

**КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА МВР ЦЕПЕЙ МЕЖДУ  
УЗЛАМИ РАЗВЕТВЛЕНИЯ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ И ЛИНЕЙНЫХ  
МОЛЕКУЛ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МВР ПРЕПОЛИМЕРА  
В РЕАКЦИЯХ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
И ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ**

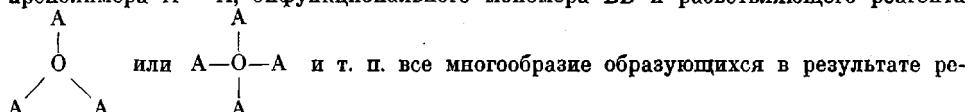
***B. B. Евреинов, Ю. Г. Ткач, С. Г. Энтелис***

Ранее было рассмотрено влияние молекулярно-весового распределения (МВР) исходного преполимера ( $MVR_0$ ) на МВР конечного продукта в реакциях неравновесной линейной поликонденсации [1, 2].

При решении задачи использована методика, предложенная Бэмфордом и Джексоном [3] для расчета МВР результирующего полимера в зависимости от  $MVR_0$  и кинетической схемы реакции.

В данной работе рассмотрено влияние  $MVR_0$  бифункционального преполимера различной полидисперсности на МВР цепей между узлами разветвления, боковых цепей и линейных молекул в реакциях трехмерной поликонденсации. Предлагаемая работа является частью исследования по связи  $MVR_0$  олигомеров со свойствами и структурой полиуретанов, полученных на основе дизоцианатов и олигомерных полизифирдиолов в присутствии разветвляющего реагента — многоатомного спирта.

При использовании в качестве исходных реагентов полидисперсного линейного преполимера  $A \sim A$ , бифункционального мономера  $BB$  и разветвляющего реагента

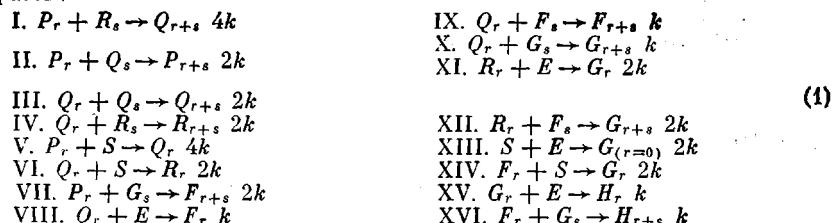


акции функциональных групп А и В линейных, разветвленных и спиральных структур может быть сведено к молекулам и фрагментам следующих типов:  $A \sim A(P_r)$ ,  $A \sim B(Q_r)$ ,  $B \sim B(R_r)$ ,  $BB(S)$ ,  $o - A(E)$ ,  $o \sim A(F_r)$ ,  $o \sim B(G_r)$ ,  $o - o(H_r)$ . Здесь А и В — концевые функциональные группы;  $r$  — число мономерных единиц в линейных молекулах и фрагментах;  $P_r$ ,  $Q_r$ ,  $R_r$  — концентрации каждого из типов линейных молекул с длиной  $r$ ,  $E$ ,  $F_r$ ,  $G_r$ ,  $H_r$  — концентрации фрагментов;  $S$  и  $E$  — концентрации мономера и фрагмента  $o - A$  разветвляющего реагента соответственно;  $o$  — узел разветвления.

На основании анализа ряда кинетических схем, которые отличались друг от друга различными формами записи разветвляющего реагента, мы остановились на варианте, когда разветвляющий реагент любой функциональности или их смесь, могут быть представлены фрагментом  $o - A$ . Тогда ( $o$ ) в молекулах типа  $E$ ,  $F$ ,  $G$  и  $H$  — узел разветвления, а  $E = E' \Phi$ , где  $E'$  и  $\Phi$  — концентрация и функциональность разветвляющего реагента соответственно.

При такой форме записи потеря определенной информации о «конструкции» макромолекул, содержащих фрагменты  $F$ ,  $G$  и  $H$ , компенсируется возможность получить функции МВР каждого из рассматриваемых типов молекул и фрагментов в аналитической форме.

Кинетическая схема реакций при взаимодействии преполимера  $A \sim A$  с мономером  $BB$  в присутствии разветвляющего реагента  $o - A$  может быть записана следующим образом:



Первые шесть реакций соответствуют случаю линейной поликонденсации. При записи кинетической схемы (1) допускались следующие предположения: 1) реакционноспособные группы А и В не реагируют сами с собой; 2) А и В реагируют друг с другом с константой скорости  $k$ , не зависящей от длины цепи макромолекулы,  $-dA/dt = -dB/dt = kAB$ ; 3) нет побочных реакций с участием функциональных групп, в частности циклизации для линейных молекул.

