

УДК 541.64.543.954

СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ α,ω -ГИДРОКСИОЛИГОБУТАДИЕНОВ И 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА¹

© 2000 г. Э. Р. Бадамшина, Е. В. Стобун, В. П. Лодыгина,
В. А. Григорьева, А. И. Кузаваев, **С. М. Батурина**

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 02.06.99 г.
Принята в печать 31.08.99 г.

Исследовано влияние РТФ и ММР исходных α,ω -гидроксиолигобутадиенов на молекулярные параметры линейных полиуретанов, полученных в условиях неравновесной поликонденсации этих олигомеров с 2,4-толуилендиизоцианатом. Показано, что по изменению полидисперсности и ММ линейных полиуретанов можно сделать вывод о конкурирующих реакциях, протекающих в системе – аллофатообразовании, макроциклизации, реакции прекращения роста линейной макромолекулы в присутствии монофункциональных молекул. Проведено сопоставление экспериментальных и расчетных характеристик линейных полиуретанов, полученных с учетом РТФ исходного олигомера. Проанализировано влияние условий синтеза, в том числе соотношения функциональных групп, температуры, добавок металлоорганических катализаторов на ММР результирующих полиуретанов.

Получение линейных полиуретанов (ПУ) с воспроизводимым комплексом свойств должно быть основано на структурно-кинетических исследованиях, а также на учете взаимосвязи молекулярных характеристик исходных олигомеров и результирующих полимеров. Такого рода исследованиям посвящен ряд работ [1, 2], однако в них отсутствует комплексный анализ всех факторов, определяющих рост и обрыв полимерной цепи при уретанообразовании, представляющем собой процесс неравновесной поликонденсации. Между тем, подход, включающий экспериментальные и теоретические исследования связи между параметрами ММР, РТФ исходных олигомеров и конечных продуктов и анализ молекулярно-массовых параметров результирующих ПУ может дать полезные сведения о реакциях, сопутствующих синтезу этих полимеров.

Цель настоящей работы – установление взаимосвязи между молекулярными параметрами исходных олигомеров и линейных ПУ и исследование конкурирующих реакций, протекающих в данной системе. Изучение реакции синтеза линей-

ных полимеров, как и выполненные ранее исследования по получению макродиизоцианатов [3], является этапом развития представлений о поликонденсационных процессах, протекающих в сшитых системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Линейные ПУ синтезировали взаимодействием 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) и олигобутадиенолов (ОБД) различных ММ $(2\text{--}11) \times 10^3$ одно- и двустадийным способом. При одностадийном способе синтеза реакция протекала при смешении реагентов, взятых в стехиометрическом соотношении. Двустадийный способ синтеза заключался в получении на первой стадии (при двукратном избытке диизоцианата) макродиизоцианата (МДЦ), который на второй стадии при эквимольном соотношении взаимодействовал с ОБД.

Линейные ПУ и МДЦ синтезировали в скоростном (1400 об/мин) термостатируемом микромесителе в вакууме или токе аргона без растворителя.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 358).

Таблица 1. Влияние остатков инициатора в ОБД на молекулярно-массовые параметры ПУ ($[NCO] : [OH] = 1$)

$M_n \times 10^{-3}$, ОБД	T, K	$[Li^+] \times 10^4$, г-экв/л	Время, сут	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
6.2	333	50.0	45	40.5	1.85
			60	45.1	2.61
			160	46.6	3.75
6.8	313	2.5	60	31.5	1.58
			240	31.3	1.72

ОБД различной ММ получали анионной полимеризацией на дилитиевом инициаторе [4]. Известно, что наличие в реакционной системе щелочных металлов провоцирует образование разветвленных структур в процессе уретанообразования с участием ОБД [5]. Как показали наши исследования, присутствие следов инициатора оказывает влияние не только на кинетические параметры основной (уретанообразование) и побочной (аллофанатообразование) реакций, но и на молекулярно-массовые характеристики полимеров. Для определения предельно допустимого содержания $[Li^+]$ в исходных ОБД была изучена зависимость кинетики реакций уретано- и аллофанатообразования и молекулярно-массовых характеристик линейных ПУ от его концентрации. Методика изучения кинетики реакции аллофанатообразования описана в работе [6]. Содержание остатков $[Li^+]$ в ОБД определяли по методу [7]. Полученные результаты показали, что увеличение концентрации Li^+ в олигомере снижает разницу в наблюдаемых константах скорости уретанообразования ($k_{\text{набл. ур.}}$) и аллофанатообразования ($k_{\text{набл. алл.}}$). Соответствующие данные представлены ниже.

