

УДК 541.64:543.544

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

Григорьева В. А., Комратова В. В., Кузаев А. И., Батурин С. М.

Исследовано влияние ММ, ММР и функциональности полиоксипропиленгликолей на молекулярно-массовые характеристики линейных полиуретанов. Показано, что при получении линейных полиуретанов из олигомеров с $M \leq 1000$ и функциональностью, близкой к двум, протекают процессы макроциклизации.

Кинетика образования и свойства полиуретанов (ПУ), полученных на основе простых и сложных полиэфиров, в частности полиоксипропиленгликолей (ПОПГ), в значительной степени зависят от параметров молекулярной неоднородности гидроксилсодержащих соединений: ММ, ММР и среднечисленной функциональности \bar{f}_n . Имеются работы [1, 2], посвященные изучению ММР линейных ПУ, полученных на основе олигомеров. Попытка оценить влияние ММ и \bar{f}_n олигомеров на молекулярные характеристики ПУ и сопоставить экспериментальные результаты с теоретическими расчетами впервые была предпринята в работе [2], однако это сделано для случая $[NCO] \gg [OH]$. Согласно Флори, при образовании линейных ПУ должен получаться полимер с экспоненциальным ММР. Однако анализ экспериментальных данных, касающихся реакций образования ПУ, приводит к заключению, что существует много факторов, ответственных за ММР полиуретанов, полученных на основе олигомеров. В частности, нарушение стехиометрического соотношения функциональных групп, присутствие монофункциональных молекул в исходных ПОПГ должно приводить к сужению ММР полиуретанов ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$). Вторичные реакции в системе будут способствовать образованию разветвленных или циклических молекул. В случае разветвленных и циклических макромолекул \bar{M}_w/\bar{M}_n может быть больше двух. Обнаружение и описание таких реакций является сложной экспериментальной задачей. Многие экспериментальные методы определения ММ и полидисперсности не позволяют сделать однозначный вывод о том, какие процессы, протекающие в реакционной системе, приводят к функции ММР полимера, отличной от экспоненциальной.

Цель настоящей работы — изучение влияния молекулярных характеристик (ММ, ММР, \bar{f}_n) ПОПГ и реакционной способности NCO-групп диизоцианата на молекулярно-массовые характеристики линейных ПУ и на циклизацию.

Для характеристики исходных ПОПГ и для наблюдения за изменением функции ММР полиуретанов использовали метод ГПХ. Хроматограммы исходных ПОПГ [3] и линейных ПУ были получены на хроматографе фирмы «Waters» (стирогелевые колонки пористостью $3 \cdot 10^2$, 10^3 и $3 \cdot 10^4$ нм, растворитель ТГФ, температура 25°). Калибровку колонок осуществляли с помощью универсальной зависимости Бенуа с контролем параметров \bar{M}_w , $[\eta]$ и функции объемов удерживания на основе измеренных значений $[\eta]$ и рассчитанных величин \bar{M}_w . Калибровочные зависимости для этих колонок в случае линейных ПУ, построенные по уравнению Мура, имеют вид

$$V_R = 36,75 - 3,78 \lg M$$

Это уравнение справедливо для линейных ПУ, полученных на основе сложных полиэфиров, ПОПГ, сополимеров ТГФ и окиси пропилена и олигобутадиеنديолов с использованием изоцианатов различного строения. Это означает, что гидродинами-

ческое поведение ПУ определяется в основном наличием уретанового фрагмента в цепи макромолекулы [4]. С использованием полученной калибровки и с учетом фактора приборного уширения рассчитывали параметры ММР полимеров.

Для отдельных образцов линейных ПУ значение \bar{M}_w измеряли методом светорассеяния на фотогонодиффузомере фирмы «Sofica» под углом 90° в ТГФ [5].

