

УДК 541.64:543.544

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ РЕЦЕПТУР СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВ

© 2000 г. Ф. Ф. Сафиуллина, Л. А. Зенитова, П. А. Кирпичников

Казанский государственный технологический университет
420000 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 02.12.1999 г.
Принята в печать 12.04.2000 г.

Методом ОГХ определены оптимальные концентрационные интервалы в процессах уретанообразования на основе полиэтиленгликольадипината и 2,4-толуилендиизоцианата. Показано, что метод ОГХ позволяет подбирать рецептуры полимерных материалов на основе реакционноспособных олигомеров, значительно сократив во времени поиск составов с наилучшими физико-механическими характеристиками. Предложен новый пластификатор уретановых полимерных материалов.

Многообразие функциональных групп в молекулярной структуре ПУ создает широкие возможности для возникновения межмолекулярных связей различной химической природы и энергии. Для определения различных видов межмолекулярного взаимодействия находит применение метод ОГХ, где объектом исследования является неподвижная фаза. Поскольку в ОГХ используют непосредственное взаимодействие стандартных сорбатов с исследуемой фазой (сорбентом) и установление определенных связей между характеристиками этих сорбатов со свойствами полимерной фазы, метод можно использовать для исследования олигомерных смесей.

Для количественной оценки межмолекулярных взаимодействий нами использован, предложенный Vigderaus [1], метод расчета хроматографических факторов полярности, значения которых позволяют судить о реакционной способности макромолекул олигомеров и их смеси. Тем самым создается возможность прогнозировать поведение молекул компонентов в реакционных смесях при формировании полимерного материала [2].

Для увеличения эластичности и улучшения ряда физико-механических свойств применяют пластификаторы.

В качестве пластификатора уретановых полимеров в настоящей работе использован продукт ЭДОС (ТУ 249-00313004749-93), который представляет собой смесь производных 1,3-диоксана,

и его получают путем вакуумной разгонки высококипящего побочного продукта производства изопрена с удалением 40–50% легколетучей фракции. Химический состав пластификатора ЭДОС приведен в таблице. Наличие в его составе достаточно-го количества простых эфирных связей в сочетании с этиленовыми и метиленовыми фрагментами позволяет предположить, что этот продукт может являться добавкой, придающей полимерам морозостойкость.

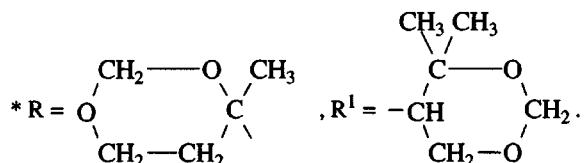
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили уретановые эластомеры, полученные на основе полиэтиленгликольадипината (ПЭА) с $M \approx 2000$ и 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) при содержании 1–2 моля ТДИ на 1 моль ПЭА и фенольное основание Манниха, применяемое в качестве катализатора. Пластификатором служил названный выше ЭДОС.

Определение относительного вклада различных видов межмолекулярного взаимодействия в общую картину сорбции проводили в хроматографе "Хром-4" с детектор-катарометром в интервале 353–413 К. Расход газа-носителя (гелий) $10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. Колонку $0.3 \times 0.03 \text{ м}$ заполняли сорбентом, содержащим 15% исследуемого образца от массы твердого носителя Хроматона N-AW-HMDS, фракция 0.20–0.25 мм. Для нанесения компонентов использовали их растворы в бензоле. В качестве сорбатов применяли стандартные сорбаты Рорш-

Состав пластификатора ЭДОС

ЭДОС	Формула*	Содержание, мас. %
4-Метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксан	R-CH ₂ -CH ₂ -OH	1-3
1-(4-Метил-1,3-диоксанил-4)-9-(4,4-диметил-1,3-диоксанил-5)-3,5,7-триоксанонан	R-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ -O-CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ R ¹	10-15
1,6-Бис-(4-метил-1,3-диоксан-4-ил)-3,5-диоксогексан	R-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ OCH ₂ -R	6-16
1-(4-Метил-1,3-диоксан-4-ил)-7-(4,4-диметил-1,3-диоксанил-5)-3,5-диоксагептан	R-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ OCH ₂ CH ₂ -R ¹	40-60
1,9-Бис-(4-метил-1,3-диоксан-4-ил)-3,5,7-триоксанонан	R-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ OCH ₂ OCH ₂ CH ₂ R	2-10



найдера [3]: этанол, бензол, метилэтилкетон, нитрометан, пиридин, октан, нонан, декан, характеризующие соответственно образование водородного, π -донорного, ориентационного, акцепторного и донорного взаимодействия. Октан, нонан, декан применяли для построения градиуровочной прямой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Целью работы явилось установление с помощью метода ОГХ оптимального соотношения компонентов в системе, способствующих получению морозостойких полиуретановых материалов типа СКУ-ОМ.

На первом этапе работы методом ОГХ нами было установлено (рис. 1а), что при соотношении 1.2 моль 2,4-ТДИ на 1 моль ПЭА начинается сильное взаимодействие между реакционными центрами ПЭА и ТДИ, что приводит к значительному возрастанию всех значений хроматографических факторов полярности. По всей видимости, при данном соотношении молекулы исходных веществ располагаются относительно друг друга таким образом, что практически все реакционные центры доступны для химического взаимодействия. Инициирование процесса в этих концентрационных соотношениях должно привести к более полному протеканию реакции полиуретанообразования. В качестве катализатора тримеризации применяли фенольное основание Маннника (ФОМ-3) в концентрационном интервале 0.0178–0.0890 моля к двухкомпонентной смеси ПЭА и ТДИ. Действительно, при введении ФОМ-3 в систему ПЭА : ТДИ значения всех хроматографических факторов полярности уменьшаются, причем минимум достигается при содержании 0.0178 моля катализатора в смеси (рис. 1б).

