

УДК 541(64+127) : 532.3

КИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Бегичев В. П., Болгов С. А., Лавочник Ю. Б., Малкин А. Я.

Методом адиабатической калориметрии исследован процесс получения полиуретановых эластомеров на примере отверждения макродиизоцианата диамином. Для описания кинетики тепловыделения предложено макрокинетическое уравнение автоингибирующего типа. Показана возможность его использования вплоть до глубоких степеней превращения. Определены параметры уравнения.

В ряду наиболее перспективных современных полимерных материалов стоят полиуретаны (ПУ). Полиуретановые эластомеры широко используются как конструкционный материал во многих отраслях промышленности, в том числе и в машиностроении [1].

Разнообразие строения и состава полиуретанов обусловило большой интерес к их изучению. При этом основное внимание уделяли либо вопросам химии и физической химии ПУ, либо установлению соответствия между их составом (строением) и свойствами конечных продуктов (изделий). Вместе с тем применение ПУ требует количественного обоснования и оптимизации технологического процесса. При этом следует учесть, что формирование конечного изделия из ПУ очень часто происходит по принципу «химического формования», т. е. совмещения процесса образования полимера и придания материалу формы изготавливаемого изделия (полуфабриката). В то же время следует признать, что определяющие уравнения, которые позволили бы дать такое количественное обоснование, отсутствуют. Такие уравнения должны базироваться на макрокинетической модели процесса и быть основой для решения комплекса задач, связанных с реокинетикой и гидродинамикой формования, протекающего как в изотермическом, так и в неизотермическом режиме. Задача настоящей работы — разработка макрокинетической модели трехмерной поликонденсации ПУ и ее применение в неизотермическом режиме отверждения.

Исследовали отверждение макродиизоцианата диамином. Макродиизоцианат синтезировали на основе политетраметиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата в мольном соотношении 1:2. Исходный политетраметиленгликоль содержал 3,5% гидроксильных групп. Перед синтезом 2,4-толуилендиизоцианат перегоняли в вакууме (10 тор) при 120°. Отвердителем служил 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (диамет-Х), двукратно перекристаллизованный из гептана.

Такая композиция удобна не только как теоретическая модель, но и представляет конкретный технологический интерес. Закономерности роста вязкости и кинетики начальных стадий (до гель-точки) структурирования этой системы уже рассматривали в работе [2]. Однако как хорошо известно, формирование трехмерных сетчатых структур при образовании ПУ из полифункциональных олигомеров проходит вначале путем роста цепи и образования ветвлений при сохранении текучести системы и завершается получением сплошной трехмерной сетки [3, 4]. Поскольку в работе [2] изучали изменения вязкостных свойств системы, образование сплошного полимера осталось вне рамок исследований. Но макрокинетическое поведение процесса отверждения ПУ после утраты текучести не менее интересно, поскольку именно здесь наиболее важны специфические явления, связанные с тепловыми эффектами реакции, которая на этой стадии протекает в основном в неизотермических условиях.

В настоящей работе для изучения макрокинетики синтеза и отверждения ПУ использовали калориметрический метод, позволяющий получить интегральную информацию о ходе всего изучаемого процесса вплоть до образования конечного продукта.

Использование общих неизотермических методов для решения обратных задач макрокинетики полимеризации возможно, но по необходимости опирается на использование весьма совершенной вычислительной техники [5, 6]. Гораздо более просто обратная задача решается, если воспользоваться измерениями $T(t)$ в адиабатических условиях синтеза, когда можно исключить из рассмотрения уравнение теплопроводности и оперировать только макрокинетическим уравнением, в котором скорость превращения β является функцией степени превращения β и температуры T ($\beta=f(T, \beta)$), но не пространственных координат, т. е. рассматривать однородную задачу. Именно этим методом мы воспользуемся в настоящей работе.

Экспериментальные данные по изменению температуры отверждающейся массы в ходе адиабатического синтеза ПУ для различных начальных температур синтеза получали с использованием адиабатического калориметра собственной конструкции. Калориметр представляет собой переносный металлический реактор, изготовленный из меди с «внешними нагревательными элементами», являющимися нагрузкой управляющего устройства, а также системы регистрации. Конструкция реактора выполнена так, что позволяет отдельно термостатировать два компонента смеси (связующее и отвердитель). После установления нужного температурного режима компоненты сливаются и перемешиваются мешалкой. Для облегчения разборки реактора после отверждения процесс ведется в стаканчике из медной фольги. Управляющее устройство следит за изменением показаний внутренних и внешних термопар и, изменения напряжение на нагревателях, добивается, чтобы разность их показаний стремилась к нулю. Это собственно и отвечает адиабатическим условиям синтеза из-за отсутствия температурного градиента.