Используемая нами методика ГПХ [6, 7] позволяет достичь частичного разделения хроматограмм полимеров в том случае, если их макромолекулы отличаются размерами в 1,5–2 раза. Как уже упоминалось, расширение ММР полиуретанов может быть связано с образованием в системе наряду с линейными циклических и разветвленных макромолекул, которые по-разному проявляются на хроматограммах. Согласно теории ГПХ, процесс разделения полимерных молекул методом ГПХ определяется величиной гидродинамического объема цепи этого полимера в растворе; циклические и разветвленные макромолекулы, имеющие меньший гидродинамический объем, элюируются из колонки при больших значениях V_R , чем линейные макромолекулы той же ММ.

Для синтеза линейных ПУ использовали ПОПГ различных ММ, полученные анионной полимеризацией, и диизоцианаты – 2,2-бис-(4-изоцианатофенил)гексафторпропан (ГФДИ) и 2,4-толуолдиизоцианат (ТДИ). Диизоцианаты очищали вакуумной перегонкой, отбирали фракцию при 348–353 К/13,3 Па (для ГФДИ) и при 331–333 К/13,3 Па (для ТДИ). Хранили изоцианаты в запаянных ампулах. ПОПГ сушили в тонком слое на колонке при 353 К/13,3 Па. Содержание воды в образцах ПОПГ, определенное по Фишеру, не превышало 0,03 вес.%. Содержание ОН-групп в олигомерах определяли волномеретрическим методом [8] с точностью до 5%. Молекулярно-массовые характеристики ПОПГ рассчитывали из гель-хроматограмм. Для низкомолекулярных ПОПГ характерно узкое ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,02-1,06$), в случае высокомолекулярных ПОПГ увеличивается доля низкомолекулярной фракции (с $\bar{M}_n \approx 500$) и бесфункциональных молекул, что приводит к уширению их ММР. Среднечисленную функциональность \bar{f}_n ПОПГ определяли по формуле $\bar{f}_n = \bar{M}_n/M_0$, где $M_0=1700/\%$ ОН. Согласно

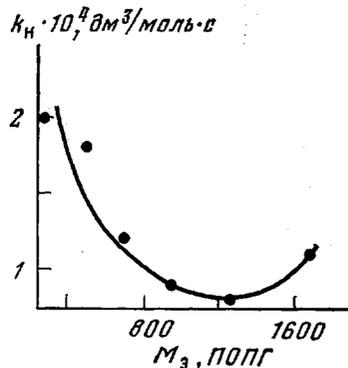


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции ТДИ с ПОПГ от эквивалентной молекулярной массы ПОПГ при 333 К

Молекулярно-массовые характеристики ПОПГ

Таблица 1

\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Содержание ОН-групп, вес. %	M_0	$\bar{f}_n \pm 0,1$	Содержание низкомолекулярной фракции, вес. %	Содержание монофункциональных молекул *, вес. %
530	1,06	6,23	270	1,96	–	–
970	1,03	3,46	490	1,93	0,68	0,13
1300	1,02	2,46	690	1,89	1,32	0,46
1750	1,06	1,79	950	1,84	1,48	1,46
2120	1,23	1,35	1260	1,68	3,00	3,60
2800	1,29	1,01	1680	1,67	6,30	4,50

* Определено И. А. Вахтиной.

полученным результатам, только низкомолекулярные ПОПГ имеют функциональность, близкую к двум. С увеличением молекулярной массы ПОПГ растет до монофункциональных молекул и \bar{f}_n олигомеров уменьшается. В табл. 1 приведены значения молекулярных характеристик ПОПГ, усредненные из 5–6 измерений.

