

РЕОКИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОДИЕНУРЕТАНОВОГО ФОРПОЛИМЕРА ГЛИЦЕРИНОМ В УСЛОВИЯХ ИЗБЫТКА ИЗОЦИАНАТНЫХ ГРУПП

И.А. Новаков, ректор, Д.В. Пыльнов, аспирант,

*А.В. Нистратов, руководитель отдела, М.А. Ваниев, заведующий кафедрой,

В.П. Медведев, доцент, Э.В. Петросян, аспирант

Волгоградский государственный технический университет

*ООО «ЛКМ-Групп», Россия

e-mail: pylnov34@yandex.ru

Впервые представлены результаты реокинетических исследований процесса взаимодействия олигодиеуретанового форполимера с глицерином при избыточном содержании изоцианатных групп ($NCO/OH = 1.5$ (моль / моль)). Установлено, что до степени превращения $x \approx 30\%$ взаимодействие изоцианатных и гидроксильных групп подчиняется уравнению первого порядка с адиабатическим автоускорением, затем (при $x > 30\%$) процесс отверждения описывается уравнением второго порядка. Выявленной спецификой изученных взаимодействий является то, что с увеличением температуры до $50^\circ C$ роль катализаторов отверждения на завершающем этапе выполняют уретановые и аллофанатные группы.

For the first time the results of a rheokinetic study on the interaction of an oligodienurethane prepolymer with glycerol under excessive content of isocyanate groups [$NCO/OH = 1.5$ (mol/mol)] are presented. It was found that, when conversion degree $x \approx 30\%$, the interaction of isocyanate and hydroxyl groups is governed by the first order equation with adiabatic self-acceleration. Then (at $x > 30\%$) the curing process is described by the second order equation. A specific feature of the studied interactions is that, while temperature increases to $50^\circ C$, the role of the curing catalysts at the final stage is played by urethane and allophanate groups.

Ключевые слова: реокинетика, олигодиеуретановый форполимер, глицерин, уравнение первого порядка с адиабатическим автоускорением, уравнение второго порядка с эффектом автоускорения.

Key words: rheokinetics, oligodienurethane prepolymer, glycerol, first order equation with adiabatic self-acceleration, second order equation with self-acceleration effect.

Введение

Отверждение реакционноспособных олигомеров, сопровождающееся образованием трехмерной пространственной структуры, является сложным многостадийным процессом [1, 2]. В полной мере это относится и к получению сшитых полиуретановых материалов на основе изоцианатсодержащих форполимеров.

Для изучения кинетики уретанообразования и сопутствующих реакций, а также установления закономерностей структурных превращений (особенно на начальных этапах), одним из наиболее удобных и доступных при практическом применении методов является реокинетический [1–3].

По эволюции показателей вязкости, автоматически фиксируемых при заданной температуре в режиме «real time» и при наличии реокинетической модели, можно судить о степени конверсии реагирующих групп и о специфике сеткообразования в реакционной массе.

Химизм реакций взаимодействия изоцианатных и гидроксильных групп при их эквивалентном соотношении достаточно хорошо изучен и описан в работах известных специалистов этой области, например авторы [1–8] и другие. Вместе с тем, значительный научно-практический интерес представляют составы с нестехиометрическим соотношением вышеуказанных

