

УДК 541(64+24):547.557

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УРЕТАНОВЫХ
ФОРПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОБУТАДИЕНДИОЛОВ
И 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА**

*Стовбун Е. В., Лодыгина В. П., Кузаев А. И.,
Романов А. К., Батурина С. М.*

Теоретически и экспериментально исследована зависимость ММР форполимеров на основе олигобутадиендиолов и 2,4-толуилендиизоцианата от условий синтеза и функциональности исходного олигомера. Показано, что при синтезе форполимеров протекают реакции образования уретанизоцианатов, реакции роста цепи, а при температурах выше 50° также и побочные реакции. Предложен способ обработки гель-хроматограмм форполимеров, учитывающий влияние концевых функциональных групп.

При получении полиуретанов широко используются форполимеры с изоцианатными группами на концах цепи, синтезированные на основе различных олигомеров и диизоцианатов [1]. Однако количественные данные о молекулярно-массовых параметрах форполимеров в зависимости от молекулярных характеристик исходных олигомеров и условий синтеза весьма ограничены [2, 3].

Настоящая работа посвящена изучению ММР форполимеров при различных степенях превращения в зависимости от температуры синтеза, ММ и функциональности исходного олигомера. Форполимеры получены при взаимодействии олигобутадиендиолов (ОБД) с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ), который обладает разной реакционной способностью NCO-групп в *n*- и *o*-положениях по отношению к CH₃-группе [4].

ОБД различной ММ получали путем анионной полимеризации на дилитиевом инициаторе. Образцы ОБД переосаждали этиловым спиртом из разбавленных бензольных растворов, сушили под вакуумом при 2,66 Па в тонкой пленке при 80°. После сушки содержание влаги в образцах не превышало 0,02 вес. %. Содержание концевых OH-групп в ОБД определяли химическим [5] и ИК-спектральным методами. Эквивалентную молекулярную массу *M_n* вычисляли по содержанию концевых OH-групп. Среднечисленную функциональность *f_n* находили по формуле

$$\bar{f}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_n} = \frac{\bar{M}_n[\text{ОН}]}{1700}$$

Молекулярные параметры ОБД и форполимеров определяли методом ГПХ на хроматографе фирмы «Уотерс» [6] со стирогелевыми колонками пористостью 3·10³, 3·10⁴ и 3·10⁵ Å при 25°. Элюентом служил ТГФ, скорость его подачи 1,2 мм/мин, концентрация вводимого раствора олигомера не превышала 0,2–0,3 вес. %. Характеристики исходных ОБД приведены ниже.

| Олигомер | ОБД-1 | ОБД-II |
|------------------------------------|----------|----------|
| <i>M_n</i> | 1300 | 1730 |
| <i>M̄n</i> | 2150 | 3210 |
| <i>M_w/M_n</i> | 1,12 | 1,09 |
| <i>f_n</i> | 1,70±0,1 | 1,86±0,1 |

ТДИ перегоняли под вакуумом при 50–55°/12 Па, хранили в запаянных ампулах. Содержание NCO-групп в ТДИ составляло 99,9% от теоретического.

Форполимеры синтезировали в скоростном (1400 об/мин) термостатируемом микросмесителе под вакуумом 13,3 Па без растворителя при соотношении [NCO]:[ОН]=2. Образцы форполимеров обрабатывали избытком этилового спирта, для

Таблица 1

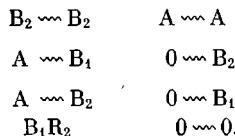
Зависимость молекулярно-массовых параметров форполимера от молекулярной массы монофункциональных молекул

| $k_1 : k_2$ | $\eta_{OH} \cdot \%$ | \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_w / \bar{M}_n | \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_w / \bar{M}_n |
|---|----------------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------|-------------------------|
| $\bar{M}_n \text{ МФМ} = \bar{M}_n \text{ БФМ}$ | | | | | | | |
| 10 | 40 | 2500 | 2840 | 1,14 | 2500 | 2810 | 1,13 |
| | 60 | 2650 | 3140 | 1,17 | 2650 | 3050 | 1,15 |
| | 80 | 2890 | 3550 | 1,23 | 2890 | 3440 | 1,19 |
| | ~100 | 3320 | 4370 | 1,32 | 3310 | 4170 | 1,26 |
| 15 | 40 | 2480 | 2810 | 1,13 | 2480 | 2780 | 1,12 |
| | 60 | 2610 | 3020 | 1,16 | 2610 | 2970 | 1,14 |
| | 80 | 2800 | 3370 | 1,20 | 2800 | 3280 | 1,17 |
| | ~100 | 3160 | 4040 | 1,23 | 3150 | 3880 | 1,23 |

Примечание. $\bar{M}_n \text{ МФМ}$ и $\bar{M}_n \text{ БФМ}$ — среднечисленные молекулярные массы моно- и бифункциональных молекул.