Пусть  $P$  — суммарная концентрация молекул типа  $A \sim A$ , т. е.

$$P = \sum_{r=1}^{\infty} P_r$$

Аналогичным образом

$$Q = \sum_{r=1}^{\infty} Q_r; \quad R = \sum_{r=1}^{\infty} R_r; \quad F = \sum_{r=1}^{\infty} F_r; \quad G = \sum_{r=0}^{\infty} G_r; \quad H = \sum_{r=0}^{\infty} H_r \quad (2)$$

В любой момент времени  $t$  концентрации функциональных групп А и В в реакционной системе

$$A = 2P + Q + E + F, \quad B = Q + 2R + 2S + G \quad (3)$$

$$\text{При } t = 0, \quad A_0 = 2P_0 + E_0, \quad B_0 = 2S_0, \quad Q_0 = R_0 = F_0 = G_0 = H_0 = 0 \quad (4)$$

Введем обозначения

$$\rho = E_0 / A_0, \quad \delta = B_0 - A_0 / A_0 \quad (5)$$

и новую переменную  $a = A / A_0$ , тогда  $B - A = B_0 - A_0 = A_0 \cdot \delta$

$$B = A_0(a + \delta) \quad (6)$$

Скорость исчезновения групп А и В, учитывая (6), равна

$$-dA / dt = -dB / dt = kA_0^2 a(a + \delta),$$

а связь между переменными  $a$  и  $t$  имеет вид

$$-da / dt = kA_0 a(a + \delta) \quad (7)$$

Система кинетических уравнений для схемы (1), в которой переменная  $t$  заменена на  $a$  и использованы выражения (2), (3) и (6), приведена ниже

$$\begin{aligned} -A_0 a(a + \delta) \frac{dP}{da} &= -2A_0(a + \delta)P + 2PQ \\ -A_0 a(a + \delta) \frac{dQ}{da} &= -2A_0 \left( a + \frac{\delta}{2} \right) Q + Q^2 + 4RP + 4SP \\ -A_0 a(a + \delta) \frac{dR}{da} &= -2A_0 aR + Q(2R + 2S) \\ -A_0 a(a + \delta) \frac{dS}{da} &= -2A_0 aS \\ -A_0 a(a + \delta) \frac{dE}{da} &= -A_0(a + \delta)E \\ -A_0 a(a + \delta) \frac{dF}{da} &= -A_0(a + \delta)F + FQ + 2PG \\ -A_0 a(a + \delta) \frac{dG}{da} &= -A_0 aG + QG + (2R + 2S)(F + E) \\ -A_0 a(a + \delta) \frac{dH}{da} &= G(F + E) \end{aligned} \quad (8)$$

Решая систему уравнений (8) с использованием начальных условий (4), получаем

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{2} A_0 \frac{(1 - \rho)(1 + \delta)a^2}{1 + \delta - (1 - \rho)(1 - a)^2}; \quad E = A_0 \rho a \\ Q &= A_0 \frac{(1 - \rho)(a + \delta)(1 - a)a}{1 + \delta - (1 - \rho)(1 - a)^2}; \quad F = A_0 \frac{\rho(1 - \rho)(1 - a)^2 a}{1 + \delta - (1 - \rho)(1 - a)^2} \\ R &= \frac{1}{2} A_0 \frac{1}{1 + \delta} \frac{(1 - \rho)(a + \delta)^2(1 - a)^2}{1 + \delta - (1 - \rho)(1 - a)^2}; \quad G = A_0 \frac{\rho(a + \delta)(1 - a)}{1 + \delta - (1 - \rho)(1 - a)^2} \\ S &= \frac{1}{2} A_0 \frac{(a + \delta)^2}{1 + \delta}; \quad H = \frac{1}{2} A_0 \frac{\rho^2(1 - a)^2}{1 + \delta - (1 - \rho)(1 - a)^2} \end{aligned} \quad (9)$$