$[Li^+] \times 10^4$ г-экв/л	2.0	10.0	50.0
$k_{\text{набл. ур.}}/k_{\text{набл. алл.}}$	1500	600	100

Образование аллофанатных узлов разветвления при высокой концентрации $[Li^+]$ в системе приводит также к изменению молекулярных характеристик результирующего ПУ (табл. 1). Следовательно, для получения линейных ПУ с воспроизводимыми параметрами содержание остатков инициатора в исходных олигомерах не должно превышать 2×10^{-4} г-экв/л. Для удаления следов инициатора образцы олигомеров переосаждали этиловым спиртом из разбавленных бензольных рас-

творов, сушили при 353 К/2.66 Па. Содержание влаги в ОБД не превышало 0.02 мас. %.

Молекулярные параметры исходных олигомеров приведены в табл. 2. Поскольку величина среднечисленной функциональности f_n может маскировать одновременное присутствие наряду с би-, моно- и трифункциональных молекул, был введен параметр ρ_1 , представляющий собой мольную долю гидроксильных групп монофункциональных молекул и рассчитываемый по данным РГФ.

ТДИ перегоняли под вакуумом при 323–328 К/12 Па и хранили в запаянных стеклянных ампулах.

Молекулярные параметры исходных ОБД, МДЦ и линейных ПУ определяли методом ГПХ на хроматографе фирмы "Waters" так же, как и в работе [3]. Следует подчеркнуть, что ММ результирующих ПУ измеряли на глубоких стадиях реакции при степени превращения $\eta > 0.999$, рассчитанной по кинетическим данным.

Параметры РГФ исходных ОБД определяли методом адсорбционной хроматографии в критических условиях [8].

Кинетику реакции уретанообразования изучали методами калориметрии и ИК-спектроскопии [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из теории линейной поликонденсации, достижение предельной ММ результирующего полимера ограничивается рядом факторов, а именно: неэквивалентностью функциональных групп, в том числе обусловленной неточностью определения их концентрации, возрастающей с увеличением ММ олигомера; РГФ исходного олигомера; протеканием побочных реакций, зависящих от ус-

Таблица 2. Молекулярно-массовые параметры исходных ОБД

Олигомер	[ОН], мас. %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Мольная доля молекул различной функциональности				f_n^*	ρ_i^{**}
				бес-	моно-	би-	три-		
ОБД-I	0.62	5.2	1.12	0.040	0.120	0.840	—	1.80	0.067
ОБД-II	0.41	6.1	1.19	0.017	0.278	0.704	—	1.69	0.165
ОБД-III	0.52	6.4	1.19	0.004	0.110	0.886	—	1.88	0.058
ОБД-IV	0.46	6.4	1.31	0.015	0.324	0.516	0.142	1.79	—
ОБД-V	0.44	6.8	1.09	0.028	0.406	0.500	0.065	1.60	—
ОБД-VI	0.41	8.3	1.06	—	—	—	—	1.99	—
ОБД-VII	0.00	3.0	1.11	1.000	—	—	—	—	—
ОБД-VIII	0.90	3.3	1.06	—	—	—	—	—	0.145
ОБД-IX	1.31	2.3	1.05	—	—	—	—	1.70	—

* Среднечисленная функциональность определялась по формуле $f_n = M_n/M_3$, где M_3 – эквивалентная ММ.

** Мольная доля гидроксильных групп, принадлежащих монофункциональным молекулам.

Таблица 3. Расчетные значения молекулярно-массовых параметров линейных ПУ в зависимости от содержания монофункциональных молекул в исходном олигомере (ОБД-I, [NCO] : [ОН] = 1.07)

Монофункциональные молекулы, мас. %	[ОН], мас. %	f_n	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Степень полимеризации P_n
0.050	0.654	1.9995	71.7	138.7	1.934	13.8
5.256	0.637	1.9474	54.3	103.3	1.901	10.4
10.466	0.620	1.8954	43.7	81.1	1.855	8.4
20.00	0.589	1.8000	32.2	56.6	1.800	6.2

ловий синтеза полимеров (температуры, наличия катализатора и др.).

ПУ, полученные поликонденсацией олигодиендиолов и дизоцианатов, характеризуются различными ММР (уни-, би- и полимодальным) и индексом полидисперсности [9].

Олигомеры, синтезированные анионной полимеризацией, как следует из табл. 2, имеют узкое ММР с индексом полидисперсности M_w/M_n , близким к единице. В своем составе они содержат наряду с бифункциональными, бесфункциональными, моно- и трифункциональными молекулами, т.е. обладают полидисперсностью по функциональности.