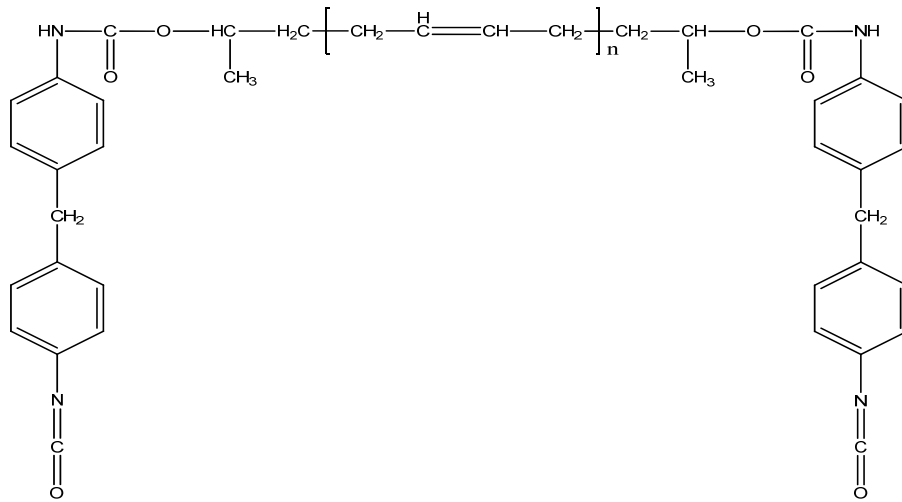
групп. В контексте данного сообщения речь идет об избытке изоцианатных групп и возможности формирования пространственной сетки с аллофанатными узлами сшивания, что должно отражаться на структуре и свойствах отвержденного материала.

Применительно к процессу образования полидиенуретанов на основе соответствующих форполимеров в комбинации с трехатомным спиртом при избытке NCO и в присутствии оловоорганического катализатора, реокинетические данные в специальной литературе не освещены. Это предопределило необходимость проведения работы, цель которой заключалась в реокинетическом исследовании процесса каталитического отверждения уретанового форполимера глицерином в условиях избытка изоцианатных групп при умеренно-повышенных температурах.

Экспериментальная часть

Объектом исследований являлся: олигодиеуретановый форполимер торговой серии «Krasol NN23», полученный на основе олигобутадиедиола марки Krasol LBH-3000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Содержание NCO-групп – $4.5\% \text{ мас.}$ [9–11].

Структурная формула используемого форполимера:

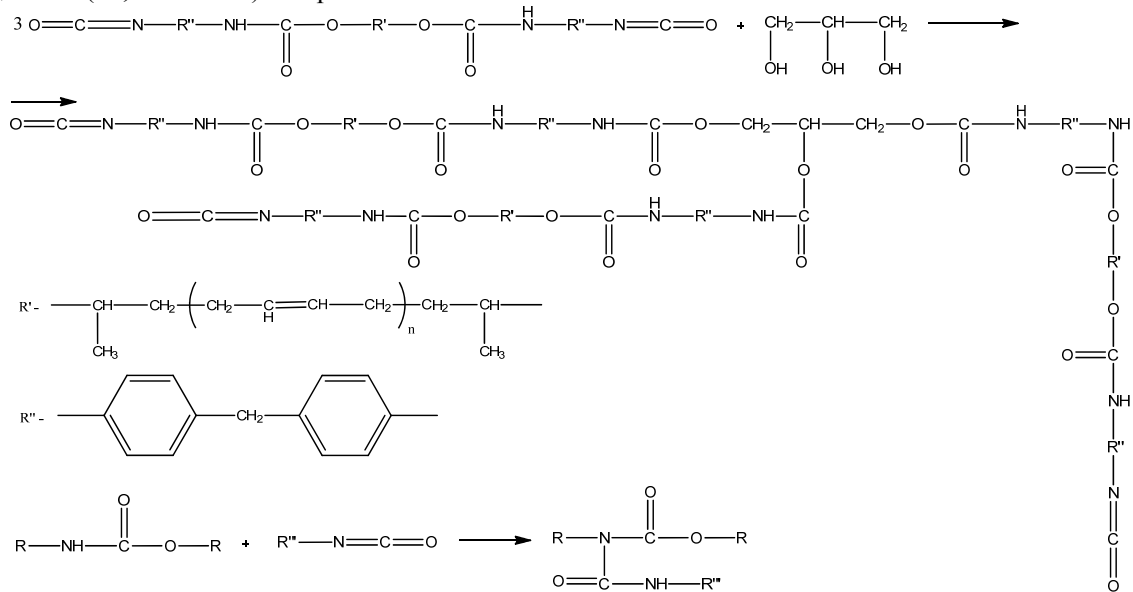


В качестве отвердителя использовался глицерин (ТУ 6-09-05-816-78). Катализатором служил дибутилдилауринат олова (ДБДЛО) в виде 2.5% раствора в уайт-спирите.