превращения концевых NCO-групп в уретановые, а ТДИ в низкомолекулярный диэтилуретан.

Анализ экспериментальных данных предшествовал теоретический расчет ММР форполимеров по кинетической схеме [7], включающей реакции образования полимерных молекул с различными концевыми группами



где B_1 , B_2 — NCO-группы ТДИ соответственно в *n*- и *o*-положении; А — концевые гидроксильные группы ОБД; 0 — нереакционноспособная группа, принадлежащая монофункциональной молекуле; 0 \rightsquigarrow 0 — две монофункциональные молекулы, соединенные посредством молекулы ТДИ.

Систему дифференциальных уравнений, описывающих изменения концентраций приведенных выше фрагментов, а также первых и вторых моментов ММР полимерных молекул, решали численным методом Рунге-Кутта с шагом 0,0005 с помощью ЭВМ. Были сделаны следующие допущения: гомогенность системы, независимость реакционной способности концевых OH-групп от длины цепи, отсутствие побочных реакций. Активность NCO-групп в свободном изоцианате и уретан-изоцианате принималась равной, зависящей только от положения NCO-группы по отношению к заместителю CH_3 (*o*- или *n*-положение). Теоретическая оценка показала, что погрешность, связанная с последним допущением, составляет ~2%.

В качестве начальных данных вводили значения концентраций реагентов, соотношения констант скорости k_1 и k_2 , соответствующих NCO-группам в *n*- и *o*-положении, и ММ исходного ОБД. Учитывали, что исходный ОБД содержит моно- и бифункциональные молекулы, молекулярные массы (\bar{M}_n и \bar{M}_w) которых одинаковы и равны измеренным методом ГПХ для олигомера в целом. Справедливость этого допущения проверена для ОБД-1, характеризуемого большим содержанием монофункциональных молекул. Результаты расчетов, выполненные для случая равенства масс моно- и бифункциональных молекул, и для случая, когда ММ монофункциональных молекул больше, чем бифункциональных, представлены в табл. 1⁴, откуда следует, что принятное допущение о равенстве ММ моно- и бифункциональных молекул не приводит к существенным погрешностям в расчете ММР форполимера.

Результаты расчета представлены на рис. 1 и 2, показывающих изменение \bar{M}_n и \bar{M}_w и полидисперсности полимерной составляющей форполимеров от степени превращения OH-групп для широкого диапазона соотношений констант $k_1 : k_2$. Видно, что параметры ММР форполимеров определяются величиной ММ исходного ОБД и соотношением констант скоростей $k_1 : k_2$. Абсолютные значения \bar{M}_n , \bar{M}_w и $\bar{M}_w : \bar{M}_n$, как и следовало ожидать, тем выше, чем меньше это соотношение.

Теоретический расчет дает информацию о составе результирующего форполимера, зависящем от соотношения констант скоростей $k_1 : k_2$ и функциональности исходного ОБД. Относительные концентрации полимер-

⁴ При расчете ММ полидисперсность и f_n исходного ОБД-1 в целом в обоих случаях принимали одинаковыми.

