

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-20-24>

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ NCO-ГРУПП В УРЕТАНОВЫХ ФОРПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ДИОЛОВ С НЕУСТАНОВЛЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ

© Валерий Юльевич Сеничев, Эдуард Владимирович Погорельцев*

«Институт технической химии УрО РАН» — филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, Россия, 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; *e-mail: pogorelcev1995@gmail.com

*Статья поступила 9 августа 2019 г. Поступила после доработки 9 августа 2019 г.
Принята к публикации 23 октября 2019 г.*

Разработан простой и эффективный метод оценки молекулярной массы исходных олигомерных диолов, используемых для синтеза полиуретанов форполимерным методом: в качестве промежуточного продукта синтезируют форполимеры, представляющие собой линейные олигомеры с терминальными изоцианатными группами. Для получения таких форполимеров, используемых при изготовлении полиуретановых и полиуретанмочевинных композиций методом свободного литья, проводят реакцию олигодиола с избытком диизоцианата, при этом соотношение групп NCO/OH должно быть равно 2 или немного превышать это значение. Это очень важно для проведения второй стадии синтеза, когда форполимер взаимодействует с отвердителями, содержащими обычно аминные и гидроксильные группы. При значении соотношения NCO/OH $\gg 2$ получаемый форполимер содержит большое количество низкомолекулярного диизоцианата, чья активность гораздо выше, чем у форполимера, в результате время жизнеспособности полиуретановых и полиуретанмочевинных композиций может снизиться до неприемлемого уровня. С другой стороны, при значении соотношения NCO/OH < 2 возникают условия для получения форполимеров с завышенной молекулярной массой и относительно высокой вязкостью, что также затрудняет переработку указанных выше композиций. Поддержание точного соотношения групп NCO/OH при синтезе форполимеров невозможно при отсутствии данных о точной молекулярной массе используемых при синтезе олигомерных диолов, что может иметь место при отсутствии надлежащего входного контроля или при передовых синтезах олигомеров. Существующие методы определения молекулярной массы олигомерных диолов, основанные на определении содержания гидроксильных групп, имеют ряд недостатков, среди которых длительность, трудоемкость и дороговизна реактивов. Описанный в статье метод основан на проведении передовых синтезов форполимеров с заданными заранее соотношениями между исходными олигомерными диолами и диизоцианатами. Выведены уравнения, связывающие ожидаемое содержание изоцианатных групп в форполимере с величинами навесок исходных компонентов. Апробирование метода проведено с использованием сложного олигоэфира и олигобутаденизопрендиола в качестве исходных олигомерных диолов.

Ключевые слова: полиуретаны; диизоцианаты; молекулярная масса; гидроксильное число.

PREDICTION OF THE CONTENT OF NCO-GROUPS IN URETHANE PREPOLYMERS BASED ON OLIGOMERIC DIOLS WITH UNIDENTIFIED MOLECULAR WEIGHT

© Valeriy Yu. Senichev, Eduard V. Pogorel'tsev*

Institute of Technical Chemistry of Ural branch of Russian Academy of Sciences 3, Akademika Koroleva st., Perm, 614013 Russia; *e-mail: pogorelcev1995@gmail.com

Received August 9, 2019. Revised August 9, 2019. Accepted October 23, 2019.

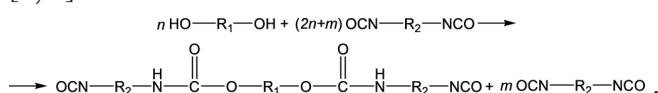
An effective and easy to use method for estimating the molecular weight of starting oligomeric diols used for the synthesis of polyurethanes is developed. The prepolymers – linear oligomers with terminal isocyanate groups – are first synthesized as an intermediate product. To synthesize such prepolymers used in the free-casting manufacture of polyurethane and polyurethane urea compositions, oligodiol is reacted with an excess of diisocyanate, the ratio of NCO/OH groups being equal to or slightly higher than 2. This is very important for the second stage of synthesis when the prepolymer interacts with hardeners usually containing amine and hydroxyl groups. When the ratio NCO/OH $\gg 2$ the resulting prepolymer contains

a large amount of low molecular weight diisocyanate with a much higher activity compared to the prepolymer. As a result, the potlife of polyurethane and polyurethane urea compositions can decrease to an unacceptable level. On the other hand, when the ratio $\text{NCO}/\text{OH} < 2$, the prepolymers with high molecular weight and relatively high viscosity can occur, which also complicates the processing of the aforementioned compositions. Maintaining the desired value of the ratio in the synthesis of prepolymers necessitates precise data on the molecular weight of the oligomeric diols used in the synthesis. Current methods for determining the molecular weight of oligomeric diols, based on the analysis of the content of hydroxyl groups have a number of disadvantages, namely the duration and complexity of the procedure and the high cost of the reagents. The developed method is based on conducting advanced syntheses of prepolymers with predetermined ratios between the initial oligomeric diols and diisocyanates. The equations linking the expected content of isocyanate groups in the prepolymer with the weight amounts of the starting components are derived. Testing of the method was carried out using ligoester and oligobutadiene isoprenediol as initial oligomeric diols.