Аналогичная методика была использована при изучении полимеризации ω -додекацетата [7], но там общие тепловыделения были значительно меньше, чем в изучаемом нами случае. Специфика проведения синтеза ПУ (большая скорость процесса, значительная величина разогрева массы) предъявляет особые требования к быстродействию управляющего устройства. Разработанный регулятор позволяет обеспечить для начальных стадий синтеза разность между температурой стенки калориметра и образцом менее 1° , а для конечных стадий процесса полностью устранять перегрев при скорости повышения температуры 60 град/мин. Рабочий диапазон калориметра $30\text{--}300^\circ$. Погрешность при регистрации температуры $\pm 1^\circ$. Объем получаемого образца $7 \times 10^5 \text{ м}^3$.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по приросту температуры отверждающейся массы в ходе адиабатического синтеза ПУ для различных начальных температур реакции. Существенно, что адиабатический саморазогрев при отверждении достигает значительной величины $\Delta T_{ad} \approx 44^\circ$, а это определяющим образом отражается на неизотермичности реального процесса отверждения. Как видно из рис. 1, в исследованном диапазоне $70\text{--}100^\circ$ при различных начальных температурах T_0 общий прирост температуры ΔT_{ad} остается практически одним и тем же, что является косвенным свидетельством неизменности химизма реакции в изучаемом диапазоне температур.

В качестве определяющего параметра, характеризующего макрокинетику отверждения ПУ, выбирается «калориметрическая» степень превращения $\beta(t)$, пропорциональная выделяющемуся теплу $q(t)$, так что

$$q(t) = Q\beta(t), \quad (1)$$

где Q — тепловой эффект отверждения, отвечающий полному превращению ($\beta \rightarrow 1$).

Для адиабатических условий в случае постоянных теплофизических характеристик имеет место следующее соотношение:

$$\frac{dq}{dt} = C\rho \frac{dT}{dt}, \quad (2)$$

которое после интегрирования примет вид

$$q = C\rho(T - T_0), \quad (3)$$

где T — температура, T_0 — начальная температура синтеза, C — теплоемкость, ρ — плотность. Принимается, что $C\rho = \text{const}$. Это приближение практически достаточно хорошо выполняется в реальных случаях, во всяком случае ошибка, вносимая из-за изменения фактора $C\rho$, укладывается в ошибку измерения температуры реакционной массы.

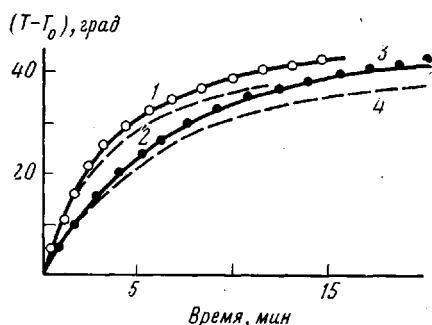


Рис. 1. Кривые разогрева — время при $T_0 = 90$ (1, 2) и 72° (3, 4). 1, 3 — расчет по уравнению автоингибирующего типа; 2, 4 — расчет по уравнению второго порядка; точки — эксперимент

Интегрируя выражение (2) во всем интервале температур от T_0 до $T_{\text{ад}}$ получим

$$c\rho \int_{T_0}^{T_{\text{ад}}} dT = \int_0^{Q_{\text{ад}}} dq \quad (4)$$

или

$$c\rho = \frac{Q_{\text{ад}}}{T_{\text{ад}} - T_0} \quad (5)$$

Подставляя выражения (5) и (1) в соотношении (3), получим

$$\beta = \frac{Q_{\text{ад}}}{Q} \cdot \frac{(T - T_0)}{(T_{\text{ад}} - T_0)} \quad (6)$$