Реокинетические исследования процесса отверждения форполимера проводили с помощью вискозиметра «Полимер РПЭ-1М» с рабочим узлом «цилиндр-цилиндр». Скорость сдвига: $\gamma = 1.051 \text{ с}^{-1}$. Отклонение температур от заданных (30, 40 и 50°C) не превышало 1°C.

Результаты и их обсуждение

Лежащая в основе уретанообразования реакция миграционной полимеризации состоит в образовании полимера посредством соединения концов растущих цепей [3–6]. При избытке изоцианатных групп, наряду с уретановыми, образуются и аллофанатные узлы сшивания:



При этом концентрация полимера всегда остается равной единице, а изменяется молекулярная масса макромолекул. Исходя из этих модельных соображений, допускается следующее основное соотношение, устанавливающее зависимость вязкости (η) от степени превращения (x) для модели полимеризации [12]:

$$\eta = K \times (1 - x)^{-1}, \quad (1)$$

где K – константа, равная начальному значению вязкости композиции (η_0).

Из данного уравнения получено выражение для степени превращения:

$$x = 1 - \frac{\eta_0}{\eta}. \quad (2)$$

Установлено, что для изучаемой системы в исследуемом диапазоне температур изменение вязкости может быть удовлетворительно описано экспоненциальным уравнением:

$$\eta = \eta_0 \times \exp(k \times t), \quad (3)$$

где η_0 – начальная вязкость, k – константа нарастания вязкости, t – время отверждения.

На рис. 1 представлены зависимости, регистрируемые при реокинетическом исследовании отверждаемых композиций.

Используя приведенные известные уравнения (1-4) авторов [13, 14], нами установлено, что изменение степени превращения в процессе отверждения адекватно описывается кинети-

ческим уравнением второго порядка только на начальной стадии процесса отверждения:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(1-x)^2, \quad (4)$$

где x – степень превращения, k_0 – константа скорости реакции, зависящая от температуры.

Для определения соотношения между степенью превращения и вязкостью на рис. 2 представлена графическая зависимость в координатах уравнения (5), которое получено путем совмещения уравнений (3) и (4):

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) + \frac{k}{k_0} \left[\frac{x}{1-x} \right]. \quad (5)$$

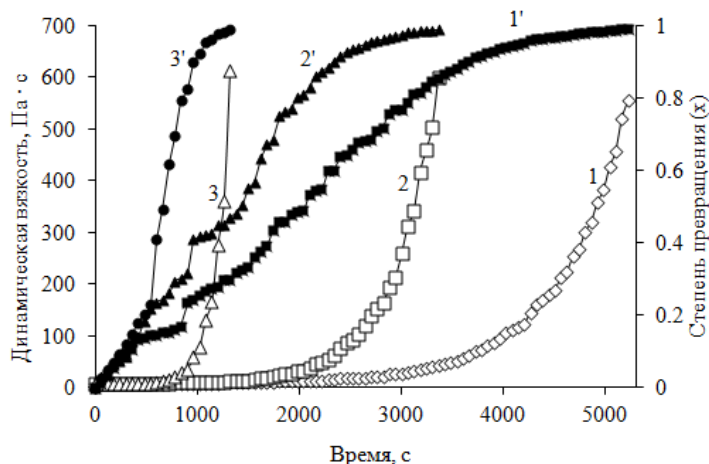


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости (1-3) и степени превращения реагирующих групп (1'-3') от времени при различных температурах.