Keywords: polyurethanes; diisocyanates; molecular mass; hydroxyl number.

Введение

Синтез уретановых форполимеров с функциональными изоцианатными группами основан на реакции уретанообразования между олигомерными диолами и диизоцианатами при избытке последних, обеспечивающем нейтрализацию остаточной влаги в указанных диолах после сушки [1, 2]:



Расчет количества диизоцианата, необходимого для проведения синтеза, зависит от молекулярных масс олигомерного диола и диизоцианата, а также предварительно задаваемого избытка диизоцианата. Такой расчет для изготовления композиций с использованием исходных компонентов с известной молекулярной массой не представляет сложности [2]. При этом обычно используют данные по гидроксильному числу олигомера, получаемому методом ацетилирования [3, 4]. При этом так же легко можно оценить теоретическое значение содержания свободных NCO -групп в конечном форполимере.

К сожалению, данный метод довольно сложен и практически недоступен для небольших предприятий, работающих в сфере переработки полиуретанов. Использование данного метода подразумевает абсолютное исключение примеси воды в полимере, растворителях и реагентах, а также защиту проверяемых проб от попадания влаги из воздуха. Необходимо также учитывать наличие других активных групп со сходной реакционной способностью, например аминогрупп.

Неоднократно сообщалось о возможности использования других методов определения гидроксильного числа олигомеров. Так, в работе [5] предложен колориметрический метод определения гидроксильного числа в алифатических простых и сложных полиэфирах, основанный на окислительно-восстановительной реакции Джон-

са между хромовой кислотой (подкисленный дихромат, окислитель) и концевыми гидроксильными группами (восстановителями) полиэфигов [5]. Авторами работы [6] разработана методика определения гидроксильного числа бифункциональных простых полиэфигов (полиэтиленгликолей) в диапазоне от 28 до 380 мг $\text{KOH}/\text{г}$ по температуре плавления, определяемой методом дифференциальной сканирующей калориметрии [6]. Эти методы имеют те же самые недостатки, что и стандартный — длительность, трудоемкость и дороговизна реактивов, и помимо этого отличаются недостаточной точностью.

Тем не менее существует возможность определения молекулярной массы олигомерных диолов при использовании их реакции с избытком толуилendiизоцианата (ТДИ) в рамках метода Оти, Загорена и Мельтреттера [7]. Количественная реакция ТДИ с олигомерными диолами позволяет не только определить молекулярную массу указанных диолов по содержанию свободных изоцианатных групп в продукте реакции, но и предсказать содержание этих групп в форполимерах на этапе их синтеза, используя соотношения материального баланса. При этом получать форполимеры можно как из очищенных диизоцианатов, так и из их неочищенных аналогов. Знание точной молекулярной массы исходных олигомеров, используемых при синтезе форполимеров, обеспечивает точный прогноз содержания в них изоцианатных групп, что является ключевым элементом получения качественной продукции.

Цель данной работы — разработка универсального, доступного, экспрессного и менее трудоемкого способа прогнозирования содержания NCO -групп в уретановых форполимерах на основе олигомерных диолов с неуставленной молекулярной массой при их взаимодействии с диизоцианатом.

Экспериментальная часть

2,4-Толуилендиизоцианат Scuranate T100 (чистота — 99 %) был предоставлен Lyondell Basell Co. (Нидерланды). Использовали следующие олигомерные диолы: олигобутаденизопрендиол ПДИ-1К (средняя молекулярная масса различных партий — 4000 г/моль) по ТУ 38.103342–88 (ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод», Россия); олигоэтиленбутиленгликоль адипинат ОМА-2100 (средняя молекулярная масса различных партий — 2100 г/моль) по ТУ 2226-010-58646534–2015 (ООО «Казанский завод малотоннажной химии», Россия).

Содержание NCO-групп в форполимерах определяли с использованием стандартного метода ASTM D 2572–97[8].

Предварительно олигомерные диолы сушили при перемешивании при 80 °С и остаточном давлении 1 – 2 кПа в течение 4 – 5 ч. Для передового синтеза использовали 200 – 250 г исходного олигомерного диола (из отдельных партий указанных выше компонентов). Навеску диизоцианата рассчитывали таким образом, чтобы с учетом средней молекулярной массы олигомерного диола мольное отношение NCO- и OH-групп (k) составляло 3. Реакцию между олигомерным диолом и диизоцианатом проводили в герметичном лабораторном смесителе с рубашкой для обогрева, после загрузки компонентов температуру 60 °С поддерживали в течение 1 ч, далее увеличивали до 80 °С и поддерживали таковой при перемешивании 4 – 5 ч. Данное время было выбрано исходя из литературных данных по оптимальной продолжительности синтеза форполимеров при разных температурах [2].