Если предположить, что степень превращения $\beta \rightarrow 1$, что означает $Q_{\text{ад}}/Q = 1$, то соотношение (6) примет вид

$$\beta = \frac{T - T_0}{T_{\text{ад}} - T_0} \quad (7)$$

Принципиальным вопросом при описании отверждения является выбор формы макрокинетического уравнения. В работе [2] для изучаемой системы было использовано уравнение второго порядка, характерное для поликонденсации. Однако оказалось, что в действительности оно может быть применено только на отдельных стадиях процесса, так что для каждого из участков кинетической кривой следует брать «свои» константы. В работе [8] в этом случае предлагается использовать два макрокинетических уравнения, первое из которых характеризует процесс до «точки гелеобразования», а второе отражает кинетику тепловыделения на заключительных стадиях. При этом используют новый кинетический параметр, который определяется как доля вещества, перешедшего в гель. Наличие двух уравнений с различными кинетическими параметрами создает известные неудобства при решении прикладных задач и затрудняет понимание истинной картины явления. Поэтому в настоящей работе сделана попытка описать отверждение полиуретана одним макрокинетическим уравнением

$$\frac{d\beta}{dt} = k \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \varphi(\beta) \quad (8)$$

вплоть до глубоких степеней превращения. Здесь β — степень завершенности процесса тепловыделения, U — эффективная энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, k — предэкспонента, $\varphi(\beta)$ — кинетическая функция. Начальная скорость процесса (при $\beta \rightarrow 0$), очевидно, равна $k_0 = k \exp\left(-\frac{U}{RT_0}\right)$.

Если функцию $\varphi(\beta)$ записать в виде произведения двух сомножителей так, что

$$\varphi(\beta) = (1 - \beta)(1 + C_0\beta), \quad (9)$$

то в зависимости от величины и знака параметра C_0 можно получить наиболее распространенные формы кинетической функции, приведенные

Виды кинетической функции $\varphi(\beta)$ в зависимости от величины и знака параметра

C_0	$\varphi(\beta)$	Реакция
0	$(1-\beta)$	Первого порядка
-1	$(1-\beta)^2$	Второго порядка
$C_0 > 0$	$(1-\beta)(1+C_0\beta)$	С автоускорением
$ C_0 > 1; C_0 < 0$	$(1-\beta)(1- C_0 \beta)$	С автоторможением

в таблице. Учитывая сказанное, перепишем уравнение (8) в виде, удобном для анализа и определения входящих в него констант

$$\frac{1}{(1-\beta)} \frac{d\beta}{dt} \exp\left(\frac{U}{RT}\right) = k + kC_0\beta \quad (10)$$

Обозначим левую часть уравнения (10) как $f(\beta)$. В дальнейшем будем иметь в виду, что энергия активации U этого процесса была определена ранее [2] и составляет 31,5 кДж/моль. Предварительное знание энергии активации U существенно для достоверной оценки констант макрокинетического уравнения. Дело в том, что в сущности аналогичный метод обработки адиабатических кривых $T(t)$ предложен в работе [9], но значение U там определяли из условия спрямления данных в координатах, отвечающих уравнению (10). Однако как было показано [5], этот метод не дает достоверных и однозначных результатов, поскольку значения макрокинетических констант чрезвычайно чувствительны к выбору U , а условие каждого спрямления экспериментальных данных не является достаточно надежным приемом определения значений U . В то же время построение экспериментальных данных в координатах $f(\beta)-\beta$ позволяет проверить возможность описания исследуемого процесса одним из указанных типов кинетических уравнений.

На рис. 2 экспериментальные данные приведены в указанных координатах для начальных температур синтеза $T_0=71,5^\circ$ (кривая 1) и $T_0=90^\circ$ (кривая 2). При этом для получения функции $f(\beta)$ использовали численное дифференцирование исходных кривых температура — время, а степень превращения β определяли выражением (7) при условии полной завершенности процесса, т. е. $Q_{\text{ад}}/Q=1$. В результате было установлено, что до степени превращения $\beta \sim 0,7$ можно использовать уравнение (8), в котором кинетическая функция $\varphi(\beta)$ близка к уравнению второго порядка, так как $C_0 \approx -1$. Но как видно из того же рисунка, уравнение второго порядка не применимо для $\beta > 0,7$. Однако надо отметить, что даже незначительные отклонения этой величины в область отрицательных значений ($C_0 < -1$) резко отражаются на кинетической функции $\varphi(\beta)$. В этом случае кинетическая функция изменяется не только количественно, но и качественно. Действительно, при переходе значений C_0 через -1 кинетическая функция второго порядка превращается в функцию, описывающую автоторможение (таблица), а макрокинетическое уравнение (8) соответственно из уравнения второго порядка переходит в уравнение автоторможения типа. Если уравнение второго порядка предполагает изменение степени превращения β от 0 до 1, то уравнение автоторможения требует некоторой незавершенности процесса по параметру β . Это хорошо видно, если такое уравнение записать для изотермических условий

