

УДК 541.64:547.291.1

**ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ
НА ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИН В РАСТВОРЕ
N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДА**

***Симоновский Ф. И., Самигуллин Ф. К., Непышиневский В. М.,
Тараканов О. Г.***

Выяснена причина образования монофункциональных соединений в предполимере при синтезе полизифируретанмочевины. Показано влияние содержания концевых непредельных группировок в исходных олигомерах окиси пропилена на особенности процесса получения высокомолекулярных полизифируретанмочевин и вязкостные свойства их концентрированных растворов в ДМФ.

В настоящее время в промышленности реализован способ синтеза полизифируретанмочевины (ПЭУМ) в растворе ДМФ, предназначенный для получения на ее основе синтетической порошерной кожи [1]. Технология синтеза ПЭУМ предусматривает двухстадийный процесс: первая стадия — получение изоцианатного предполимера на основе олигомера окиси пропилена и избыточного количества 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ); вторая стадия — получение высокомолекулярной ПЭУМ на основе изоцианатного предполимера путем удлинения цепи гидразингидратом.

Для реализации стабильной и высокопроизводительной технологии синтеза ПЭУМ необходимо за минимально возможное время получать изоцианатные предполимеры, способные воспроизводимо и быстро перерабатываться в линейные ПЭУМ с достаточно высокой вязкостью концентрированного раствора. В связи с этим возникает проблема выяснения влияния молекулярного строения полимерной цепи и монофункциональных примесей в реакционной системе на особенности синтеза ПЭУМ и вязкостные свойства получаемых растворов.

Следует отметить, что если первый вопрос к настоящему времени до некоторой степени освещен в литературе [2, 3], то по второму вопросу публикации практически отсутствуют.

Между тем синтезируемые по методу щелочной анионной полимеризации [4] олигомеры окиси пропилена содержат концевые ненасыщенные группировки, что связано с интенсивной передачей цепи на мономер при полимеризации окиси пропилена [5]. В дальнейшем эти группы ограничивают рост линейных уретановых цепей, что затрудняет, а иногда делает просто невозможным их использование для синтеза ПЭУМ [6]. Это обусловлено резким увеличением содержания монофункциональных примесей при получении олигомера окиси пропилена с высокой ММ. В то же время увеличение ММ наряду с понижением исходной концентрации МДИ может являться необходимым условием при получении, например, низкомодульных полизифируретанов с заданным комплексом свойств.

Цель настоящего сообщения — выяснение причин образования монофункциональных соединений в реакционной системе, изучение их влияния на процесс получения ПЭУМ и реологические свойства ее концентрированного раствора в ДМФ.

Исследовали 20%-ные растворы ПЭУМ в ДМФ, полученные на основе олигомера окиси пропилена, МДИ и гидразингидрата. Для предотвращения желатинизации растворов ПЭУМ к ним добавляли хлорид лития в количестве 0,8% от веса раствора ПЭУМ.

Желаемую концентрацию концевых ненасыщенных групп создавали введением в исходные олигомеры расчетного количества моноола, в качестве которого использовали статистический сополимер окиси пропилена и окиси этилена с $M=500$ и содержанием ненасыщенных групп 14,4 мол. %.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ ПЭУМ измеряли капиллярным вискозиметром Уббелоде с висячим уровнем при $30\pm0,05^\circ$, вязкость η концентрированных растворов ПЭУМ – вискозиметром «Реотест-2» (ГДР) при $25\pm0,05^\circ$, используя систему коаксиальных цилиндров.