ных молекул с различными концевыми группами форполимера приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что состав результирующего форполимера существенно зависит от функциональности исходного ОБД. Так, концентрация полимерных молекул, содержащих на концах нереакционноспособные группы, значительно выше в случае первого форполимера. Средняя функциональность результирующего форполимера уменьшается незначительно по сравнению с исходным ОБД (1,60 для ФП-І и 1,81 для ФП-ІІ), а доля монофункциональных молекул в полимерной составляющей форполимера несколько возрастает. Следует отметить, что 20–25% изоцианатных групп

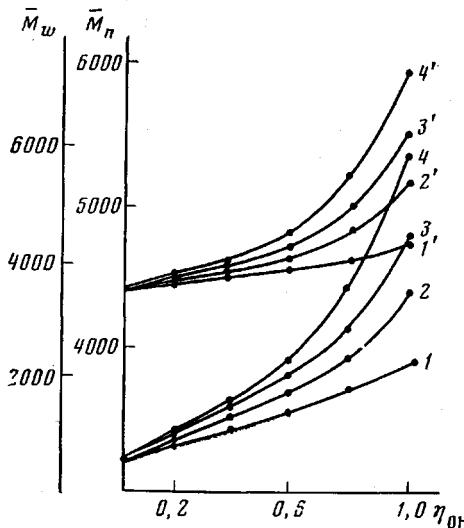


Рис. 1

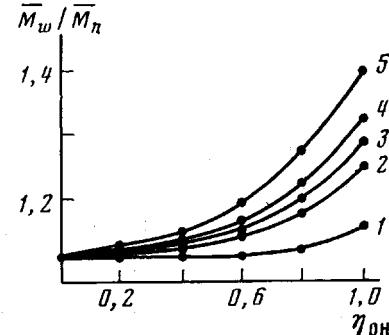


Рис. 2

Рис. 1. Теоретические зависимости \bar{M}_w и \bar{M}_n для форполимера на основе ОБД-ІІ от степени превращения $\eta_{\text{ОН}}$ при соотношении $k_1 : k_2 = 100$ (1, 1'), 20 (2, 2'), 10 (3, 3') и 5 (4, 4')

Рис. 2. Теоретическая зависимость полидисперсности форполимера от $\eta_{\text{ОН}}$ при соотношении $k_1 : k_2 = 100$ (1, 1'), 30 (2, 2'), 20 (3, 3'), 10 (4, 4'), 5 (5, 5')

принадлежит свободному изоцианату, причем концентрация этих молекул определяется в основном соотношением констант $k_1 : k_2$.

Для сопоставления полученных теоретических данных по ММР форполимера с экспериментальными была исследована кинетика получения форполимеров методом ГПХ. При взаимодействии ОБД с ТДИ в реакционной смеси присутствует набор полимерных молекул с концевыми NCO- и OH-группами, а также свободный ТДИ, а после обработки этиловым спиртом — набор молекул с концевыми уретановыми и OH-группами и диэтилуретан соответственно. Известно [8], что наличие в олигомере реакционноспособных функциональных групп влияет на размеры макромолекул, а следовательно, и на величины элюентных объемов V_r при анализе олигомеров методом ГПХ. Это может приводить к значительным искажениям результатов при определении молекулярных параметров с использованием стандартных калибровок [9]. Чтобы исключить ошибки измерений ММ исследованных форполимеров, использовали способ графического разделения хроматограммы форполимера на составляющие пики, соответствующие исходному ОБД, «димеру», «тримеру» и т. д.

В общем виде их можно представить следующим образом:



$A \rightsquigarrow AB_1B_2A \rightsquigarrow AB_1B_2A \rightsquigarrow AB_1'B_2'$ — тетramer и т. д., где A — исходный ОБД, B_1B_2 — ТДИ, $B_1'B_2'$ — диэтилуретан.

Таблица 2

Относительные концентрации полимерных молекул с различными концевыми группами для форполимеров на основе ОБД-І и ОБД-ІІ

| Форполимер | $[\text{OH}]_0$, моль/дм ³ | $[\text{NCO}]_0$, моль/дм ³ | $k_1 : k_2$ | $\frac{[\text{B}_2\sim\text{B}_2]}{[\text{OH}]_0}$ | $\frac{[\text{B}_2\sim\text{B}_1]}{[\text{OH}]_0}$ | $\frac{[\text{O}\sim\text{B}_1]}{[\text{OH}]_0}$ | $\frac{[\text{O}\sim\text{B}_2]}{[\text{OH}]_0}$ | $\frac{[\text{O}\sim\text{O}]}{[\text{OH}]_0}$ | $\frac{[\text{B}_1\text{B}_2]}{[\text{OH}]_0}$ |
|------------|--|---|-------------|--|--|--|--|--|--|
| ФП-І | 0,634 | 1,990 | 10 | 0,2579 | 0,0199 | 0,0061 | 0,1592 | 0,0056 | 0,1344 |
| | | | 15 | 0,2905 | 0,0123 | 0,0035 | 0,1644 | 0,0043 | 0,1084 |
| ФП-ІІ | 0,485 | 1,994 | 10 | 0,3008 | 0,0234 | 0,0028 | 0,0713 | 0,0011 | 0,1375 |
| | | | 15 | 0,3359 | 0,0448 | 0,0016 | 0,0730 | 0,0008 | 0,1114 |

Для каждого из перечисленных фрагментов возможны также случаи, когда обе концевые функциональные группы могут быть гидроксильными или уретановыми.