Поскольку содержание бесфункциональных и трифункциональных молекул невелико, изучаемые олигомеры являются удобными объектами для выяснения влияния содержания монофункциональных молекул на молекулярные характеристики результирующих ПУ.

Рост полимерной цепи ограничивается в присутствии монофункциональных молекул за счет блокирования концевых функциональных групп растущих цепей. Зависимость молекулярных параметров линейных ПУ от содержания монофункциональных молекул изучалась экспериментальным и расчетным методами. Из данных, приведенных в табл. 3, видно, как меняются расчетные значения среднечисленной, средневесовой ММ и

полидисперсности ПУ при изменении содержания монофункциональных молекул в исходном олигомере. Расчет выполняли решением прямой кинетической задачи, включающей систему дифференциальных уравнений, описывающих изменения концентраций фрагментов молекул и первых и вторых моментов ММР полимерных молекул [3]. Показано, что увеличение содержания монофункциональных молекул приводит к монотонному снижению P_n и полидисперсности результирующих ПУ.

Молекулярно-массовые характеристики линейных ПУ, синтезированных на основе ОБД различной ММ, приведены в табл. 4. Как следует из таблицы, в случае олигомеров, содержанием в которых бесфункциональных и трифункциональных молекул можно пренебречь, увеличение параметра ρ_1 от 0.067 до 0.2 вызывает уменьшение как среднечисленной ММ, так и полидисперсности, что коррелирует с расчетными данными.

В реальных полимерных системах имеет место некоторое отклонение от стехиометрического соотношения функциональных групп, причем избыток одного из реагентов может играть такую же роль, как и присутствие монофункциональных молекул. Поэтому расчетным путем было проанализировано влияние параметра ρ_1 на молекулярные характеристики линейных ПУ с одновременным учетом соотношения функциональных групп и варьированием значений ММ моно- и бифункциональных молекул исходного олигомера, т.е. в условиях, адекватных экспериментальным [10]. При этом были приняты следующие допущения: гомогенность реакционной системы, равная реакционная способность гидроксильных групп, принадлежащих макромолекулам разной длины, и равная реакционная способность изоцианатных групп ТДИ в *ортто*- и *пара*-положениях. В качестве объекта для расчета был выбран гипотетический олигомер с $M_n = 5 \times 10^3$ и $M_w/M_n = 1.1$, причем рассматривались случаи как равенства ММ моно- и бифункциональных молекул, так и превышения в 1.7 раза значений ММ монофункциональных молекул по сравнению с бифункциональными молекулами.

Следует отметить, что такой модельный олигомер сопоставим по своим молекулярным характеристикам с реальными олигомерами, используемыми для синтеза ПУ (табл. 2). Протекание побочных реакций при расчете не учитывали. Рисунки 1 и 2 иллюстрируют изменение расчетных молекулярных характеристик результирующего полимера, полученных при варьировании значений ММ и соотношений функциональных

Таблица 4. Экспериментальные значения молекулярно-массовых параметров линейных полиуретанов в зависимости от содержания монофункциональных молекул в исходном ОБД ($[NCO] : [OH] = 1.0$, $T = 313$ К)

Олиго-мер	[OH], мас. %	ρ_1	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	P_n
ОБД-I	0.62	0.067	50.8	1.86	9.5
ОБД-II	0.41	0.165	47.6	2.04	7.5
ОБД-III	0.52	0.058	86.4	2.81	14.0
ОБД-IV	0.46	-	42.2*	1.78	6.0
ОБД-V	0.44	-	34.2*	1.67	5.0

* Линейные ПУ на основе ОБД-IV и ОБД-V получены в присутствии катализатора ацетилацетоната железа, $c_{\text{кат}} = 2.9 \times 10^{-5}$ и 4.9×10^{-5} моль/л соответственно.

групп, от мольной доли монофункциональных молекул. Как следует из рис. 1, максимальные значения ММ полимеров достигаются при соблюдении эквимольности функциональных групп и малых значениях ρ_1 (кривые 1, 2). Отклонение от эквимольности в ту или иную сторону приводит к существенному снижению ММ даже при малых значениях ρ_1 и к дальнейшему монотонному ее уменьшению симбатно с возрастанием доли мо-