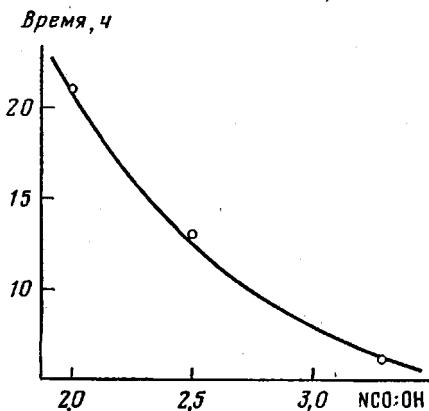


Рис. 1. Зависимость продолжительности синтеза изоцианатного предполимера на основе олигомера окиси пропилена с $M=2000$ при 80° (до степени завершенности реакции 99%) от соотношения функциональных групп NCO : OH

Результаты обработки кинетических зависимостей показывают, что снижение исходного соотношения изоцианатных и гидроксильных групп NCO : OH на стадии получения изоцианатного предполимера приводит к резкому возрастанию продолжительности синтеза до достижения определенной степени конверсии (рис. 1). Представленная кривая характеризует время, затрачиваемое на достижение 99 %-ной конверсии по изоцианатным группам, необходимой для получения высокомолекулярной ПЭУМ. Такая закономерность объясняется уменьшающимся избытком изоцианатных групп в системе. В результате в изоцианатном предполимере, особенно при низких соотношениях NCO : OH, могут оставаться непрореагировавшие гидроксильные группы, содержание которых мало для их определения существующими методами. Однако на стадии удлинения изоцианатного предполимера непрореагировавшие гидроксильные группы выступают как монофункциональные примеси, поскольку скорость реакции изоцианатных групп с гидразингидратом на несколько порядков выше, чем с гидроксильными группами. Такая ситуация усугубляется довольно высоким содержанием монофункциональных соединений в олигомерах окиси пропилена, обусловленным наличием концевых ненасыщенных групп. В олигомере с $M=1000$ концентрация концевых ненасыщенных групп может составлять

Влияние содержания монофункциональных примесей и продолжительности синтеза изоцианатного предполимера на процесс получения ПЭУМ

Концентрация концевых ненасыщенных групп в олигомере окиси пропилена, мол. %	Продолжительность синтеза *, ч	Начальное соотношение изоцианатных и семикарбазидных групп	Добавка диизоцианата, эквивалентная доле избытка семикарбазидных групп, %	$[\eta]$, дл/г
изоцианатный предполимер		полиэфируретанмочевина		
9,40	7,0	1,05 : 1	>100	<0,80
9,40	11,0	1,05 : 1	>100	<1,00
8,22	6,0	1,10 : 1	100	<1,20
8,22	9,0	1,05 : 1	6	1,54
5,53	5,0	1,05 : 1	>100	<1,00
5,53	7,0	1,05 : 1	0	1,35
5,53	7,5	1,12 : 1	50	1,51
2,41	4,0	1,10 : 1	93	1,90
2,41	6,0	1,17 : 1	67	1,48

* Расчетная продолжительность синтеза предполимера на основе олигомера окиси пропилена с $M=2000$ и МДИ при NCO : OH = 3,3 : 1 до конверсии 99% составляет 6 ч.