Линейные ПУ на основе ПОПГ получали с ГФДИ и ТДИ. NCO-группы в ГФДИ имеют одинаковую реакционную способность, а в ТДИ – отличаются по реакционной способности в 3–10 раз в зависимости от условий проведения реакции [9]. Изучение кинетики реакции ТДИ с ПОПГ в массе при эквивольном соотношении NCO- и ОН-групп калориметрическим методом при 333 К показало, что анаморфоза кинетической кривой в координатах уравнения второго порядка $1/C_t - t$ имеет сложный характер. Вычисленные из прямолинейного участка анаморфозы кинетической кривой значения наблюдаемой константы скорости реакции k_n относятся к реакции образующегося уретанизоцианата с ОН-группами ПОПГ [10]. Приведенная на рис. 1 зависимость k_n от эквивалентной молекулярной массы M_0 для ПОПГ аналогична полученным ранее результатам для реакции ПОПГ разных молекулярных масс с *m*-хлорфенилдиизоцианатом и ГФДИ [3].

Линейные ПУ получали следующим образом. Компоненты смеси (ПОПГ – диизоцианат) смешивали в вакууме при 333 К в реакторе, снабженном скоростной

Таблица 2

Влияние соотношения [NCO] : [OH] на молекулярно-массовые характеристики линейных ПУ на основе ГФДИ

\bar{M}_n ПОПГ	[NCO] : [OH]	$M_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{P}_n	\bar{M}_n ПОПГ	[NCO] : [OH]	$M_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{P}_n
970	0,90	142	338	2,38	12	2800	0,83	184	324	1,76	6
	0,95	156	426	2,74	13		0,99	345	751	2,18	11
	1,04	216	649	3,00	18		1,10	329	756	2,29	11
	1,24	184	368	2,00	5		1,15	242	512	2,12	8

Таблица 3

Молекулярно-массовые характеристики линейных ПУ на основе ГФДИ

Образец, №	\bar{M}_n ПОПГ	$\bar{f}_n \pm 0,1$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ ПУ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
				суммарная хроматограмма			кривая А			кривая Б		
1	530	1,96	3800	3205	601	5,33	3790	1920	1,97	230	140	2,00
2	970	1,98	850	649	216	3,00	758	386	1,96	210	110	1,91
3	1750	1,84	900	889	257	2,85	-	-	-	-	-	-

Таблица 4

Молекулярно-массовые характеристики линейных ПУ на основе ПОПГ разных ММ ([NCO] : [OH]=1,1)

Изоцианат	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$ ПОПГ	$\bar{f}_n \pm 0,1$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$ ПУ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-2}$ ПУ	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{P}_n
ГФДИ	5,3	1,94	601,0	3205,0	5,33	83
	13,0	1,89	257,0	733,0	2,85	17
	21,2	1,68	325,0	788,0	2,42	14
	28,0	1,66	329,0	756,0	2,29	11
ТДИ	5,3	1,94	581,4	2541,2	4,37	94
	13,0	1,89	282,4	703,4	2,49	20
	28,0	1,66	207,0	432,4	2,08	7

мешалкой. Смесь под вакуумом заливали в стеклянные ампулы, запаивали их и выдерживали в термостате до достижения степени превращения реакции $\eta \approx 0,995$.

Время реакции ПОПГ с ТДИ рассчитывали по формуле $t = \frac{2\eta - 1}{1 - \eta} \cdot \frac{1}{k_{nc_0}}$; ГФДИ -

по формуле $t = \frac{\eta}{1 - \eta} \cdot \frac{1}{k_{nc_0}}$, где c_0 - начальная концентрация NCO-групп [40].

Для всех линейных ПУ, полученных на основе ПОПГ разных молекулярных масс и ГФДИ и ТДИ, характерно широкое ММР. При этом на хроматограммах всех линейных ПУ, полученных при разных соотношениях [NCO]:[OH], имеется низкомолекулярная часть, площадь которой составляет 1,5-3% от общей площади, которая относится к исходному ПОПГ, содержащему определенное количество нефункциональных молекул. При обработке хроматограмм ПУ площадь, соответствующую низкомолекулярной части, вычитали из общей площади хроматограммы, пользуясь калибровочной зависимостью для ПОПГ и формой его хроматограммы. Для иллюстрации на рис. 2, 4 наряду с хроматограммами линейных ПУ, приведены хроматограммы исходных ПОПГ. В табл. 2-4 приведены молекулярно-массовые характеристики ПУ, рассчитанные из хроматограмм таким способом. Следует отметить, что даже с учетом содержания непрореагировавшего ПОПГ линейные ПУ имеют широкое ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$), особенно ПУ, полученные на основе ПОПГ с низкими ММ ($\bar{M}_n \leq 1000$) и $\bar{f}_n \approx 2$.