По завершении реакции определяли содержание NCO-групп в продукте и оценивали молекулярную массу исходного олигомерного диола. Полученное значение использовали при расчете навесок для синтеза истинного форполимера с мольным соотношением NCO- и OH-групп, равным 2. После проведения указанного синтеза полученный форполимер анализировали на содержание NCO-групп и сравнивали полученный результат с расчетным значением.

Обсуждение результатов

Используя выражения материального баланса, можно вывести формулу, связывающую конечное теоретическое содержание изоцианатных

групп в форполимере с величинами навесок олигомерного диола и диизоцианата:

$$\text{NCO}_{\text{теор}} = \frac{84(M_{\text{олиг, ср}} P_{\text{дииз}} - P_{\text{олиг}} M_{\text{дииз}})}{M_{\text{олиг, ср}} M_{\text{дииз}} (P_{\text{олиг}} + P_{\text{дииз}})} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $M_{\text{олиг, ср}}$ — средняя молекулярная масса олигомерного диола (значение из документации изготовителя); $M_{\text{дииз}}$ — молекулярная масса диизоцианата; $P_{\text{олиг}}$ — навеска олигомера, г; $P_{\text{дииз}}$ — навеска диизоцианата, г; 84 — молекулярная масса двух NCO-групп.

Очевидно, что результаты анализа форполимера, синтезированного на основе олигомера, молекулярная масса которого отличается от номинальной, не должны совпадать с теоретическим значением. Используя полученное фактическое значение содержания NCO-групп, можно вычислить уточненное значение молекулярной массы олигомерного диола:

$$M_{\text{олиг}} = \frac{8400 P_{\text{олиг}} M_{\text{дииз}}}{8400 P_{\text{дииз}} - M_{\text{дииз}} \text{NCO}_{\text{факт}} (P_{\text{олиг}} + P_{\text{дииз}})}, \quad (2)$$

где $\text{NCO}_{\text{факт}}$ — фактическое содержание NCO-групп в форполимере, %; $M_{\text{дииз}}$ — молекулярная масса диизоцианата; $P_{\text{олиг}}$ — навеска олигомерного диола, г; $P_{\text{дииз}}$ — навеска диизоцианата, г.

Известно, что использование различных соотношений между NCO и OH-группами при синтезе форполимеров приводит к существенным различиям в свойствах конечного продукта. Истинный форполимер получается в том случае, когда указанное выше соотношение (k) близко к 2. При его более высоких значениях конечный продукт реакции (псевдофорполимер) представляет собой смесь форполимера и исходного диизоцианата. При снижении указанного соотношения меньше 2 молекулярная масса форполимера быстро увеличивается, что сопровождается резким ростом вязкости и делает использование такого форполимера нецелесообразным для применения в технологии свободного литья. С другой стороны, наличие значительного количества свободного диизоцианата в псевдофорполимерах приводит к резкому повышению активности такого форполимера в реакциях отверждения с ис-

Таблица 1. Результаты определения молекулярной массы олигомерных диолов ($n = 3$; $P = 95\%$)**Table 1.** The results for determination of the molecular weight of oligomeric diols ($n = 3$; $p = 95\%$)

Олигомер	$M_{\text{сред}}$	$\text{NCO}_{\text{расч}}, \%$	$M_{\text{эксп}}$	$\text{NCO}_{\text{факт}}, \%$
ПДИ-1К	4000	3,56	3223 ± 70	$3,11 \pm 0,06$
ОМА-2100	2100	6,41	1988 ± 45	$6,23 \pm 0,07$

Таблица 2. Результаты определения содержания NCO-групп в форполимере ($n = 3$; $P = 95\%$)**Table 2.** Results of NCO-groups content determination in the prepolymer ($n = 3$; $P = 95\%$)

Олигомер	Молекулярная масса	$\text{NCO}_{\text{расч}}, \%$	$\text{NCO}_{\text{эксп}}, \%$
ПДИ-1К	3223	2,49	$2,45 \pm 0,04$
ОМА-2100	1988	3,79	$3,75 \pm 0,05$

пользованием в качестве отвердителей ароматических аминов, что резко снижает время жизни неспособности рабочих композиций. Именно поэтому для синтеза рабочих композиций литьевых составов на основе полиуретанмочевин используют форполимеры, весьма близкие по свойствам к истинным (соотношение между NCO и OH-группами составляет обычно 2,03 – 2,06). Зато использование в расчете навесок для передового синтеза задаваемого соотношения $k = 3$ позволило заведомо избежать получения высоковязких форполимеров, неудобных при выполнении анализа.