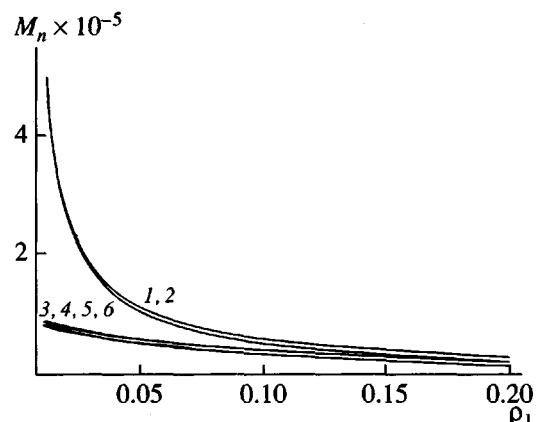


Рис. 1. Расчетные зависимости величины M_n от параметра ρ_1 при различном соотношении функциональных групп α и разных значениях ММ моно- и бифункциональных молекул: 1, 3, 4 – M_n монофункциональных молекул равна M_n бифункциональных молекул и составляет 5×10^3 ; 2, 5, 6 – M_n монофункциональных молекул составляет $1.7 M_n$ бифункциональных молекул. $\alpha = 1$ (1, 2), 1.05 (3, 5) и 0.95 (4, 6).

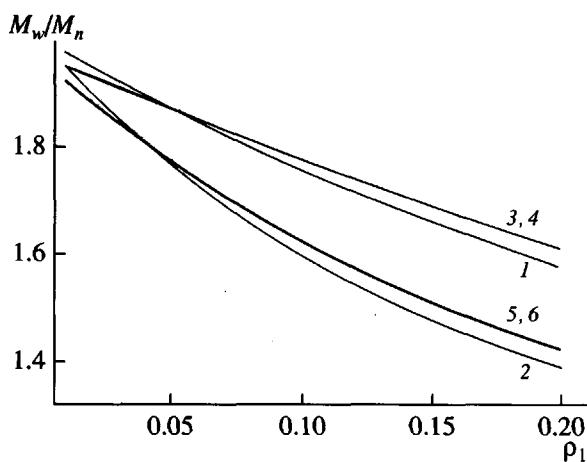


Рис. 2. Расчетные зависимости полидисперсности линейных ПУ от параметра ρ_1 : 1, 3, 4 – M_n монофункциональных молекул равна M_n бифункциональных молекул и составляет 5×10^3 ; 2, 5, 6 – M_n монофункциональных молекул составляет $1.7 M_n$ бифункциональных молекул. $\alpha = 1$ (1, 2), 1.05 (3, 5) и 0.95 (4, 6).

нофункциональных молекул (кривые 3–6). Отсюда следует, что в отсутствие побочных реакций рост цепи в условиях стехиометрии определяется содержанием монофункциональных молекул.

Различие в величине ММ моно- и бифункциональных молекул в обоих случаях практически не сказывается на значении предельных ММ полимера. Это приводит как к минимальным отличиям в ходе кривых 1 и 2, так и к практически полному совмещению кривых 3–6. Расчетные значения полидисперсности результирующих полимеров (рис. 2) также уменьшаются при увеличении ρ_1 , но в этом случае ход зависимости определяется отношением ММ молекул с разной функциональностью. Верхний более пологий веер кривых (1, 3, 4) иллюстрирует изменение полидисперсности при равенстве ММ моно- и бифункциональных молекул, нижний (кривые 2, 5, 6) относится к случаю неравенства ММ этих компонентов смеси. Видно, что для обоих рассматриваемых случаев при эквимольном соотношении функциональных групп наблюдается большее снижение полидисперсности. Отклонение от условий эквимольности в ту или иную сторону приводит к практически полному совмещению кривых 3, 4 и 5, 6. Можно сделать вывод, что при отсутствии побочных реакций полидисперсность линейных ПУ меняется от

$M_w/M_n \approx 2$ (в случае малых ρ_1) до $M_w/M_n = 1.7–1.4$ для больших ρ_1 , оставаясь во всем диапазоне ρ_1 величиной, меньшей двум. Полученное сужение распределения, как это следует из сопоставления рис. 1 и 2, происходит в основном за счет уменьшения M_w ($\rho_1 > 0.05$).