$$\frac{d\beta}{dt} = k_0(1-\beta)(1-C_0\beta) \quad (11)$$

и найти его интеграл

$$\beta = 1 + \frac{C_0 - 1}{e^{(1-C_0)k_0 t} - C_0}, \quad (12)$$

откуда при $t \rightarrow \infty$ следует, что $\beta \rightarrow \beta_\infty = 1/C_0$. На рис. 3 показан пример математического моделирования автоторможения в изотермических условиях

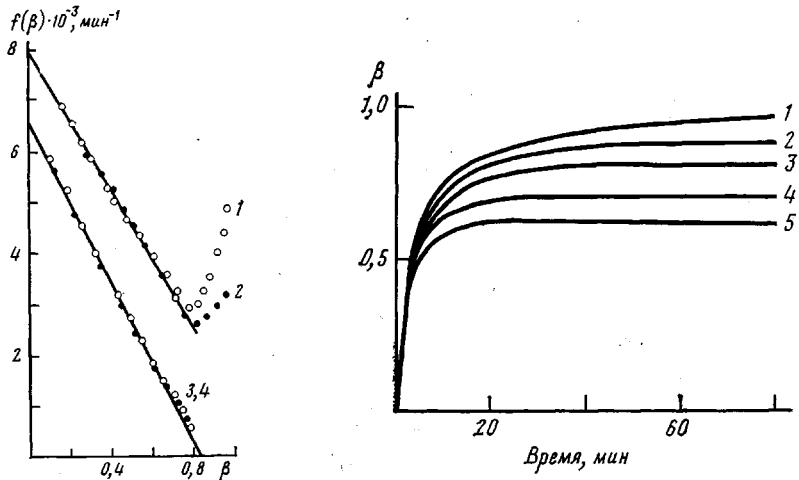


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $f(\beta) - \beta$. $\beta_{\text{ад}} = 1$ (1, 2) и 0.83 (3, 4); $T_0 = 72$ (1, 3) и 90° (2, 4).

Рис. 3. Кинетические кривые автоторможения в изотермических условиях при $T_0 = 100^\circ$. $C_0 = 1$ (1); 1.1 (2); 1.2 (3); 1.4 (4); 1.6 (5)

для ряда значений C_0 . При этом k принимали равным 0.3 мин^{-1} . Как видно из рисунка, основное влияние на скорость процесса константа автоторможения C_0 вносит на заключительных стадиях. Очевидно, в неизотермических условиях величина незавершенности процесса также может быть охарактеризована константой автоторможения C_0 . В частности, в адиабатических условиях при $\beta \rightarrow \beta_{\text{ад}}$ температура $T \rightarrow T_{\text{ад}}$ и, следовательно, комплекс $k \exp\left(-\frac{U}{RT}\right)(1-\beta) \rightarrow k \exp\left(-\frac{U}{RT_{\text{ад}}}\right)(1-\beta_{\text{ад}}) = \text{const}$. В то же время при $t \rightarrow \infty$ скорость процесса должна стремиться к нулю $\left(\frac{d\beta}{dt} \rightarrow 0\right)$.

Значит $(1-C_0\beta)|_{\beta=\beta_{\text{ад}}}=0$, откуда $\beta_{\text{ад}}=1/C_0$.

Таким образом, константа автоторможения характеризует степень незавершенности реального процесса отверждения, и, как видно из рис. 1, для данной системы ПУ во всем исследованном диапазоне температур не зависит от температуры. При исследовании более широкого интервала температур, очевидно, необходимо исследовать ее температурную зависимость, поскольку механизм формирования полиуретановой сетки меняет с увеличением температуры [10].