На рис. 3 приведена типичная гель-хроматограмма образца форполимера на основе ОБД-ІІ. Положение максимумов V_{R_i} соответствующих фрагментов определяли по уравнению Мура

$$M_i = D_1 \exp D_2 V_{R_i},$$

где D_1 и D_2 – константы, полученные из калибровки прибора, равные $5,103 \cdot 10^9$ и 0,608 соответственно.

Как следует из рис. 3, пик, соответствующий счету 23,4, относится к исходному ОБД, 22,3 – к димеру, 21,6 – к тримеру и 20,8 – к тетрамеру. Низкомолекулярному диэтилуретану соответствует пик при счете 27. Весовую долю каждой фракции w_i определяли по отношению площадей.

Значения \bar{M}_w и \bar{M}_n рассчитывали по формулам

$$\bar{M}_w = \sum M_i' \cdot w_i, \quad \bar{M}_n = \frac{1}{\sum w_i / M_i''},$$

где M_i' и M_i'' – средневесовые и среднечисленные значения молекулярной массы i -той фракции.

Теоретические расчеты позволили сделать коррекцию на количество концевых уретановых групп при вычислении среднечисленной ММ фракции. При степенях превращения ОН-групп до 80% учитывали ММ одной молекулы, от 80% до 100% – ММ двух молекул диэтилуретана.

Для нахождения средневесовой молекулярной массы M_i' каждой фракции вычисляли значения полидисперсности этих фракций. В работе [10] получены в аналитической форме зависимости среднечисленной \bar{r}_n и средневесовой \bar{r}_w степеней полимеризации. В нашем случае для димерной фракции они имеют вид

$$\bar{r}_n = 2r_n'', \quad \bar{r}_w = \bar{r}_n'' + \bar{r}_w'',$$

откуда

$$r_w/r_n = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{r_w''}{r_n''} \right),$$

где r_w''/r_n'' – полидисперсность исходного образца ОБД. Молекулярно-массовые параметры димерной и тетрамерной фракции форполимера рассчитывали по данным ММР исходного образца ОБД и димера соответственно. Используя полученное значение, полидисперсность тримерной фракции находили графически. Для форполимеров на основе ОБД-І и ОБД-ІІ она составляла 1,037 и 1,031 соответственно.

Полученные экспериментальные результаты для форполимеров на основе ОБД различных ММ представлены на рис. 4 и 5, где приводятся зависимости среднечисленной и средневесовой ММ от степени превращения