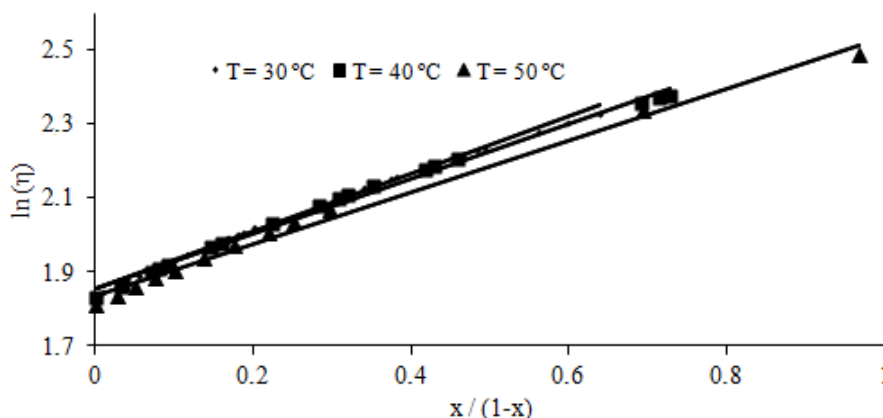


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости от степени превращения реагирующих групп в координатах уравнения (5) при различных температурах отверждения.

Таблица 1. Кинетические характеристики начальной стадии процесса отверждения

Температура отверждения, °С	k / k_0	Константа скорости реакции $k_0 \cdot 10^4$ л / (моль · с)	Энергия активации, кДж / моль	A_0
30	0.78	6.3		
40	0.75	10.1	49.7	224583
50	0.70	21.4		

Значения (табл. 1), полученные при обработке графических зависимостей (рис. 2), позволяют говорить о том, что избыток изоцианатного компонента в системе приводит к уменьшению константы скорости взаимодействия форполимера и глицерина в области температур 30-50°С и увеличению значения энергии активации начальной стадии процесса отверждения по сравнению с эквимолекулярным соотношением реакционноспособных групп:

$$k_{(T=30^\circ\text{C})} = 8.4 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с},$$

$$k_{(T=40^\circ\text{C})} = 13.0 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с},$$

$$k_{(T=50^\circ\text{C})} = 26.3 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с},$$

$$E_{(NCO/OH=1.0)} = 46.1 \text{ (кДж/моль)}.$$

В случае, когда форполимер и отвердитель различны по функциональности, процесс отверждения характеризуется наличием специфических эффектов (автоускорение или автоторможение) на завершающих этапах (рис. 3).

При описании рассматриваемого процесса, для эквимолекулярного варианта соотношения реакционноспособных групп, была установлена справедливость применения макрокинетического уравнения второго порядка с эффектом автоускорения в соответствии с уравнением Праута-Томпкинса.

Для соотношения $NCO / OH = 1.5$ (моль/моль) прогнозировалось более значительное проявление

ние эффекта автоускорения. На рис. 3 представлены графические зависимости в координатах второго порядка с автоускорением (уравнение Аустина-Риккертта) [15]:

$$\ln(C) + \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) = (1+C)kt \quad \text{при } Cx \gg 1, \quad (6)$$

где C – константа автокатализа; t – время, с; k – константа процесса разветвления цепи.