Следующим этапом работы стало определение содержания пластификатора, при котором соотношение физико-механических характеристи-

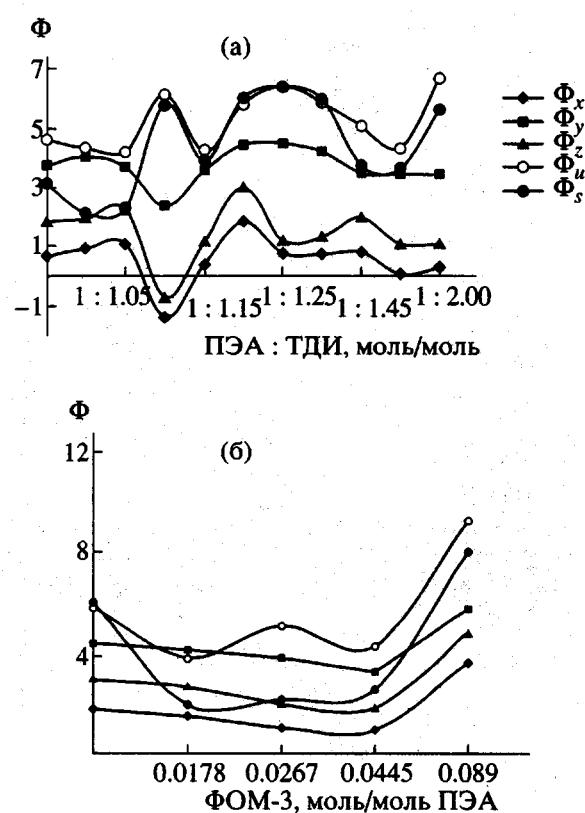


Рис. 1. Зависимость хроматографических факторов полярности Φ для системы ПЭА : ТДИ от содержания в смеси ТДИ (а) и для системы ПЭА : ТДИ : ФОМ-3 от содержания ФОМ-3 (б). $T = 363.3$ К. Φ_x – по бензолу, Φ_y – по этанолу, Φ_z – по метилэтилкетону, Φ_u – по нитрометану, Φ_s – по пиридину.

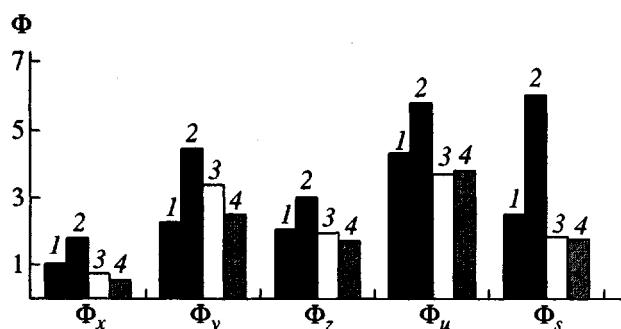


Рис. 2. Хроматографические факторы полярности. ЭДОС (1), ПЭА : ТДИ (2), ПЭА : ТДИ : ЭДОС (3) и ПЭА : ТДИ : ФОМ : ЭДОС (4). Обозначения факторов, как на рис. 1.

тику должно быть наилучшим. Из рис. 1 видно, что смесь ПЭА : ТДИ при соотношении 1 : 1.2 наиболее склонна к образованию донорного взаимодействия, а значит, молекула пластификатора должна проявлять акцепторные свойства.

Как видно из данных таблицы, молекулы веществ, составляющих ЭДОС, обладают как донорными свойствами за счет присутствия простого эфирного кислорода, так и акцепторными благодаря большому содержанию групп CH_2 . Однако акцепторные свойства ЭДОС превалируют над донорными ($\Phi_u = 4.3$ по сравнению с $\Phi_s = 2.5$) (рис. 2).

В трехкомпонентной системе ПЭА : ТДИ : ЭДОС наблюдается резкое уменьшение всех значений хроматографических факторов полярности, что свидетельствует о взаимодействии, причем при содержании ЭДОС 1% от массы смеси значения всех факторов полярности принимают минимальное значение. При этом соотношении компонентов возможно наиболее полное протекание химической реакции и достижение максимальных физико-механических характеристик. Аналогичный характер изменения хроматографических факторов полярности наблюдается и в четырехкомпонентной системе ПЭА : ТДИ : ФОМ : ЭДОС (рис. 2).

Таким образом, можно прогнозировать оптимальные физико-механические показатели при синтезе морозостойкого литьевого полиуретана типа СКУ-ОМ путем подбора исходных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vigdergauz M.S., Bankovskaya T.R. // Chromatographia. 1976. V. 9. P. 548.
2. Бабенко Е.В., Зенитова Л.А., Сафиуллина Ф.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 6. С. 105.
3. Rohrschneider L.Z. // Anal. Chem. 1959. В. 170. № 1. S. 256.

Application of Inverse Gas Chromatography to Optimize Compositions of Poly(urethane) Synthesis

F. F. Safiullina, L. A. Zenitova, and **P. A. Kirpichnikov**

Kazan State Technological University,
ul. Karla Marks 68, Kazan, 420000 Tatarstan, Russia

Abstract—Inverse gas chromatography was used to determine the optimal concentration ranges for the processes of urethane formation based on poly(ethylene glycol adipate) and 2,4-toluylene diisocyanate. It was shown that the employed technique offers a means of selecting the compositions of polymeric materials based on reactive oligomers and, thus, allows one to markedly shorten the time necessary for searching compositions with the best mechanical properties. A new plasticizer of urethane polymeric materials was suggested.