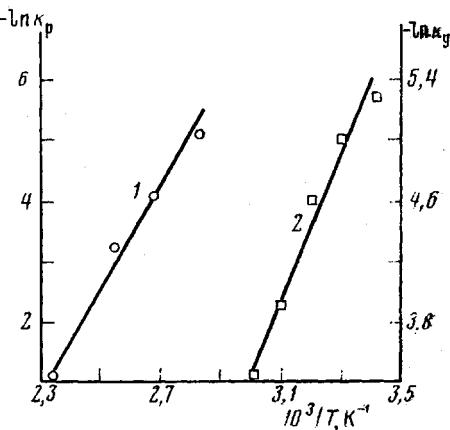


Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая аноморфоза реакции уретанообразования: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50, 5 – 60°

Рис. 2. Зависимость в аррениусовых координатах констант k_p (1) и k_y (2) в реакции уретанообразования

Рис. 3. Диаграмма температурного режима синтеза форполимера в зависимости от конверсии γ : 1 – изотермический, 2 – практический, 3 – теоретический режимы

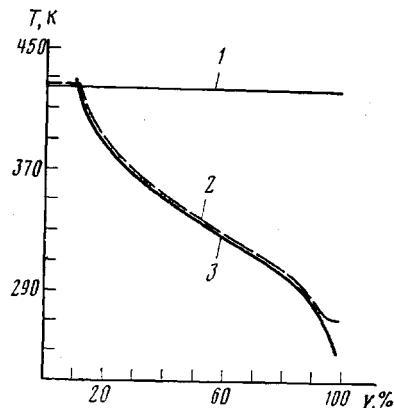


Рис. 3

более чувствительна к низкомолекулярным фракциям, а разветвленность в большей степени связана с высокомолекулярной частью распределения, вносящей наибольший вклад в M_w и M_z . Среднечисленная ММ с повышением температуры синтеза несколько понижается, что, по-видимому, вызвано нарушением исходного стехиометрического состава реакционной смеси из-за расходования 2,4-ТДИ на реакцию его димеризации или тримеризации [11]. M_w и M_z закономерно растут с увеличением температуры синтеза ПУ при одинаковой γ . По всей вероятности, для изученного интервала температур рост M_w и M_z за счет все увеличивающейся степени разветвленности доминирует над их уменьшением, связанным с фактором нарушения исходного стехиометрического состава из-за побочных реакций. При температурах синтеза ПУ не выше 60° доля побочных реакций, включая и реакцию разветвления, незначительна. Поэтому в системе протекает преимущественно только реакция удлинения и формирующееся ММР подчиняется наиболее вероятному распределению Флори.

Изучение кинетики образования линейных ПУ (температура синтеза <60°) показало, что реакция уретанообразования подчиняется второму порядку с изломом кинетической аноморфозы при степени конверсии около 60% (рис. 1). Это явление обусловлено различной активностью NCO-групп в 2,4 ТДИ. Активность NCO-группы в положении 4 в среднем при данных условиях синтеза примерно в 2 раза выше, чем у изоцианатной

группы в положении 2. Нами было найдено, что процесс ветвления практически начинается при конверсии около 70%, поэтому в уравнение (3) должны подставляться кинетические данные реакции удлинения, полученные при обработке второй части анаморфозы.

Константы реакции разветвления находили по уравнению (5), используя численный метод решения интеграла этого уравнения по формуле Симпсона. Логарифмические зависимости констант реакции удлинения (вторая часть анаморфозы) и реакции разветвления от обратной температуры представлены на рис. 2. Кинетические параметры реакций удлинения и разветвления имеют следующие значения: $\ln k_y = 11,23 - (40,7 \pm 1,3)/RT$; $\ln k_p = 19,13 - (72,0 \pm 2,5)/RT$, где k_y и k_p имеют размерность л/моль·мин; R — кДж/моль·град.

Подтверждением пригодности данной модели образования разветвлений и верности полученных кинетических констант является довольно хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений m_n в зависимости от конверсии. Среднеквадратичное отклонение рассчитанных m_n от экспериментальных в области конверсии 70–98% составляет 15%; наибольшая разница наблюдается на глубоких стадиях превращения, где становится значительным вклад побочных реакций и поэтому вышеописанная схема уретанообразования сильно усложняется.