Молекулярная масса ПУ, синтезируемого в условиях неравновесной поликонденсации, определяется соотношением функциональных групп [NCO] : [OH] = α . На рис. 3а приведены расчетная и экспериментальные зависимости ММ от α линейных ПУ, полученных одно- и двустадийным способами. Известно, что избыток одного из реагентов вызывает понижение ММ полимера пропорционально величине этого избытка [11]. Действительно, расчетная кривая 1 имеет симметричный характер, что выражается в сопоставимых значениях ММ при равных избытках любого из реагентов, максимальное же значение ММ достигается при эквимольном их соотношении. При отклонении от эквимольности в сторону уменьшения α (недостаток изоцианатных групп) характер изменения расчетной и экспериментальных зависимостей ММ линейных ПУ в качественном отношении совпадает независимо от способа синтеза (левая ветвь кривых 2 и 3). При эквимольном соотношении функциональных групп величины ММ полимеров, полученных в условиях одно- и двустадийного синтеза, почти одинаковы. Снижение ММ реального ПУ по сравнению с расчетной величиной связано, по-видимому, с протеканием реакций циклизации, сопутствующих синтезу ПУ. В условиях избытка изоцианата $\alpha > 1$ экспериментально полученные значения ММ линейных ПУ, синтезированных как одно-, так и двустадийными способами (правые ветви кривых 2 и 3) сильно отличаются от расчетных значений. Такое увеличение ММ обусловлено протеканием реакции аллофанообразования, приводящей к появлению в системе разветвленных структур.

Из рис. 3а видно, что даже небольшой избыток изоцианатных групп приводит к существенному увеличению значений ММ результирующих ПУ. Это связано, по-видимому, с образованием разветвленных структур на глубоких стадиях завершенности реакции уретанообразования, когда ММ линейных макромолекул достигает значительной величины. Поскольку и структура олигомерной системы, и кинетические параметры реакции уретанообразования определяются стадийностью процесса [12], можно было предположить, что ею же определяются и ММ результирующих ПУ. Однако, как видно из рис. 3а, стадийность сказыва-

ется на величине ММ только в условиях избытка изоцианатных групп. Следовательно, проведение реакции уретанообразования в две стадии в данных условиях в большей степени способствует протеканию реакции аллофанатообразования.

Рисунок 3б иллюстрирует изменение полидисперсности в зависимости от соотношения функциональных групп. Если не учитывать протекание побочных реакций (кривая 1, полученная расчетным путем), полидисперсность ПУ практически постоянна во всем диапазоне соотношений функциональных групп и не превышает величины $M_w/M_n = 1.8$. В реальных полимерных системах S-образный характер зависимости полидисперсности от α свидетельствует о наличии побочных реакций, приводящих к уширению ММР, что подтверждает протекание в системе процессов структурирования. Таким образом, способ синтеза линейных ПУ (одно- или двустадийный) не оказывается на протекании побочных реакций при стехиометрическом соотношении функциональных групп.

Молекулярные характеристики линейных ПУ (табл. 5) практически не меняются в интервале 313–333 К, дальнейшее ее повышение приводит к возрастанию полидисперсности образцов за счет увеличения M_w . Это связано с протеканием побочных реакций структурирования в системе, в частности, образования аллофанатных узлов разветвления. Особенно отчетливо заметен вклад побочных реакций при повышенных температурах (>333 К) при синтезе макродизоцианата при начальном двойном избытке изоцианата. Для таких образцов, как и для линейных ПУ, отмечено уширение функции ММР и в ряде случаев, переход ее из унимодальной в би- или полимодальную [3].

Поскольку регулирование одновременно протекающих реакций уретано- и аллофанатообразования возможно за счет применения селективных катализаторов, было исследовано влияние добавок некоторых металлоорганических катализаторов на молекулярные параметры линейных ПУ. Кроме реакции аллофанатообразования на глубоких стадиях процесса при малых концентрациях изоцианата значительную роль могут играть реакции мочевинообразования (взаимодействие изоцианата со следами влаги). Применение селективных катализаторов позволяет заметно ускорить образование уретана, что приводит к получению более высоких значений ММ при практически равной полидисперсности линейных ПУ (табл. 6).

Изменение параметров ММР с конверсией, полученное расчетным и экспериментальным путями, иллюстрируют данные табл. 7. Удовлетвори-