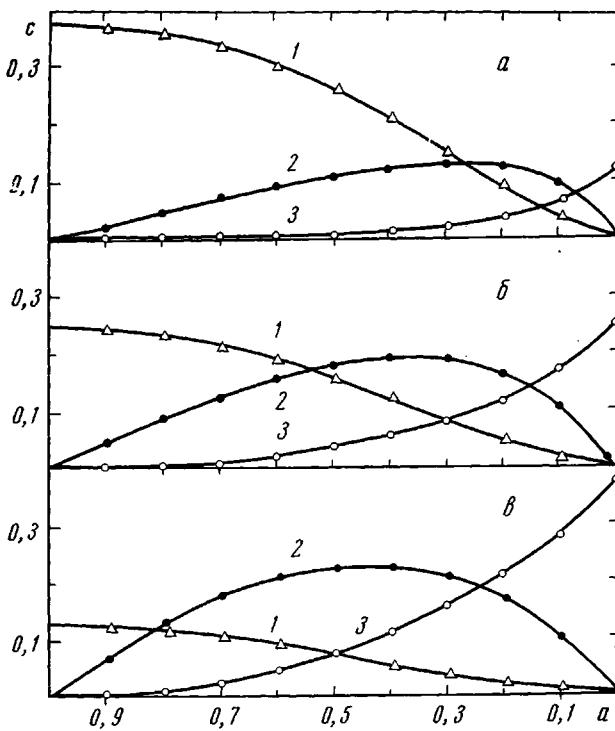


Рис. 1. Зависимость приведенных суммарных концентраций  $c$  (отн. ед.) линейных молекул и фрагментов сетки от глубины превращения  $a$  при исходных концентрациях разветвляющего реагента  $\rho = 0,25$  (а);  $0,50$  (б) и  $0,75$  (в),  $A_0 = 1$  г-экв/л,  $\delta = 0$ ,  $f = 0$ :

$c$ : 1 —  $(P + Q + R) / A_0$ , 2 —  $(G + F) / A_0$  и 3 —  $H / A_0$

При  $\rho = 0$   $E = F = G = H = 0$  и выражения для  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  и  $S$  имеют такой же вид, как для случая линейной поликонденсации [3]. На рис. 1 представлены кривые изменения суммарных концентраций каждого из рассматриваемых типов молекул и фрагментов от  $a$  для ряда значений  $\rho$  при  $A_0 = 1$ ,  $\delta = 0$ .

Уравнения (9) позволяют рассчитать суммарные количества молекул или фрагментов различных типов.

Для определения МВР каждого из типов молекул кинетические уравнения для схемы (1), используя уравнения (2), (3) и (7), можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 -A_0 a(a + \delta) \frac{dP_r}{da} &= -2(A_0 a + \delta) P_r + 2 \sum_{s=1}^{r-1} P_s Q_{r-s} \quad (\text{а}) \\
 -A_0 a(a + \delta) \frac{dQ_r}{da} &= -2 \left( A_0 a + \frac{\delta}{2} \right) Q_r + 4 \sum_{s=1}^{r-1} P_s R_{r-s} + \sum_{s=1}^{r-1} Q_s Q_{r-s} + 4P_r S \quad (\text{б}) \\
 -A_0 a(a + \delta) \frac{dR_r}{da} &= -2A_0 a R_r + 2 \sum_{s=0}^{r-1} R_s Q_{r-s} + 2Q_r S \quad (\text{в}) \\
 -A_0 a(a + \delta) \frac{dF_r}{da} &= -A_0(a + \delta) F_r + 2 \sum_{s=0}^{r-1} G_s P_{r-s} + Q_r E + \sum_{s=1}^{r-1} F_s Q_{r-s} \quad (\text{г}) \\
 -A_0 a(a + \delta) \frac{dG_{(r=0)}}{da} &= -A_0 a G_{(r=0)} + 2SE \quad (\text{д})
 \end{aligned} \tag{10}$$

$$-A_0a(a+\delta) \frac{dG_r}{da} = -A_0aG_r + \sum_{s=0}^{r-1} G_sQ_{r-s} + 2ER_r + 2 \sum_{s=1}^{r-1} R_sF_{r-s} + 2F_rS \quad (e)$$

$$-A_0a(a+\delta) \frac{dH_{(r=0)}}{da} = G_{(r=0)}E \quad (ж)$$

$$-A_0a(a+\delta) \frac{dH_r}{da} = G_rE + \sum_{s=0}^{r-1} G_sF_{r-s} \quad (з)$$

В системе уравнений (10)  $G_{(r=0)}$  и  $H_{(r=0)}$  — фрагменты типа о—АВВ и о—АВА—о. Если левую и правую части уравнений системы (10) умножить на  $e^{-pr}dr$ , где  $p$  — комплексная переменная, и проинтегрировать по  $r$  в пределах от 0