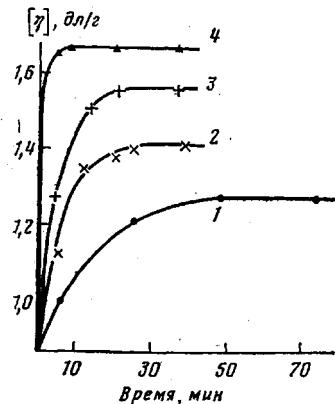


Рис. 2

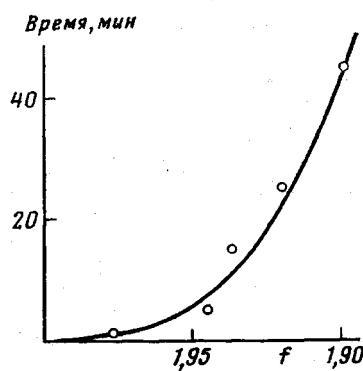


Рис. 3

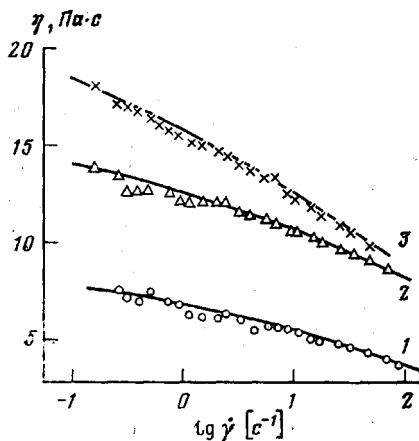


Рис. 4

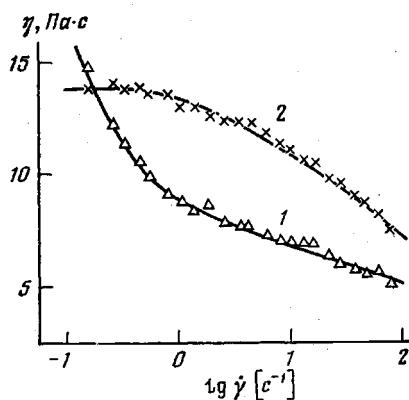


Рис. 5

Рис. 2. Временная зависимость нарастания $[\eta]$ на стадии получения высокомолекулярной ПЭУМ при концентрации концевых ненасыщенных групп в олигомере окиси пропилена с $M=2000$ 7,86 (1); 6,32 (2); 5,53 (3) и 4,54 мол. % (4)

Рис. 3. Продолжительность стадии получения высокомолекулярной ПЭУМ, необходимая для достижения постоянного значения $[\eta]$, в зависимости от функциональности исходных олигомеров окиси пропилена с $M=2000$

Рис. 4. Зависимость вязкости от скорости сдвига для 20%-ных растворов ПЭУМ с $[\eta]=1,53$ дL/g на основе олигомера окиси пропилена с $M=2000$ при концентрации концевых ненасыщенных групп 9,83 (1); 4,54 (2) и 2,41 мол. % (3)

Рис. 5. Зависимости вязкости от скорости сдвига для 21,5%-ных растворов ПЭУМ с $[\eta]=1,23$ дL/g на основе олигомера окиси пропилена с $M=1000$ при NCO : OH = 2 : 1 для смеси растворов с разной ММ (1) и образца, синтезированного по обычной схеме (2)

до 2 мол. %, а в олигомере с $M=2000$ — до 8 мол. % [6]. Таковы два основных слагаемых, обусловливающих наличие монофункциональных соединений в рассматриваемой предполимерной системе.

Данные, иллюстрирующие особенности получения высокомолекулярных ПЭУМ в растворе ДМФ (концентрация 20 вес. %) с использованием олигомеров окиси пропилена, имеющих $M=2000$ и различные концентрации концевых ненасыщенных групп, представлены в таблице для NCO : OH = 3,3 : 1. Видно, что повышение функциональности олигомера окиси пропилена позволяет сократить продолжительность синтеза изоцианатного предполимера и получить ПЭУМ с высокой характеристической вязкостью при использовании предполимера даже с относительной низкой степенью превращения ($\varphi=97\%$). В то же время при больших концентрациях концевых ненасыщенных групп и длительной выдержке предполимера при высокой температуре нельзя на его основе получать высокомолекулярные ПЭУМ даже тогда, когда используется стехиометрическое соотношение

реагентов. Экспериментальные данные показывают, что при уменьшении содержания концевых ненасыщенных групп в исходном олигомере окиси пропилена (при неизменной продолжительности синтеза изоцианатного предполимера), а также с увеличением длительности температурной выдержки предполимера (при постоянной концентрации таких групп), достижение высоких значений $[\eta]$ ПЭУМ происходит при возрастающем соотношении между семикарбазидными и изоцианатными группами. На рис. 2 показан характер нарастания $[\eta]$ ПЭУМ, зависящий от концентрации концевых ненасыщенных групп в используемом олигомере окиси пропилена при постоянной продолжительности синтеза изоцианатного предполимера. При определенной критической концентрации этих групп, значения которой находятся в области 9 мол.%, возможность получения ПЭУМ с высокой $[\eta]$ становится ограниченной или исчезает вообще.

Таким образом, продолжительность стадии получения высокомолекулярной ПЭУМ определяется функциональностью используемого олигомера окиси пропилена при условии одной и той же минимально необходимой продолжительности синтеза изоцианатного предполимера. Это иллюстрирует кривая, представленная на рис. 3.