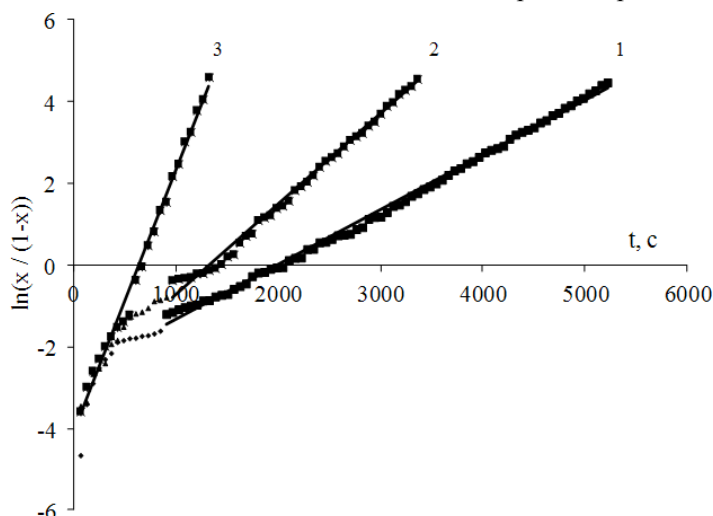


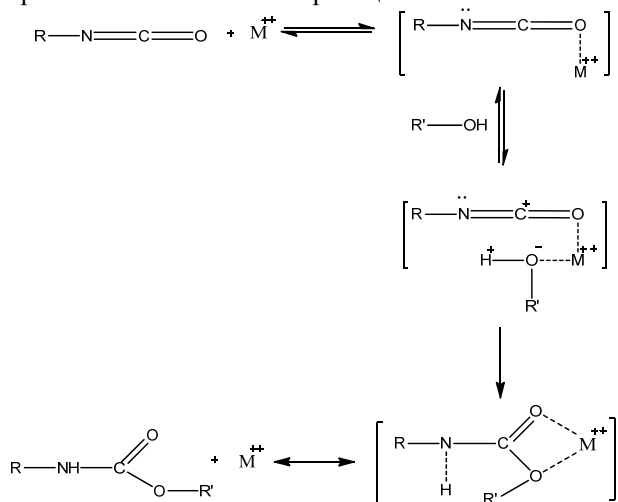
Рис. 3. Зависимость степени превращения реагирующих групп от времени в координатах уравнения второго порядка с эффектом автоускорения (1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C).

Таблица 2. Константы скорости реакции и автокатализа на завершающем этапе отверждения

Температура отверждения, °С	Константа скорости реакции, $k \cdot 10^3$ л / (моль · с)	Константа автокатализа, $C \cdot 10^2$	Энергия активации, кДж / моль
30	1.25	6.98	65.3
40	2.09	5.41	
50	6.28	1.74	

Таким образом, численные значения табл. 2, полученные обработкой графических зависимостей рис. 3, свидетельствуют о том, что при соотношении реакционноспособных групп NCO/OH = 1.5 (моль/моль) константы скоростей реакций отверждения для исследуемой области температур имеют меньшие числовые значения, чем при соотношении NCO/OH = 1.0 (моль/моль). Данный факт сказывается на увеличении временного промежутка формирования пространственной сетки и меньшей глубине отверждения полидиенуретана. Кроме того, необходимо отметить, что значения констант автокатализа при соотношении NCO/OH = 1.5 (моль/моль) значительно больше, чем при NCO/OH = 1.0

(моль/моль). Это позволяет говорить о том, что катализаторами процесса отверждения выступают как уретановые и аллофанатные группы, образовавшиеся на начальных стадиях взаимодействия, так и уретановые связи, содержащиеся в исходном форполимере (избытке). Имеет место переход от реакций уретанообразования, протекающих под действием металлорганического катализатора (см. ниже, схема механизма образования уретановых групп под действием металлокомплексного катализатора), к реакциям образования уретановых и аллофанатных узлов сшивания, катализируемых образовавшимися к тому моменту продуктами реакции.



С реокинетической точки зрения интерес представляют нелинейные участки кинетических анаморфоз при 30 и 40°C (рис. 3). Для их математического описания целесообразно определить адекватное макрокинетическое уравнение.

Если отвлечься от усложнений при глубоких степенях превращения, то кинетическое уравнение $x(t)$ можно представить уравнением первого порядка по x , но при его формулировке следует учесть неизотермичность реакции полимеризации:

$$\frac{dx}{dt} = k_0' (1 - x) \exp\left(\frac{-U}{RT}\right), \quad (7)$$

где k_0' – константа; U – энергия активации реакции полимеризации.