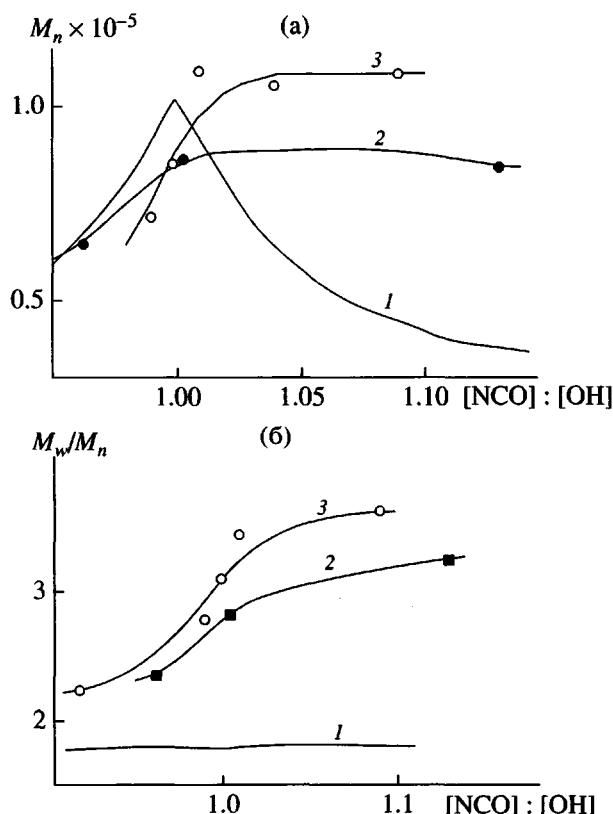


Рис. 3. Зависимости значений M_n линейного ПУ (а) и индекса полидисперсности ПУ (б) от соотношения $[NCO] : [OH] = \alpha$: 1 – расчетная кривая; 2, 3 – экспериментальные кривые в условиях одно- и двустадийного способов синтеза соответственно.

тельное совпадение расчетных величин M_n с экспериментальными и расхождение в значениях полидисперсности свидетельствует о том, что образование разветвленных структур происходит на глубоких стадиях реакции ($\eta > 0.999$), что подтверждают сделанные выше предположения.

Известно, что в реакциях уретанообразования, как и при обычной поликонденсации, параллельно с основным процессом протекает конкурирующая

Таблица 5. Молекулярно-массовые параметры линейных ПУ, синтезированных на основе ОБД-І при разной температуре

T, K	$c_{OH}, g\text{-экв/l}$	$c_{NCO}, g\text{-экв/l}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
313	0.336	0.340	51.2	96.4	1.88
333	0.335	0.336	50.8	97.5	1.92
353	0.336	0.337	52.0	116.7	2.24

Таблица 6. Молекулярно-массовые параметры линейных ПУ, синтезированных в присутствии катализаторов ($T = 313$ К)

Катализатор	Олигомер	[NCO] : [ОН]	$c_{\text{кат}} \times 10^5$, моль/л	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ДБДЛО*	ОБД-IX	0.99	7.14	14.2	3.32
ДБДЛО	ОБД-IX	0.99	15.6	13.5	3.30
ДБДЛО	ОБД-I	0.99	3.58	79.6	1.86
ДБДЛО	ОБД-I	0.99	9.83	72.5	2.16
FeAc ₃ **	ОБД-IV	0.99	2.80	38.6	1.66
FeAc ₃	ОБД-IV	1.00	—	36.0	1.66
FeAc ₃	ОБД-III	0.99	—	25.0	1.84
FeAc ₃	ОБД-III	1.01	6.50	27.1	1.93

* Дибутилдилауринат олова.

** Триацетилацетонат железа.

Таблица 7. Расчетные и экспериментальные значения молекулярно-массовых параметров линейных ПУ при различных степенях завершенности реакции (ОБД-VIII, [NCO] : [ОН] = 1.01, $T = 233$ К, $c_{\text{кат}} = 4.2 \times 10^{-5}$ моль/л)

Время, ч	η^*	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	P_n	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	P_n
		расчетные значения			экспериментальные значения		
0.33	0.88	10.2	1.63	3.1	12.4	1.52	3.7
0.80	0.95	15.4	1.68	4.7	16.6	1.78	5.0
1.42	0.96	16.9	1.69	5.1	17.6	1.83	5.3
24.00	0.99	23.6	1.67	7.2	19.7	1.89	5.9
360.00	≈ 1	24.2	1.67	7.3	21.2	2.31	6.4

* Степень завершенности реакции по гидроксильным группам.

реакция циклообразования. Концентрация циклических молекул растет вследствие разбавления системы, повышения температуры синтеза и возрастания глубины завершенности процесса [9]. Протекание реакции макроциклизации во многом определяется химической природой исходного реагента, что следует из сопоставления молекулярных характеристик линейных ПУ, полученных на основе простых полиэфиров – полиоксипропиленгликолей (ПОПГ) и ОБД. Так, в случае ПОПГ на хроматограмме образцов ПУ можно выделить пики, отвечающие линейным и циклическим макромолекулам [13].