Следует отметить также, что в реакционных системах рассматриваемого типа, состоящих из олигомерных молекул и спивающих агентов вследствие межмолекулярных взаимодействий возникают области молекулярного упорядочения. Существующая упорядоченность расположения макромолекул в массе делает возможным негомогенное отверждение полимерных систем, как результат микро- и макрофазовых разделений в процессе роста и спивания цепей [10]. Это предполагает, что поликонденсация, особенно в массе, не является реакцией изолированных макромолекул, а существенно зависит от физических характеристик среды и уровня межмолекулярных взаимодействий. Сильные межмолекулярные взаимодействия и нарастание вязкости в интервале гелеобразования должны приводить к торможению реакции. Продолжение поликонденсации в этом интервале увеличивает долю (по массе) трехмерного «геля» в реакционной смеси вследствие превращения непрореагировавших исходных компонентов. Однако из-за прогрессирующего замедления реакции по мере дальнейшего развития гелеобразования в конечном продукте всегда остается некоторое количество низкомолекулярных веществ, спо-

собных растворяться в подходящих экстрагентах [11]. Следовательно, можно предположить, что в исследуемой системе возможно неполное протекание реакции, и такой процесс может быть описан уравнением автоГингибирующего типа.

Для проверки такого предположения экспериментальные данные вновь были перестроены в указанных выше координатах, но значения β рассчитывали по выражению (6). При этом полагали $Q_{\text{ад}}/Q < 1$. Варьируя величину этого отношения, добивались спрямления экспериментальных данных в координатах $f(\beta) - \beta$. На рис. 2 (кривые 3 и 4) для примера приведен результат такой процедуры для двух начальных температур синтеза $T_0 = 71,5$ и 90° . Как видно из рисунка, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию вплоть до глубоких степеней превращения. При этом оказалось, что искомые константы имеют следующие значения: $\beta_{\text{ад}} = 0,83$; $C_0 = \frac{1}{\beta_{\text{ад}}} = 1,2$; $k = 6,6 \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$.

На рис. 1 сравнение экспериментальных кривых разогрева в адиабатических условиях и расчетных, полученных с использованием уравнений автоторможения и второго порядка для различных начальных температур. Результаты показали, что начальные стадии процесса хорошо описываются этими уравнениями. На заключительной стадии для уравнения второго порядка относительная погрешность достигает 15%, что далеко выходит за пределы погрешности эксперимента, не превышающей 3%, а для уравнения автоторможения относительная погрешность при описании всего процесса не выходит за рамки экспериментального разброса. Поэтому следует признать, что в действительности макрокинетика отверждения ПУ наилучшим образом описывается уравнением автоГингибирующего типа. Это, по-видимому, новый случай, ранее не описанный при обсуждении макрокинетики отверждения.

ЛИТЕРАТУРА

- Синтез и физико-химия полиуретанов / Под ред. Липатова Ю. С. Киев: Наук. думка, 1967, с. 268.
- Малкин А. Я., Бегишев В. П., Кулличихин С. Г., Кожина В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1948.
- Mussati F. G., Macosko C. W. Polymer Engng Sci., 1973, v. 13, № 3, p. 236.
- Kamat M. R. Polymer Engng Sci., 1974, v. 14, № 4, p. 231.
- Малкин А. Я., Фролов В. Г., Иванова А. Н., Андрианова З. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 632.
- Бегишев В. П., Килин И. А., Андрианова З. С., Малкин А. З. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 5, с. 343.
- Малкин А. Я., Кулличихин С. Г., Иванова С. Л., Корчагина М. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 165.
- Липатова Т. Э., Зубко С. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 4, с. 877.
- Wittmer P., Gerrrens H. Makromolek. Chem., 1965, B. 89, S. 27.
- Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и деформирование полимерных сеток. Киев: Наук. думка, 1974, с. 206.
- Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1974, с. 215.

Институт механики сплошных сред
Уральского научного центра АН СССР

Поступила в редакцию
26.I.1984

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

KINETICS OF CURING OF POLYURETHANE ELASTOMERS IN NONISOTHERMAL REGIME

Begishev V. P., Bolgov S. A., Lavochnik Yu. B., Malkin A. Ya.

Summary

The process of synthesis of polyurethane elastomers has been studied by adiabatic calorimetry method for curing of macrodiisocyanate by diamine. For description of kinetics of heat release the macrokinetic equation of autoinhibition type was proposed. The possibility of its application up to the high degrees of conversion was shown and its parameters were determined.