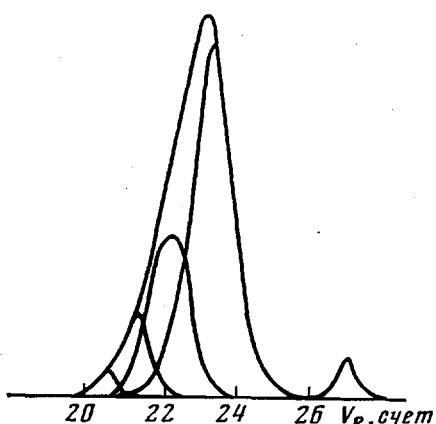


Рис. 3

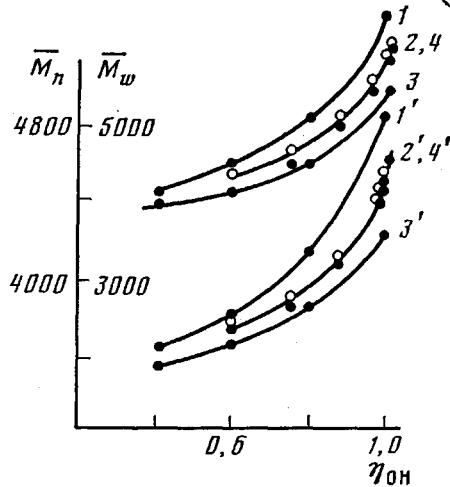


Рис. 4

Рис. 3. Гель-хроматограмма форполимера на основе ОБД-II ($\bar{M}_n=3210$) и ТДИ
 Рис. 4. Расчетные зависимости ММ от $\eta_{ОН}$ при соотношении $k_1 : k_2 = 10$ (1, 1'), 15 (2, 2'), 30 (3, 3'). 4, 4' — экспериментальные кривые форполимера на основе ОБД-II и ТДИ; 29°

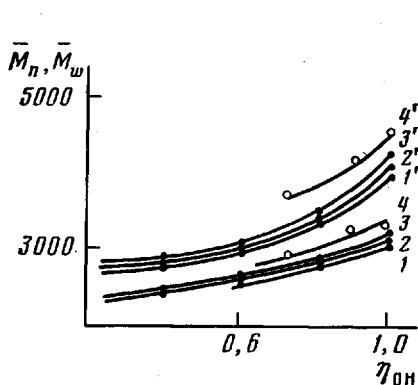


Рис. 5

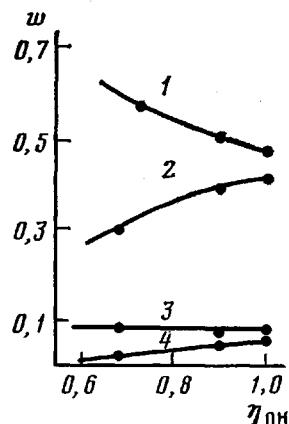


Рис. 6

Рис. 5. Расчетные зависимости ММ от степени превращения \$\eta_{ОН}\$ при соотношении $k_1 : k_2 = 10$ (1, 1'), 13 (2, 2'), 15 (3, 3'). 4, 4' — экспериментальные кривые (форполимер на основе ОБД-II и ТДИ; 34,5 $^\circ$)

Рис. 6. Зависимости весовой доли фракций форполимера ФП-II от \$\eta_{ОН}\$, соответствующие исходному ОБД (1), димерной (2), тримерной (3), тетramerной фракциям (4) при 29°

ОН-групп. Глубину реакции по ОН-группам $\eta_{ОН}$ находили из конверсии NCO-групп в предположении об отсутствии в системе побочных реакций.

Видно, что при образовании форполимеров наблюдается рост ММ и расширение ММР полимерной составляющей форполимера. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных показывает, что для двух исследованных ОБД удовлетворительное соответствие зависимости ММ от степени превращения наблюдалось при соотношении констант скоростей $k_1 : k_2 = 15$. Расхождение абсолютных значений соответствующих ММ при $k_1 : k_2 = 15$ не превышает $\sim 3\%$. Необходимо отметить, что из кинетических измерений по расходу изоцианатных групп в реакции исследуемых ОБД с ТДИ была получена практически такая же величина соотношения констант $k_1 : k_2 = 16 \pm 1$ (подробные кинетические исследования будут

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные параметры ММР форполимера на основе ОБД
с $\bar{M}_n = 3210$ и ТДИ

| T° | η_{OH} | \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_w/\bar{M}_n | \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|-------------|-------------|-----------------------|
| Эксперимент | | | | Расчет * | | | |
| 34,5 | 0,60 | 3790 | 4420 | 1,17 | 3760 | 4300 | 1,14 |
| | 0,75 | 3810 | 4440 | 1,17 | 3900 | 4650 | 1,19 |
| | 0,88 | 4090 | 4960 | 1,21 | 4140 | 5200 | 1,27 |
| | 0,96 | 4330 | 5320 | 1,24 | 4400 | 5550 | 1,26 |
| | 0,97 | 4430 | 5490 | 1,24 | 4480 | 5600 | 1,25 |
| | 0,98 | 4530 | 5790 | 1,28 | 4500 | 5800 | 1,29 |
| | 0,998 | 4590 | 5870 | 1,28 | 4590 | 5850 | 1,28 |
| | | | | | | | |
| 49,6 | 0,64 | 3800 | 4420 | 1,16 | 3790 | 4500 | 1,19 |
| | 0,85 | 4080 | 4870 | 1,19 | 4080 | 5000 | 1,23 |
| | 0,89 | 4200 | 5080 | 1,21 | 4200 | 5250 | 1,25 |
| | 0,94 | 4250 | 5180 | 1,22 | — | — | — |
| | 0,998 | 4470 | 5700 | 1,27 | 4560 | 5790 | 1,27 |
| | 0,999 | 4570 | 5840 | 1,28 | 4580 | 5800 | 1,27 |
| 81,0 | 0,75 | 3800 | 4440 | 1,17 | 3900 | 4650 | — |
| | 0,83 | 4060 | 4810 | 1,21 | 4000 | 4900 | — |
| | 0,89 | 4150 | 5010 | 1,21 | 4180 | 5200 | — |
| | 0,997 | 4830 | 6400 | 1,33 | 4590 | 5900 | 1,29 |