Так как в реакционной системе, содержащей изоцианатные и гидроксильные группы, наряду с образованием уретана может в зависимости от условий протекать реакция изоцианата с уретаном, которая приведет к появлению в системе разветвленных макромолекул, были синтезирована-

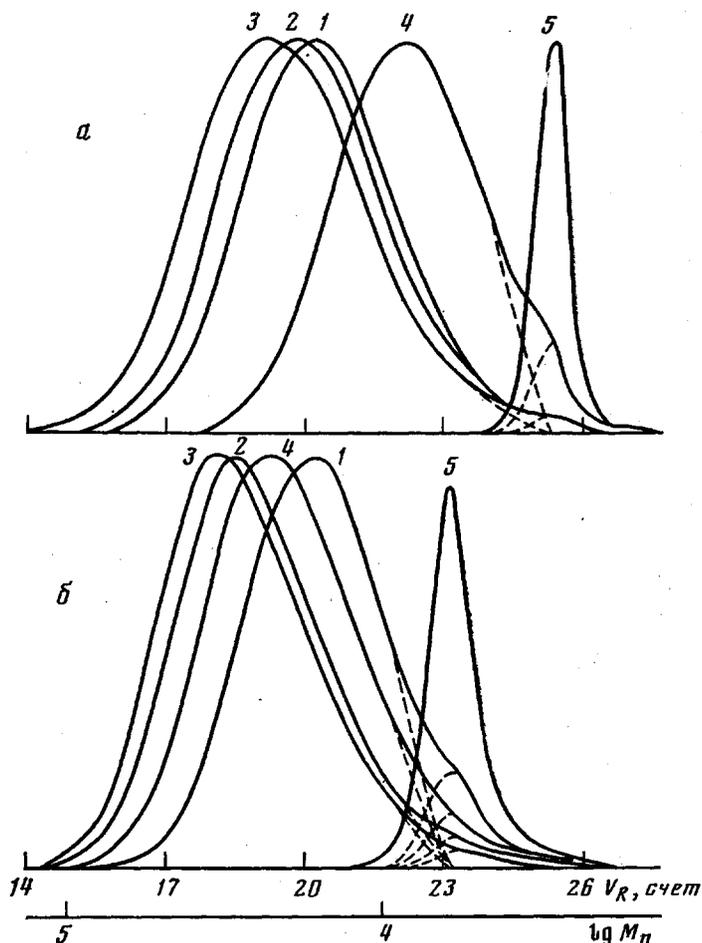


Рис. 2

Рис. 2. Гель-хроматограммы ПОИГ и линейных ПУ, полученных на основе ПОИГ с $\bar{M}_n=970$ (а) и 2800 (б) и ГФДИ. а — $[\text{NCO}] : [\text{OH}] = 0,90$ (1), 0,95 (2), 1,04 (3) и 1,24 (4), 5 — ПОИГ; б — $[\text{NCO}] : [\text{OH}] = 0,83$ (1), 0,99 (2), 1,10 (3) и 1,15 (4), 5 — ПОИГ

Рис. 3. ИК-спектры ПОИГ с $\bar{M}_n=970$ (1) и линейного ПУ, полученного из ПОИГ с $\bar{M}_n=970$ и ГФДИ в массе (2)