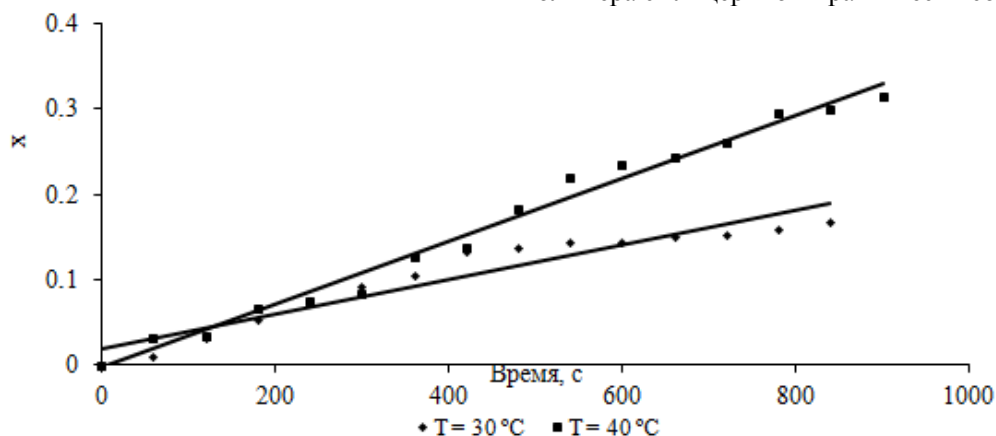


Рисунок 4. Зависимость степени превращения реагирующих групп от времени при различных температурах на начальных этапах (нелинейные участки см. на рис. 3).

Таблица 3. Кинетические параметры начальной стадии процесса отверждения олигодиеуретанового форполимера

Температура отверждения, °C	Константа скорости реакции $k_0 \cdot 10^4, (c^{-1})$ (уравн. 8)	Энергия активации, кДж / моль
30	2.03	47.3
40	3.70	

Одним из основных вопросов при изучении закономерностей образования сетчатого полимера является установление последовательности изменения механизма отверждения при переходе от жидкой композиции к трехмерно-сшитому материалу. Особенностью образования полиуретановых сеток является то, что они формируются из олигомерных молекул, которые характеризуются большими силами межмолекулярных взаимодействий (водородные связи и другие виды физических взаимодействий).

Микрогетерогенная природа изучаемого процесса, его кинетика, может быть описана макрокинетическим уравнением Авраами–Ерофеева–Колмогорова [16, 17]. Суть анализа фазовых превращений в ходе протекания химических реакций с использованием модели Авраами–Ерофеева–Колмогорова сводится к следующему. Принимается, что в рамках микро-

Для начальной стадии полимеризации формула (7) упрощается и тогда при малых k_0 ее можно записать следующим образом [12]:

$$x = k_0 t. \quad (8)$$

Таким образом, результаты реокинетического анализа позволяют говорить о том, что процесс отверждения форполимера на начальной стадии при температурах 30 и 40°C описывается уравнением первого порядка с адиабатическим ускорением (рис. 4 и табл. 3), а при 50°C – уравнением второго порядка с эффектом автоускорения в соответствии с соотношением Аустина – Риккертта (рис. 3 и табл. 2). Полученные по уравнениям (5) и (8) значения энергий активации начального этапа взаимодействия форполимера с глицерином практически совпадают.

гетерогенной схемы (весь реакционный объем состоит из отдельных микрореакторов) общая скорость процесса определяется суммарным вкладом реакций, протекающих в дисперсионной среде, на поверхности частицы и внутри нее:

$$x = 1 - \exp(-K \times t^n), \quad (9)$$

где x – доля вещества, подвергшегося превращению; K – удельная скорость процесса, (c^{-1}) ; t – время, (c) ; n – показатель, зависящий от геометрической формы зародыша (показатель, характеризующий механизм процесса). Для определения параметров уравнения Авраами–Ерофеева–Колмогорова строили графические зависимости (рис. 5) в координатах $\ln[-\ln(1-x)] = f(\ln(t))$.

Кинетические константы скоростей реакций k (единица измерения $[c^{-1}]$) (табл. 5) вычисляли по формуле Саковича [7, 8]:

$$k = n \times (K)^{1/n} \quad (10)$$

Согласно имеющимся представлениям [7, 8], если реакция протекает в гомогенной среде, то $n = 1$. Если реакция протекает как гетерогенная, то по аналогии с процессом кристаллизации $n = 3$. Все изменения n в пределах $1 < n < 3$ отражают суперпозицию превращений в гомогенной (в объеме) и гетерогенной (вблизи границы раздела) фаз.