Концентрация концевых ненасыщенных групп в исходном олигомере окиси пропилена оказывает влияние и на вязкостные свойства конечных продуктов — концентрированных растворов ПЭУМ. Рассмотрим кривые, приведенные на рис. 4. Видно, что с уменьшением содержания концевых ненасыщенных групп в исходных олигомерах окиси пропилена наблюдается рост вязкости растворов при одинаковых значениях $[\eta]$ ПЭУМ. Такой характер кривых был ранее [2] интерпретирован как влияние образующихся при синтезе ПЭУМ высокомолекулярных фракций. Известно, что в поликонденсационных процессах при прохождении быстрых реакций могут возникнуть такие условия синтеза, при которых образуются полимеры с высокой ММ при общем неэквивалентном соотношении функциональных групп [7].

Действительно, обработка большого количества данных по синтезу ПЭУМ на основе олигомеров окиси пропилена с различными концентрациями концевых ненасыщенных группировок показывает, что с понижением их концентрации соотношение функциональных групп в реакционной системе на стадии удлинения цепи удаляется от стехиометрического. При этом, однако, легко могут быть получены ПЭУМ с высокими значениями $[\eta]$ (таблица). Учитывая условия проведения синтеза изоцианатного предполимера, можно утверждать, что образования разветвлений в результате побочных реакций практически не происходит. Поэтому показанные на рис. 4 различия в значениях η растворов линейных ПЭУМ при низких скоростях деформирования могут быть обусловлены присутствием в образцах значительного содержания высокомолекулярных фракций.

Это объяснение подтверждается экспериментом, результаты которого приведены на рис. 5. Здесь образец 1 является смесью растворов ПЭУМ с различными ММ (соответствующие значения характеристических вязкостей 0,29 и 1,41 дL/g). Смешением этих двух растворов была получена ПЭУМ с $[\eta]=1,23$ дL/g. Образец 2 синтезирован по обычной схеме и имеет такое же значение $[\eta]$, как и смесь. Как видно из рис. 5, сравниваемые образцы существенно различаются по характеру зависимости η от скорости сдвига: η раствора ПЭУМ в области низких скоростей сдвига определяется присутствием в полимере высокомолекулярной фракции.

Такое объяснение применительно к сегментированным блок-сополимерам, такими являются ПЭУМ, согласуется с известными данными, касающимися взаимосвязи реологических и молекулярных характеристик других полимеров [8, 9].

Таким образом, понижение концентрации концевых ненасыщенных групп в исходных олигомерах окиси пропилена, как и температурная выдержка изоцианатного предполимера необходимой продолжительности, позволяет воспроизводимо получать высокомолекулярные ПЭУМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самигуллин Ф. К., Кафенгауз А. П., Непышневский В. М., Симоновский Ф. И. В кн.: Тез. V Всес. конф. по полиуретанам. Владимир, 1979, с. 6.
2. Симоновский Ф. И., Кафенгауз А. П., Тараканов О. Г., Непышневский В. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1511.
3. Симоновский Ф. И., Кафенгауз А. П., Самигуллин Ф. К., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1126.
4. Лебедев В. С., Штых В. С., Рейсов А. В., Киселев А. К. Пластмассы, 1979, № 8, с. 48.
5. Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976, с. 174.
6. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968, с. 82.
7. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна/Под ред. Конкина А. А. М.: Химия, 1978, с. 41.
8. Хан Ч. Д. Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия, 1979, с. 91.
9. Кулезинев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 195.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
5.V.1982

THE EFFECT OF FUNCTIONALITY OF THE REACTION SYSTEM ON THE FEATURES OF THE FORMATION OF POLYESTERURETHANEUREAS IN N,N-DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTION

*Simonovskii F. I., Samigullin F. K., Nepyshnevskii V. M.,
Tarakanov O. G.*

Summary

The reasons for the formation of monofunctional compounds in a prepolymer during polyesterurethaneurea synthesis has been clarified. The effect of the content of unsaturated end groups in initial propylene oxide oligomers on the features of the process of production of high-molecular polyesterurethaneureas and on viscous properties of their concentrated solutions in DMF has been revealed.