

SINTEZA TERMOPLASTI NEGA POLIURETANA NA OSNOVI POLIBUTADIENDIOLA

POLYBUTADIENEDIOL BASED SYNTHESIS OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE

DAMJANA KRJANC¹, I. DIMITRIEVSKI¹, T. MALAVA^{1,2}

¹SAVA, d.d., Razvojno tehnološki inštitut, [Kofjelo]ka 6, 4000 Kranj

²Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Sintetizirali smo termoplasti-ni poliuretani na osnovi polibutadiendiola. Za doseganje uporabnih lastnosti so potrebne dovolj visoke molske mase (M_w nad 100000 g/mol), zato smo pri danih reakcijskih pogojih spreminjali odstotek prebitnega izocianata. Določili smo kinetiko reakcije ter izmerili molske mase in viskoznosti.

Ključne besede: termoplasti-ni poliuretani, polibutadiendioli

Thermoplastic polyurethane on the polybutadienediol basis has been synthesized. To obtain good mechanical properties, the synthesized polymers should be at high molecular weight ($M_w > 10^5$ g/mol). To vary the molecular weight, the surplus isocyanate has been varied at given reaction conditions. Reaction kinetics and molecular weight have been determined and measurements of viscosity have been carried out.

Key words: thermoplastic polyurethane, polybutadienediol

1 UVOD

Termoplasti-ni poliuretani so linearne makromolekule z značilno uretansko skupino. Komercialno jih pridobivamo z adicijo diizocianatov in diolov. Kot dioli prevladujejo poliestri in polietri, ki so občutljivi za hidrolizo. Z uporabo diolov brez estrskih in etrskih skupin lahko hidrolitsko obstojnost izboljšamo. Polibutadiendioli je nenasičeni ogljikovodik višje molske mase s koninima hidroksilnima skupinama. Poliuretani na osnovi tega poliola so elastični tudi pri nižjih temperaturah in odporni proti mrazu, kemikalijam in hidrolizi.

Namen dela je bil sintetizirati termoplasti-ni poliuretani na bazi polibutadiendiola, 1,4-butandiola kot podaljševala verige in 4,4'-metilenbis(fenilizocianata) (MDI). Rastopinska polimerizacija je tekla pri temperaturi 65°C, njen potek smo spremljali z izginevanjem izocianatnega traku v infrarde-em spektru, produkte pa smo opredelili z gelso prepustnostno kromatografijo.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Materiali

- polioli: Krasol LBH (polibutadiendioli), $M_n = 2750 \pm 50$ g/mol, proizvajalec Kaučuk, Republika Slovenija
- izocianat: Desmodur MS 44 (4,4'-metilenbis(fenilizocianat)) - MDI, proizvajalec Bayer
- podaljševala verige: 1,4-butandiol (brezvodni), proizvajalec Fluka
- topilo: N,N-dimetilformamid - DMF (brezvodni), proizvajalec Aldrich

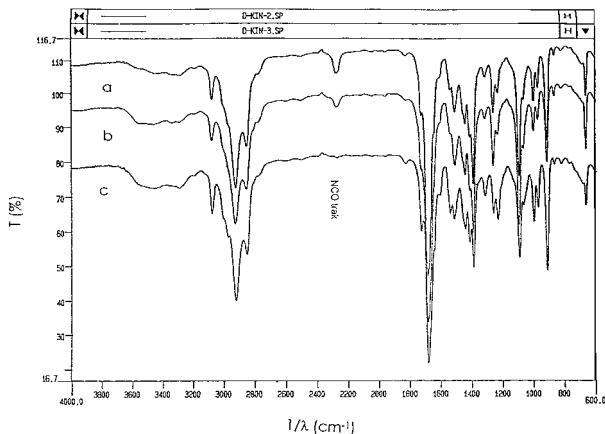
2.2 Aparatura^{1,2}

Termoplasti-ne poliuretane smo sintetizirali v aparaturi, ki smo jo sestavili iz dvolitrskega reaktorja, povratnega hladilnika, uvajalke za inertni plin, termometra, lopastnega mešalca z okroglimi odprtini in motorja za regulacijo obratov. Kot inertni plin smo uvajali argon. Reaktor smo ogrevali preko oljne kopeli.

2.3 Sinteza^{1,2}

Sintetizirali smo termoplasti-ne poliuretane v razmerju reaktantov polibutadiendioli : butandiol : 4,4'-metilenbis(fenilizocianat) 1 : 5 : 6. Ker v reakcijo vstopa tudi zrak, ki prinaša vlago, ki poruši stehiometrično razmerje med izocianatnimi in hidroksilnimi skupinami, smo, da bi dosegli nižjo molsko maso, spreminjali prebitek MDI od 0% do 3,5%, v različnih poskusih, ko smo tehtali vse reaktante v suhi komori, pa celo do 10%.