В табл. 1 приведены данные по определению содержания изоцианатных групп в передовых образцах форполимеров и расчета соответствующих молекулярных масс исходных олигомерных диолов.

Проверку правильности определения молекулярных масс проводили согласно методике получением истинного форполимера при мольном отношении NCO- и OH-групп, равном 2,06. Полученное значение содержания NCO-групп в форполимере сравнивали с рассчитанным по следующей формуле (табл. 2):

$$\text{NCO}_{\text{теор}} = \frac{84(k-1)}{M_{\text{олиг}} + kM_{\text{дииз}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $M_{\text{олиг}}$ — молекулярная масса олигомерного диола; $M_{\text{дииз}}$ — молекулярная масса диизоцианата; k — количество молекул диизоцианата, приходящееся на одну молекулу олигомерного диола; 84 — молекулярная масса двух NCO-групп.

Статистически незначимое различие расчетного и экспериментального значений содержания NCO-групп в полученном форполимере подтверждает правильность предложенного способа оп-

ределения молекулярной массы олигомерных диолов.

Заключение

Таким образом, разработан простой метод оценки содержания изоцианатных групп в уретановых форполимерах на основе бифункциональных олигомеров неустановленной молекулярной массы. Данный метод позволяет также оценить молекулярную массу указанных олигомерных диолов. Получены уравнения, связывающие ожидаемое содержание изоцианатных групп в форполимере с величинами навесок исходных компонентов. Этот универсальный метод может быть рекомендован как дополнительный для оценки молекулярной массы олигомерных диолов в заводских лабораториях.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственной бюджетной темы АААА-А18-118022290056-8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бюист Дж. М. Композиционные материалы на основе полиуретанов: пер. с англ. под ред. Ф. А. Шутова. — М.: Химия, 1982. — 240 с.
2. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры: пер. с англ. под ред. Н. П. Апухтиной. — Л.: Химия, 1973. — 304 с.
3. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений — М.: Издательство АН СССР, 1963. — 335 с.
4. ГОСТ 25261–82. Полиэфиры простые и сложные для полиуретанов. Метод определения гидроксильного числа. — М.: Изд-во стандартов, 1982. — 6 с.
5. Padilha de Paula J., Farago P. V., Binhara P. B., et al. Determination of hydroxyl number in aliphatic polyesters and polyethers using a colorimetric method / Polymer Testing. 2008. Vol. 27. N 6. P. 675 – 678.

6. **Темникова Е. В., Хасанов М. Н., Биктимерова А. С.** Определение гидроксильного числа полиэтиленгликолей методом дифференциальной сканирующей калориметрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 9. С. 22 – 26.
7. **Otey F. H., Zagoren B. L., Mehlretter C. L.** Determination of Hydroxyl Number of Polyoxyalkylene Ethers by Reaction with Toluene Diisocyanate / J. Appl. Polymer Sci. 1964. Vol. 8. P. 1985 – 1989.
8. ASTM D 2572–97. Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers. <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2572-97.htm> (дата обращения 9 августа 2019).

REFERENCES

1. **Buist J. M.** Developments in Polyurethane. Vol. 1. — London: Applied Science Publishers LTD, 1978. — 280 p.
2. **Wright P., Cumming A. P. C.** Solid polyurethane elastomers. — London: Maclaren and Sons, 1969. — 338 p.
3. **Rafikov S. R., Pavlova S. A., Tverdokhlebova I. I.** Methods for determination of molecular weights and polydispersity of high molecular compounds. — Moscow: Izd. AN SSSR, 1963. — 335 p. [in Russian].
4. State standard GOST 25261–82. Polyethers and polyesters for polyurethanes. Method of hydroxyl value determination. — Moscow: Izd. standartov, 1982. — 6 p. [in Russian].
5. **Padilha de Paula J., Farago P. V., Binhara P. B., et al.** Determination of hydroxyl number in aliphatic polyesters and polyethers using a colorimetric method / Polymer Testing. 2008. Vol. 27. N 6. P. 675 – 678.
6. **Temnikova Ye. V., Khasanov M. N., Biktimerova A. S.** Determination of hydroxyl number of polyethylene glycols (PEG) by differential scanning calorimetry / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 9. P. 22 – 26 [in Russian].
7. **Otey F. H., Zagoren B. L., Mehlretter C. L.** Determination of Hydroxyl Number of Polyoxyalkylene Ethers by Reaction with Toluene Diisocyanate / J. Appl. Polymer Sci. 1964. Vol. 8. P. 1985 – 1989.
8. ASTM D 2572–97. Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers. <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2572-97.htm> (accessed August 9, 2019).