По уравнению (3) с использованием найденных кинетических параметров был рассчитан температурный режим синтеза ПУ для $q=0,04$. Данная величина $q \ll 1$, кроме того, рассчитанный теоретический температурный режим при этой величине q наиболее пригоден для всего практического осуществления. На рис. 3 показаны диаграммы зависимости температурного режима первой стадии синтеза сетчатки ПУ от γ . Практический режим на глубоких стадиях превращения отличался от рассчитанного теоретического, так как трудно довести в приемлемые сроки конверсию до 98% при столь низких температурах. Найденная величина m_n составляла 0,82 и 0,16 соответственно для форполимеров изотермического и практического температурных режимов первой стадии. Некоторые свойства сетчатых ПУ, полученных из этих форполимеров, приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что регулирование разветвленности полиуретановых форполимеров с помощью температуры синтеза позволяет целенаправленно менять плотность химической пространственной сетки сетчатых ПУ (плотность поперечных связей при 100°), а следовательно, и степень физического взаимодействия в полимере (разница между плотностью сетки при 25° и 100°). Так как степень химического и физического спшивания макромолекул непосредственно влияет на прочностные показатели сетчатых полиуретанов, появляется возможность регулирования эксплуатационных свойств конечного продукта на стадии синтеза.

Весьма важным показателем для промышленного использования литьевых композиций является их «жизнеспособность» [1]. «Жизнеспособность» литьевых композиций часто увеличивают путем изменения их химического состава, в частности уменьшают содержание спивающего агента. Это не всегда желательно делать, поскольку, как правило, приводит к снижению прочностных свойств. Данные табл. 2 показывают, что «жизнеспособность» литьевых композиций можно управлять в широких пределах, пользуясь только температурным фактором синтеза. Получение менее разветвленных макромолекул форполимера на первой стадии синтеза за счет целенаправленного регулирования температуры значительно увеличивает «жизнеспособность» литьевой композиции.

Все эти факты свидетельствуют о том, что широко используемый в настоящее время изотермический процесс не всегда является оптимальным. В тех случаях, когда имеется технологическая возможность управления температурным режимом получения ПУ, предложенный метод ко-

личественного регулирования степени разветвленности форполимеров позволяет улучшить «жизнеспособность» реакционной массы и ряд свойств конечного продукта.

Авторы выражают благодарность А. Е. Таврину за помощь в определении констант Марка — Хаувинка и полезную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия, 1973, с. 304.
2. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970, с. 280.
3. Панова Н. В., Мюллер Б. Е., Апухтина Н. П., Губанов Э. Ф., Ягфаров М. Ш., Тейтельбаум Б. Я. Изучение влияния способа синтеза на свойства термопластичных блок-полиуретанов. — Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 2, с. 129.
4. Липатова Т. Э., Иващенко В. К., Безрук Л. И. О надмолекулярных структурах сетчатых полиуретанов. — Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1701.
5. Raush K. W., Sayigh A. A. Structure property relationships in polyurethane elastomers prepared by a one-step reaction. — Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 1965, v. 4, № 2, p. 92.
6. Ольхов Ю. А., Батурина С. М., Энгелис С. Г. Влияние 1,1,1-триметилпропана и 1,4-бутандиола на кинетику трехмерной полимеризации и свойства спиральных полизифиретанов. — Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 150.
7. Гнеденко Б. В., Колмогоров А. Н. Предельные распределения для сумм независимых случайных величин. — М.—Л.: Гостехиздат, 1949, с. 451.
8. Stagg E. E. Determination of isocyanate groups in polyurethanes. — Analyst, 1946, v. 71, p. 557.
9. Cluff F. E., Gladding E. K., Pariser R. A new method for measuring the degree of crosslinking in elastomers. — J. Polymer Sci., 1960, v. 45, № 146, p. 341.
10. Drott E. E., Mendelson R. A. Determination of polymer branching with gel-permeation chromatography. — J. Polymer Sci., A-2, 1970, v. 8, № 8, p. 1361.
11. Furukawa M., Yokoyama T. Analysis of polyurethane networks. Characterisation of the structure of polyurethane prepolymers. — Polymer Preprints, 1979, v. 20, № 1, p. 536.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14.VII.1980

INFLUENCE OF THE TEMPERATURE CONDITIONS OF POLYURETHANES FORMATION ON THEIR BRANCHING AND PROPERTIES

Dorozhkin V. P., Kitel'blat V. I., Kirpitchnikov P. A.

Summary

For slightly branched polyurethanes the dependence of the number-average number of branchings per one macromolecule on the degree of conversion of functional groups has been derived. From experimental data the kinetic parameters of the growth and branching reactions proceeding in the system: polyethylenebutyleneglycoladipinate — 2,4-toluenediisocyanate were calculated, and the theoretical temperature conditions of the synthesis of slightly branched prepolymer being formed on the first stage of the network polyurethane formation were found. Two network polyurethanes were obtained: the first — in conditions close to theoretical ones, the second — in the isothermal conditions. The essential influence of the degree of branching of prepolymer on some properties of polyurethane was shown.