V stekleni reaktor smo zatehtali 50 g polibutadiendiola in ga v vakuumu pri 65°C sušili 6 ur. Po končanem vakuumiranju smo dodali 100 ml DMF in 25,42 g + izbran prebitek MDI. MDI smo hranili v zmrzovalniku. Reakcija je tekla pri 65°C. Po 3 urah smo reakcijsko zmes ohladili na 40°C ter dodali 150 ml DMF in 7,63 g butandiola. Za vlago občutljive komponente, DMF in 1,4-butandiol, smo tehtali v suhi komori, kjer je bila vsebnost vlage 0,3%. Zaradi močno eksotermne reakcije je temperatura reakcijske zmesi narasla za 10°C. Ko se je temperatura ustalila pri 50°C smo reakcijsko zmes ponovno segreti do 65°C in jo gredli pri tej temperaturi toliko časa, da je reakcija potekla do konca, približno 3 ure. Mešali smo ves čas reakcije. Z naraščanjem molske mase poliuretana se je povečala viskoznost reakcijske



Slika 1: Prikaz zni'evanja signala proste skupine NCO med reakcijo (a = 0 min, b = 90 min, c = 240 min)

Figure 1: Decreasing of the free NCO group signal during reaction (a = 0 min, b = 90 min, c = 240 min)

zmesi, zato smo jo po potrebi uravnavali z dodatkom topila.

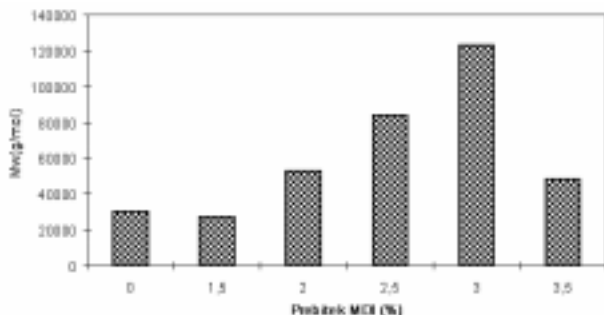
2.4 Metode

IR-spektroskopija

S spektrometrom Perkin Elmer FT-IR (tip 1725 X) smo spremljali potek sinteze. Opazovali smo izginevanje trakov proste skupine NCO pri 2273 cm⁻¹. Vzorce smo nana{ali med dve plo{-ici NaCl.

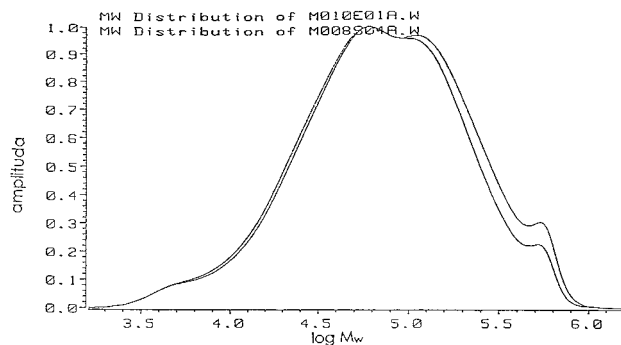
Gelska prepustnostna kromatografija

Povpre- ne molske mase vzorcev smo izmerili s teko-inskim kromatografom Hewlet Packard, HP 1090. Vzorce smo najprej posu{ili in nato pripravili 0,1% raztopine v THF-u. Uporabili smo kolone Lichrogel PS 400, PS 40 in PS 4 ter injektor za vbrizgavanje vzorca s prostornino 100 μl. Pretok topila je bil 1 ml/min. Uporabili smo detektor na lomni koli-nik. Molske mase smo merili relativno na polistirenske standarde.



Slika 2: Molske mase termoplasti-nih poliuretanov z razli-nim odstotkom prebitnega MDI

Figure 2: Molecular weights of thermoplastic polyurethanes with different percentage of surplus MDI



Slika 3: Porazdelitev molskih mas pri sintezah PU, izvedenih pod enakimi pogoji

Figure 3: Molecular weight distribution at syntheses of PU performed under the same conditions

Merjenje viskoznosti

Viskoznosti 30% raztopin termoplasti-nih poliuretanov smo izmerili na Brookfieldovem digitalnem viskozimetru (model DV - II) z izbiro ustreznih vreten, pri temperaturi 25°C.

3 REZULTATI IN RAZPRAVA

Potek in kinetiko 1. stopnje poliuretanske reakcije smo spremljali z IR spektroskopijo. Zmanj{evanje traku proste skupine NCO je prikazano na **sliki 1**.