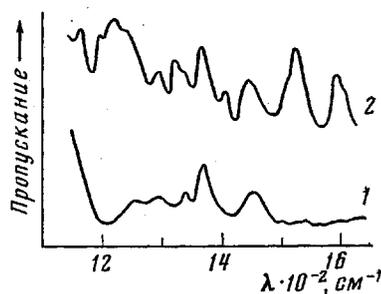


Рис. 3

ны ПУ при разных соотношениях $[\text{NCO}] : [\text{OH}]$. На рис. 2 приведены хроматограммы, отражающие вид функции ММР полиуретанов, а в табл. 2 — молекулярно-массовые характеристики линейных ПУ, полученных из ПОИГ с $\bar{M}_n=970$ и 2800 при разных соотношениях $[\text{NCO}] : [\text{OH}]$. Как и следовало ожидать, избыток ОН-групп (как и NCO-групп) приводит к снижению \bar{M}_n и \bar{M}_w полиуретанов по сравнению с ПУ, полученными при соотношении $[\text{NCO}] : [\text{OH}]$, близком к стехиометрическому. Этот факт свидетельствует о том, что в исследуемой системе в изученных условиях (даже при $[\text{NCO}] > [\text{OH}]$) аллофанаты практически не образуются. В ИК-спектрах линейных ПУ отсутствуют полосы при 1280, 1310 и 1420 см^{-1} , характерные для аллофанатов на основе ароматических диизо-

цианатов [11]. В качестве примера на рис. 3 приведен ИК-спектр линейного ПУ, полученного из ПОПГ с $\bar{M}_n=970$ и ГФДИ при $[\text{NCO}] : [\text{OH}] = 1,24$.

Сложный характер хроматограмм, особенно хроматограмм ПУ, полученных на основе ПОПГ с функциональностью, близкой к двум, обусловлен, по-видимому, наличием макроциклов, образующихся наряду с линейными молекулами при синтезе ПУ. Хроматограммы этих полимеров становятся бимодальными (рис. 4, а, б), причем дополнительный пик на хроматограммах появляется при значениях V_R , больших, чем основной пик. Приведенные на рис. 4, а, б хроматограммы были разделены с помощью метода последовательных приближений на две части — хроматограммы

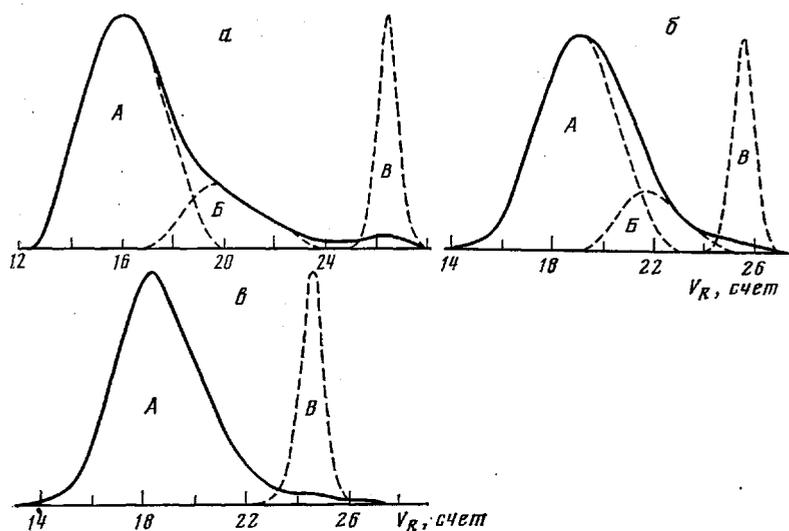


Рис. 4. Гель-хроматограммы линейного ПУ (А, В), полученного на основе ПОПГ с $\bar{M}_n=530$ (а), 970 (б) и 1750 (в) и ГФДИ, а также ПОПГ (В). А — линейные макромолекулы, В — циклические