Из данных табл. 4 следует, что полимеризация начинается и некоторое время продолжается как гомогенный ($n_1 \approx 1$) процесс. Скорость реакции пропорциональна массе непрореагировавшего вещества. Соответственно, значения показателя $n_2 < 3$ позволяют сделать вывод о том, что реакция отверждения заканчивается суперпозицией превращений. По мнению авторов, это служит доказательством образования недоотвержденного продукта, потому как $n_2 \neq 3$. Данный факт представляется особенно интересным, так как позволяет с уверенностью сказать, что реакций между изоцианатными

группами (без взаимодействий с гидроксильными) с образованием тримеризационных узлов сшивания в процессе отверждения не происходит. Другими словами не происходит образованием полидиенуретана с пространственно-сшитой сеткой поперечных химических связей по типу «взаимопроникающей». В результате взаимодействия форполимера и глицерина образуется сетка пространственных связей с меньшей концентрацией химических узлов сшивания, в отличие от полидиенуретана, полученного при эквимолекулярном соотношении реакционноспособных групп. Это позволяет говорить о том, что наличие избыточного количества изоцианатных групп в системе на основе форполимера приводит к образованию трехмерной, пространственной сетки химических связей, содержащей больше дефектов, по сравнению с сеткой, образованной при эквимолекулярном соотношении реакционноспособных групп, что приводит к ухудшению конечных свойств полидиенуретана.

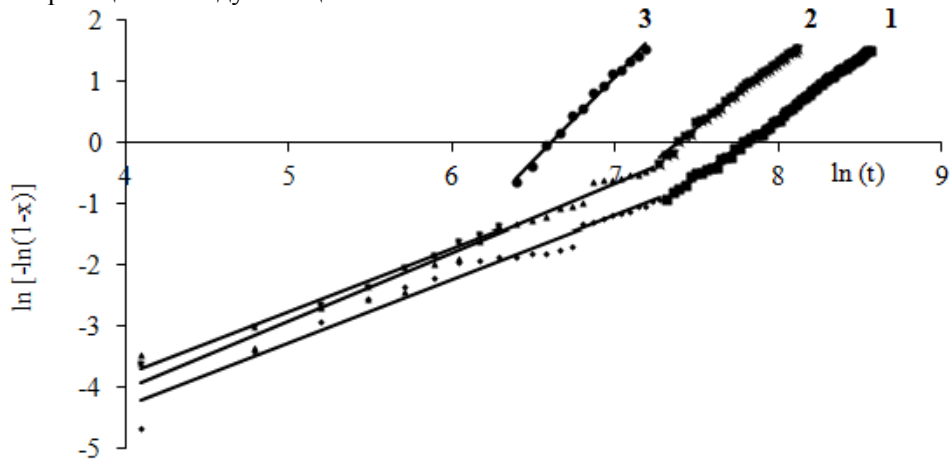


Рис. 5. Графическая интерпретация процесса отверждения форполимера в координатах уравнения Авраами–Ерофеева–Колмогорова (1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C).

Таблица 4. Характеристики процесса отверждения форполимера в соответствии с уравнением Авраами–Ерофеева–Колмогорова.

Температура отверждения, °C	n_1	n_2	$K_1 \cdot 10^4, c^{-1}$	$K_2 \cdot 10^7, c^{-1}$
30	1.04	1.97	2.11	2.25
40	1.11	2.15	2.07	1.28
50	1.04	2.77	3.50	0.12

Примечание: индексы 1, 2, соответствуют выявленным прямолинейным участкам на графической зависимости в координатах $\ln[-\ln(1-x)] = f(\ln(t))$.

На основе данных табл. 4 были определены (с использованием соотношения 10) константы скоростей химических реакций протекающих в исследуемом объекте. Результаты сведены в табл. 5.

Далее, по уравнению Аррениуса, определим кинетические модели процесса отверждения форполимера (по-стадийно):

$$k_1 = 1.3 \exp\left(\frac{-20800}{8.314 \times T}\right),$$

$$k_2 = 34935009 \exp\left(\frac{-61900}{8.314 \times T}\right).$$

Оценку лимитирующей стадии твердофазной реакции обычно проводят по значениям энергии активации процесса [15]. Из полученных нами кинетических моделей структурирования можно сделать вывод о том, что на начальном этапе протекания процесса областью реагирования является внешнедиффузионная ($E_1 = 20.8$ кДж/моль). Очевидно, это связано с избыточным содержанием изоцианатного ком-