Iz eksperimentalnih podatkov, kjer x pomeni konverzijo v -asu t, smo narisali diagram x/(1-x) v odvisnosti od -asa pri razli-nih temperaturah. Dobili smo pre-mice z naklonom k. Tako smo potrdili, da je reakcija med MDI in polibutadiendiolum prete'no drugega reda^{3,4}. Konstante reakcijskih hitrosti so podane v **tabeli 1**.

Tabela 1: Izra-unane konstante reakcijskih hitrosti za reakcijo med polibutadiendiolum in MDI pri temperaturah 55°C, 60°C in 65°C

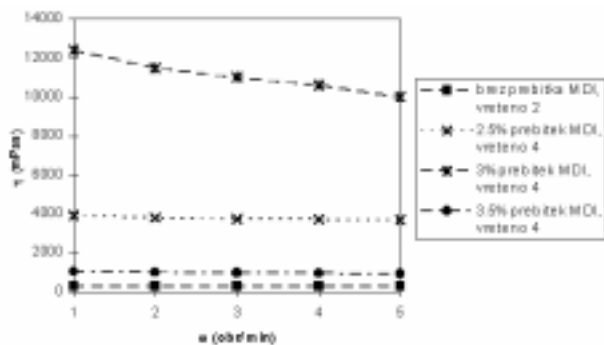
Table 1: Calculated reaction rate constants for polybutadienediol - MDI reaction at temperatures 55°C, 60°C and 65°C

T (°C)	k (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
55	5,5.10 ⁻⁴
60	7,7.10 ⁻⁴
65	9,7.10 ⁻⁴

Aktivacijsko energijo sistema smo dolo-ili z Arrheni-usovo ena-bo⁵ in je 53 kJ/mol. Vrednost se ujema z navedbami v literaturi⁶.

Masna povpre-ja molskih mas (M_w) produktov z razli-nim odstotkom prebitnega izocianata so prikazana na **sliki 2**.

Najvi{jo M_w smo pri uporabljenih materialih in pogo-jih dela dosegli pri 3% prebitku izocianata. V za-etnih poskusih, ko {e nismo tehtali reaktantov v suhi komori, so bile dose' ene mnogo ni' je molske mase, kar ka'e na izjemno ob-utljivost reakcije za vlago.



Slika 4: Viskoznosti nekaterih sintetiziranih produktov z različnim deležem prebitnega MDI v odvisnosti od obodne hitrosti vreten

Figure 4: Viscosities of some products synthesized with the different amount of surplus MDI as a function of cylinders' rotation rate

Slika 3 prikazuje porazdelitev molskih mas produktov dveh sintez, izvedenih pod enakimi pogoji in s 3% prebitkom MDI. Pri obeh sintezah lahko ugotovimo dokaj dobro ponovljivost porazdelitve molskih mas.

Viskoznosti raztopin termoplastičnih poliuretanov pri temperaturi 25°C z naraščajočo obodno hitrostjo vreten, ki je sorazmerna s strižno hitrostjo, padajo (slika 4).

Sklepamo lahko na psevdoplastično obnašanje poliuretanskih raztopin, predvsem tistih z višjimi molskimi masami.

4 SKLEP

Sintetizirali smo termoplastični poliuretan na osnovi polibutadiendiola. Potrdili smo drugi red reakcije med polibutadiendiolom in MDI, dolo-ili konstante reakcijskih hitrosti, ki so od $5,5 \cdot 10^{-4}$ do $9,7 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, in aktivacijsko energijo sistema. S poskusi smo ugotovili, da pri danih pogojih dela in uporabljenih materialih dosegamo najvišje molske mase s 3% prebitkom MDI.

5 LITERATURA

- ¹D. Dietrich, E. Grigat, H. Hahn, *Chemische und physikalisch - chemische Grundlagen der Polyurethan - Chemie*, v G. Oertel, *Kunststoff Handbuch 7, Polyurethane*, Carl Hanser Verlag, München, 1983
- ²D. Russel, R. Moore, W. C. Whelchel, *A TPE based on p-phenylene diisocyanate*, *Rubber & Plastics News*, 1991
- ³J. W. Baker, J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.*, (1974) 713
- ⁴S. D. Lipshitz, C. W. Macosko, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21 (1977) 2029
- ⁵O. Levenspil, *Osnovi teorije i projektovanja hemijskih reaktora*, poglavje 2, LS, TMF Beograd, 1979
- ⁶M. B. Couitinho, M. C. G. Rocha, *Eur. Polym. J.*, 27 (1991) 215