линейных (кривая А) и циклических макромолекул (кривая В). В табл. 3 представлены величины ММ линейных и циклических макромолекул, вычисленные по этим кривым. С целью подтверждения существования циклических макромолекул в полимерах методом светорассеяния были измерены значения \bar{M}_w некоторых образцов \bar{M}_w^c . Результаты приведены в табл. 3. Для образцов 1 и 2 $\bar{M}_w^c > \bar{M}_w$. После разделения суммарных хроматограмм на кривые А и В, характеризующие линейные и циклические макромолекулы соответственно, величина \bar{M}_w^c совпадает с величиной \bar{M}_w для кривой А. В случае образца 3 (рис. 4, в, табл. 3), синтезированного на основе ПОПГ с $\bar{M}_n=1750$ и $f_n=1,84$, значение \bar{M}_w^c совпадает с \bar{M}_w , полученным по данным ГПХ, т. е. доля циклических макромолекул в системе мала. Экспериментальные результаты, приведенные в табл. 3, показывают, что при использовании бифункциональных олигомеров получают полимеры с «кажущимся» широким ММР из-за разделения макромолекул на циклические и линейные в связи с различными объемами элюирования. Учет макроциклизации и разделение хроматограмм позволяют провести анализ ММР циклической и линейной части полимеров; ПУ в этом случае имеют экспоненциальное распределение.

На основании полученных данных нельзя сделать однозначного вывода о влиянии молекулярной массы ПОПГ на макроциклизацию при образовании линейных ПУ. Можно отметить следующее: 1) несмотря на наличие монофункциональных молекул в исходных ПОПГ, все линейные ПУ характеризуются широким ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$); 2) довольно высокие значения \bar{M}_n циклических макромолекул свидетельствуют о статистическом характере макроциклизации.

Таким образом, при синтезе линейных ПУ на основе ПОПГ разных ММ наряду с линейными макромолекулами образуются и циклические. Увеличение доли монофункциональных молекул в исходном олигомере приводит к уменьшению степени циклизации макромолекул и, кроме того, с ростом ММ ПОПГ — к ограничению роста полимерной цепи линейного ПУ. Из результатов, представленных в табл. 4, видно, что степень полимеризации \bar{P}_n линейных ПУ уменьшается с увеличением ММ исходных ПОПГ. Разная реакционная способность NCO-групп в ТДИ не меняет характера этой зависимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валуев В. И., Грасинская Г. Б., Шляхтер Р. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 787.
2. Романов А. К., Валуев В. И., Евреинов В. В., Шляхтер Р. А., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1364.
3. Комратова В. В., Григорьева В. А., Ольхов Ю. А., Горбушина Г. А., Батурич С. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1169.
4. Комратова В. В., Колесникова С. Д., Григорьева В. А., Ольхов Ю. А., Батурич С. М. Тез. докл. I Всес. симп. «Молекулярная жидкостная хроматография». Дзержинск, 1979, с. 40.
5. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 73.
6. Кузаев А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1146.
7. Жидкостная колоночная хроматография / Под ред. Дейла З., Мацека К., Янка Я. М.: Мир, 1978, с. 393.
8. Falgout D., Demere M., Engel J., Grenger C. Bull. Soc. chim. France, 1967, № 7, p. 2516.
9. Коряков Э. Л., Жарков В. В. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 2, с. 522.
10. Ольхов Ю. А., Иванов А. И., Луговой В. Б., Батурич С. М., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 7, с. 1694.
11. Липатова Т. Э., Бакало Л. А., Сиротинская А. Л. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 5, с. 1246.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.V.1982

STUDY OF THE PROCESS OF FORMATION OF LINEAR POLYURETHANES ON THE BASIS OF POLYOXYPROPYLENE GLYCOLS

*Grigor'eva V. A., Komratova V. V., Kuzaev A. I.,
Baturin S. M.*

Summary

The influence of MM, MMD and functionality of polyoxypropylene glycols on molecular-mass characteristics of linear polyurethanes has been studied. The processes of macrocyclization are shown to proceed during synthesis of linear polyurethanes from oligomers with $M \leq 1000$ and functionality being close to two.