понента и диффузионными затруднениями перед началом взаимодействия форполимера и глицерина. Различие в значениях энергий активации, полученных по уравнениям (5) и (9), объясняется, по-видимому, различными допущениями в обработке экспериментальных данных и расчетных параметров. Уравнение (5) харак-

теризует химическое взаимодействие реагирующих компонентов, а уравнение (9) механизм перехода процесса от гомогенного к гетерогенному. Завершается же реакция отверждения в кинетической области ($E_2 = 61.9$ кДж / моль), что согласуется со значением энергии активации, полученным по уравнению (6).

Таблица 5. Кинетические константы процесса отверждения форполимера

Температура отверждения, °С	$k_1 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
30	3.03	8.14
40	5.52	13.32
50	5.01	37.51

Выводы

Посредством реокинетического метода установлено, что начальные стадии процесса отверждения олигодиеуретанового форполимера глицерином в условиях избытка NCO-групп удовлетворительно описываются макрокинетическим уравнением реакции первого порядка (по форполимеру) с адиабатическим автоускорением. В интервале соответствующих значений (x), функция $x(t)$ имеет характер близкий к линейному. Для конечной стадии процесса отверждения справедливо уравнение

второго порядка с эффектом автоускорения. Выявленная специфика в части автокатализа более выражена при изученном соотношении реакционноспособных групп, чем при стехиометрическом. Процесс имеет четко выраженную границу перехода от реакций, катализируемых металлоорганическим комплексом, к образованию уретановых и аллофанатных групп под действием образовавшихся продуктов реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ – 4761.2012.3.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. – М.: Химия, 1990. 288 с.
2. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 1970. 288 с.
3. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов / Под ред. С.Г. Энтелеса. – М.: Химия, 1968. 470 с.
4. Липатов Ю.С., Корнев К.А., Омельченко С.И. Синтез и физико-химия полимеров (поли-уретанов). Респ. межведомств. сб. № 5. Сер. «Синтез и исследование полимеров». – Киев: Наук. думка, 1968. 224 с.
5. Madbouly S.A., Otaigbe J.U. Rheokinetics of thermal-induced gelation of waterborne polyurethane dispersions // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 24. P. 10178–10184.
6. Joshi R.G., Goel A., Mannari V.M. Smart polyurethane surfaces from tethered dendritic polyols // *ACS Symp. Ser.* 2010. V. 1050. Nov. 10. P. 87–105.
7. Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Дебердеев Р.Я. Олигомерное состояние вещества. – М.: Наука, 2005. 252 с.
8. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. – М.: Наука, 2008. 269 с.
9. Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Уставщиков В.Ф. Жидкие углеводородные каучуки. – М.: Химия, 1983. 200 с.
10. Жидкие полибутадиены Krasol и их использование в полиуретанах. Руководство для заказчиков. – КАУЧУК а. с. Кралупы над Влтавой, 2006.
11. Hydroxyl terminated polybutadiene resins and derivatives – Poly bd® and Krasol® Sartomer. Total. www.sartomer.com [Электронный ресурс] http://www.pu2pu.com/Uploads/Pu2Pu_Admin/Documents/Docs_Member/Vincent_200933_13238_3151.pdf.
12. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985. 240 с.
13. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. – М.: Химия, 1977. 440 с.
14. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. – С-Пб.: Профессия, 2007. 560 с.
15. Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2008. 280 с.
16. Mashlyakovsky L., Zaiviy V., Simeone G., Tonelli C. Fluoropolyethers // *J. Polym. Sci. Part A*. 1999. V. 37. P. 557–570.
17. Mashlyakovsky L., Khomko E., Zaiviy V., Tonelli C. Fluoropolyethers end-capped by polar functional groups. II. Effect of catalyst and reagents concentration, solvent nature, and temperature on reaction kinetics of α , ω -bis(hydroxy)-terminated fluoropolyethers with cycloaliphatic and aromatic diisocyanates // *J. Polym. Sci. Part A*. 2000. V. 38. P. 2579–2602.