Если же в качестве исходного олигомера выбран ОБД, о протекании процесса макроциклизации можно судить только опосредованно, по сопоставлению, как было указано выше, экспериментально полученных и расчетных значений параметров ММР. Ограничение роста цепи макромолекул вследствие протекания реакций макроциклизации было промоделировано разбавлением исходного олигомера бесфункциональным олигодиеном как при постоянной концентрации, так и при различном содержании последнего (табл. 8). Как видно из сравнения первых двух столбцов этой таблицы, добавление бесфункционального олигомера уменьшает значения пре-

Таблица 8. Молекулярно-массовые параметры линейных ПУ, полученных на основе ОБД-III в массе и в присутствии бесфункционального олигомера ОБД-VIII ($T = 313$ К)

α^*	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	α^*	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	α^*	c , мас. %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
в массе			58 мас. % ОБД-VIII				при разных концентрациях ОБД-VIII		
0.96	64.9	2.35	0.95	49.6	1.99	1.01	26.3	77.5	2.76
1.00	86.4	2.81	1.02	70.3	2.50	1.02	58.3	70.3	2.50
1.13	83.9	3.22	1.18	83.4	2.89	1.01	73.6	55.1	2.15

* Соотношение функциональных групп [NCO] : [OH].

дельной ММ и полидисперсности линейных ПУ, что свидетельствует об образовании макроциклов в системе при соотношении функциональных групп, равном и меньшем единицы. Сопоставимый избыток изоцианатных групп при синтезе ПУ приводит к практически одинаковым значениям ММ и индексов полидисперсности как в отсутствие, так и в присутствии бесфункционального олигомера. Очевидно, что реакция структурирования в этих условиях превалирует над процессами макроциклизации.

На рис. 4 приведена расчетная зависимость мольной доли циклических макромолекул (I/X) результирующего ПУ от содержания бесфункционального олигомера при различном соотношении функциональных групп. Для оценки величины I/X был использован подход, предложенный в работе [14]. Он заключается в определении количества образовавшихся полимерных молекул в единице веса X по экспериментально измеренным ММ. Число линейных макромолекул в единице веса, которое должно было бы образоваться при отсутствии реакции циклизации, рассчитывали по формулам, приведенным в работе [10], разность этих величин обозначается символом I . Видно, что разбавление, как и следовало ожидать, увеличивает содержание циклических молекул в системе. Следовательно, наряду с присутствием монофункциональных молекул, процесс образования макроциклов ограничивает рост линейных макромолекул ПУ.

В случае использования ОБД при синтезе линейных ПУ, как уже упоминалось ранее, не представляется возможным ни выделение из последних макроциклов с последующим определением их состава и массы, ни применение метода графического разделения хроматограмм на составляющие пики для идентификации циклов. Для корректного описания процессов, протекающих в реальных полимерных системах, нами был модифицирован

расчет, описанный в работе [14], где было принято допущение о полной бифункциональности исследуемых полимеров. Модификация заключалась в одновременном учете содержания монофункциональных молекул, степени завершенности реакции и соотношения функциональных групп, что находит отражение в формуле

$$n = \rho_1 + \eta(1 - \eta) + (1 - \eta\alpha),$$

где ρ_1 – мольная доля монофункциональных молекул; η – степень завершенности реакции по функциональным группам, взятым в недостатке; α – соотношение функциональных групп [NCO] : [OH].

Расчетная зависимость мольной доли циклических молекул, содержащихся в ПУ, синтезированных на основе реальных ОБД, от параметра n приведена на рис. 5. Экстраполяцией этой зависи-

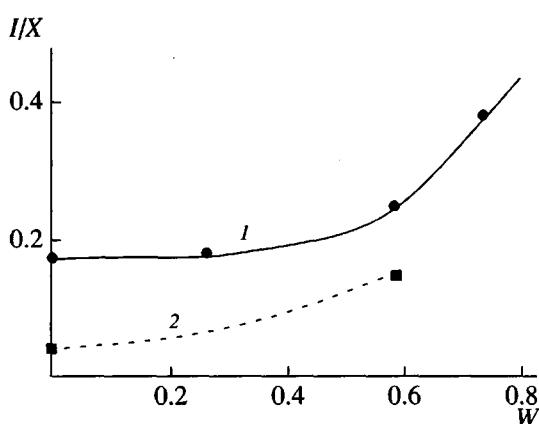


Рис. 4. Зависимость мольной доли циклических молекул линейных ПУ от содержания бесфункционального олигомера, выраженного в массовых долях при различном соотношении функциональных групп: $\alpha = 1.01$ (1) и 0.96 (2).