* При $k_1 : k_2 = 15$.

опубликованы позднее). Отсюда можно сделать вывод, что наблюдаемое увеличение ММ и полидисперсности в процессе синтеза форполимера при 30–50° связано только с уретанообразованием и вызвано протеканием в системе реакций роста полимерной цепи. Анализ хроматограмм форполимеров показал, что в ходе синтеза форполимера уменьшается весовая доля фракции с ММ, соответствующей исходному ОБД, заметно возрастает доля димерной фракции и незначительно — доля тримерной и тетramerной фракций (рис. 6).

В табл. 3 представлены экспериментальные и расчетные значения ММ и полидисперсности форполимеров при различных температурах. Видно, что увеличение температуры синтеза выше 50° приводит к резкому возрастанию на глубоких стадиях реакции ММ форполимера и к уширению полидисперсности по сравнению с расчетными значениями. На хроматограмме появляется асимметричность в области высоких ММ и уменьшается площадь пика, соответствующая низкомолекулярному диэтилуретану. Это связано с протеканием побочных реакций.

Таким образом, исследование синтеза форполимеров на основе ОБД и ТДИ методом ГПХ в совокупности с теоретическим расчетом показало, что в системе протекают реакции образования макродизоцианатов, удлинения цепи, а при повышенных температурах — и побочные реакции, приводящие к увеличению в системе содержания разветвленных структур, видимо, за счет реакций образования аллофанатов. Необходимо отметить, что метод ГПХ с коррекцией на влияние концевых групп обладает высокой чувствительностью при измерении ММ форполимера. Удовлетворительное совпадение данных эксперимента и расчета позволяет сделать вывод о том, что ММР и состав форполимеров, синтезируемых при температурах не выше 50°, можно прогнозировать расчетными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1976, с. 528.
2. *Валуев В. И., Гордеева С. Б., Романовский Г. К., Саракуз О. Н. Каучук и резина, 1981, № 8, с. 8.*
3. *Валуев В. И., Гордеева С. Б., Романовский Г. К., Саракуз О. Н. Каучук и резина, 1982, № 4, с. 5.*
4. *Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. М.: Химия, 1973, с. 33.*
5. *Гафурова М. П., Лодыгина В. П., Григорьева В. А., Черный Г. И., Комратова В. В., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 858.*
6. *Атовман Е. Г., Кузаев А. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 1, с. 104.*
7. *Евреинов В. В., Ткач Ю. Г., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 936.*
8. *Энгелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И. Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 201.*
9. *Кузаев А. И. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 202.*
10. *Евреинов В. В., Романов А. К., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 5, с. 315.*

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
13.I.1983

MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF URETHANE PREPOLYMERS ON THE BASIS OF OLIGOBUTADIENE DIOLS AND 2,4-TOLUYLENE DIISOCYANATE

*Stovbun Ye. V., Lodygina V. P., Kuzaev A. I.,
Romanov A. K., Baturin S. M.*

Summary

The dependence of MMD of prepolymers on the basis of oligobutadiene diols and 2,4-toluylene diisocyanate on conditions of synthesis and functionality of initial oligomer has been studied theoretically and experimentally. Synthesis of prepolymers is shown to include the reactions of formation of urethane isocyanates, reactions of chain propagation and at temperatures above 50° as well the side reactions. The method of treatment of gel chromatograms of prepolymers is proposed taking into account the effect of end functional groups.