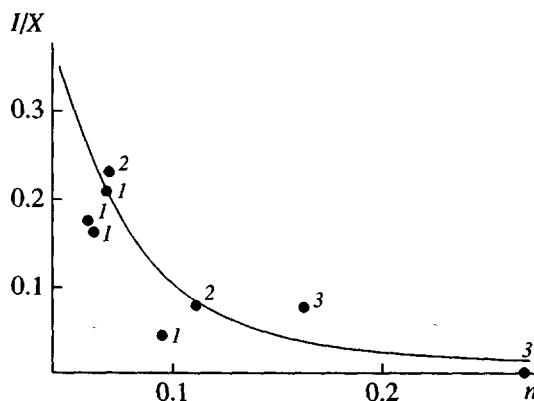


Рис. 5. Зависимость от параметра n мольной доли циклических молекул линейных ПУ, полученных на основе ОБД-III (1), ОБД-I (2) и ОБД-II (3).

ности к значениям $n \rightarrow 0$ можно получить предельное значение содержания циклов в системе. Такое значение характерно для полимера, состоящего в основном из макромолекул циклической структуры. По мере возрастания n , как следует из рисунка, доля циклических молекул монотонно снижается. Можно предположить, что содержание циклов в результирующих полимерах определяется, главным образом, долей монофункциональных молекул в исходных олигомерах, поскольку реальные условия синтеза предполагают высокую степень завершенности реакции и соотношение функциональных групп, близкое к эквимольному.

Суммируя изложенное, можно сделать вывод, что в исследуемой системе имеют место такие побочные реакции, как образование разветвленных структур (аллофанатообразование) и циклизация. Протекание первой из них сопровождается уширением ММР и ростом величины предельной ММ, а при протекании циклизации во втором случае уменьшается ММ и полидисперсность линейных ПУ. Как показали выполненные исследования, реакцию структурирования можно подавить путем подбора рациональных условий синтеза (соблюдение эквивалентности функциональных групп, умеренные температуры синтеза $T \leq 323$ К, добавки катализатора), процесс циклизации практически не контролируется. Частичное подавление процесса циклизации в условиях неравновесной поликонденсации при сравнимых значениях ρ_1 может происходить за счет относительно небольших избытков только гидроксилсодержащего компонента. Естественно, это касалось бы и такого же избытка изоцианатных групп, если бы он не вызывал,

как было показано выше, протекание реакции аллофанатообразования.

Таким образом, сочетание расчетного и экспериментального методов исследования синтеза полиуретанов позволяет получить полную информацию о ходе реакций роста и ограничения цепи макромолекулы и, следовательно, синтезировать линейные полиуретаны оптимальной ММ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романов А.К., Валуев В.И., Евреинов В.В., Шляхтер Р.А., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1364.
2. Валуев В.И., Грасинская Г.Б., Шляхтер Р.А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 28. № 10. С. 789.
3. Стоббин Е.В., Лодыгина В.П., Кузнецов А.И., Романов А.К., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1450.
4. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Батурина С.М., Радугин В.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1273.
5. Саундерс Дж.Х., Фриши К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
6. Стоббин Е.В., Кузнецов А.И., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 38. № 7. С. 1102.
7. Батурина С.М., Лодыгина В.П., Эстрин Я.И. А. с. 1266310 СССР. 1986.
8. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 10. С. 1784.
9. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузнецов А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
10. Евреинов В.В., Романов А.К., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 315.
11. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.
12. Стоббин Е.В., Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Лодыгина В.П., Кузнецов А.И., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1291.
13. Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузнецов А.И., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 23. № 10. С. 2182.
14. Stepto R.F.T., Waywell D.R. // Makromolek. Chem. 1972. B. 152. S. 263.

Synthesis of Linear Polyurethanes Based on α,ω -Hydroxyoligobutadienes and Toluene 2,4-Diisocyanate

E. R. Badamshina, E. V. Stovbun, V. P. Lodygina, V. A. Grigor'eva,
A. I. Kuzaev, and S. M. Baturin

*Institute for Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The effects of the functionality-type distribution and molecular mass of the parent α,ω -hydroxyoligobutadienes on the molecular parameters of linear polyurethanes synthesized by the nonequilibrium polycondensation of these oligomers with toluene 2,4-diisocyanate. It was shown that studying the polydispersity and molecular mass of linear polyurethanes makes it possible to draw a conclusion about competing reactions that proceed in the system, namely, allophanate formation, macrocyclization, and termination of chain propagation of a linear macromolecule in the presence of monofunctional molecules. The experimental and calculated characteristics of linear polyurethanes, which were determined taking into account the functionality-type distribution of the parent oligomer, were compared. The influence of synthetic conditions, including the ratio of the functional groups, temperature, and the presence of organometallic catalysts, on the molecular mass distribution of the resulting polyurethanes was estimated.