до  $\infty$ , заменив суммы интегралами типа  $\int_0^r P_r Q_{r-s} ds$  (уравнения (д), (е), (ж) и (з) предварительно суммируются), то система уравнений (10) имеет вид

$$\begin{aligned} -A_0a(a+\delta)(dX/da) &= -2(A_0a+\delta)X + 2XY \\ -A_0a(a+\delta)(dY/da) &= -2 \left( A_0a + \frac{\delta}{2} \right) Y + 4XZ + Y^2 + 4XS \\ -A_0a(a+\delta)(dZ/da) &= -2A_0aZ + 2YZ + 2YS \\ -A_0a(a+\delta)(dU/da) &= -A_0(a+\delta)U + 2XV + (E+U)Y \\ A_0a(a+\delta)(dV/da) &= -A_0aV + YV + 2Z(E+U) + 2S(E+U) \\ -A_0a(a+\delta)(dW/da) &= (E+U)V, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $X, Y, Z, U, V, W$  — интегральные представления Лапласа для функций  $P_r, Q_r, R_r, F_r, G_r$  и  $H_r$  соответственно. Решая систему уравнений (11) (решение подобных систем приведено в работе [3]), получаем

$$\begin{aligned} X &= \frac{A_0X_0(1+\delta)a^2}{A_0(1+\delta)-2X_0(1-a)^2}, & U &= \frac{2A_0X_0\rho(1-a)^2a}{A_0(1+\delta)-2X_0(1-a)^2} \\ Y &= \frac{2A_0X_0(a+\delta)(1-a)a}{A_0(1+\delta)-2X_0(1-a)^2}, & V &= \frac{A_0^2\rho(a+\delta)(1-a)}{A_0(1+\delta)-2X_0(1-a)^2} \\ Z &= \frac{1}{1+\delta} \cdot \frac{A_0X_0(a+\delta)^2(1-a)^2}{A_0(1+\delta)-2X_0(1-a)^2}, & W &= \frac{1}{2} \cdot \frac{A_0^2\rho^2(1-a)^2}{A_0(1+\delta)-2X_0(1-a)^2} \end{aligned} \quad (12)$$

где  $X_0$  — интегральное изображение Лапласа для числовой функции МВР исходного преполимера.

Система уравнений (12) может быть использована для вычисления: 1) числовых функций МВР конечных продуктов — линейных молекул и фрагментов  $R_r, G_r$  и  $H_r$  ( $B_0 > A_0$ ) или  $P_r, F_r$  и  $H_r$  ( $A_0 > B_0$ ), когда функциональные группы одного из типов, А или В, полностью израсходованы, при этом  $a = 0$  для  $B_0 > A_0$  и  $a + \delta = 0$  для  $A_0 > B_0$ ; 2) трансформации исходного распределения  $P_r^0$  в ходе реакции.

Для этого числовую функцию МВР исходного преполимера  $P_r^0$ , представленную в аналитической форме, преобразуют по Лапласу в ее изображение  $X_0$  и из (12) после обратного преобразования получают числовые функции МВР для  $P_r, Q_r, R_r, F_r, G_r$  и  $H_r$ . Суммарные распределения линейных молекул и фрагментов  $F$  и  $G$  в этом случае соответственно равны  $\sum_{\text{лин}} = (P_r + Q_r + R_r)$ ,  $\sum_{\text{разв}} = (G_r + F_r)$ .

В качестве одной из функций, позволяющей описывать набор исходных распределений различной полидисперсности, нами была выбрана функция, предложенная ранее в работах [4, 5]

$$P_r^0 = P_0 \frac{v^\alpha r^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} e^{-vr}, \quad (13)$$

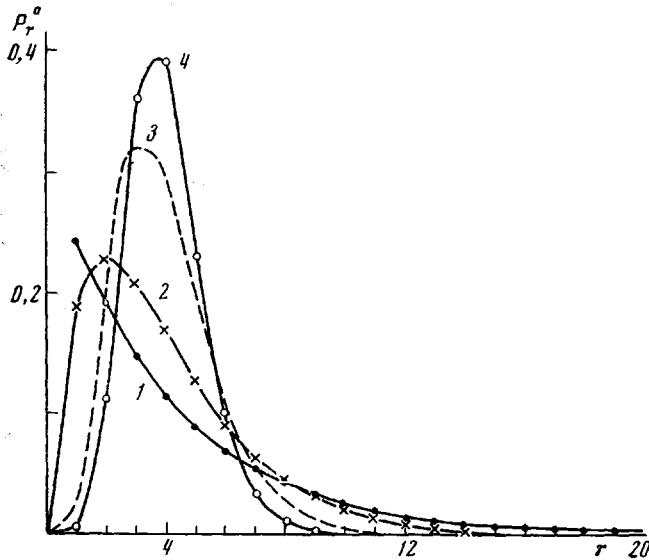


Рис. 2. Вид функции  $P_r^0$  при значениях параметра  $a = 1$  (1), 2 (2), 6 (3) и 10 (4) и  $\gamma = 0,25$  (1), 0,50 (2), 1,50 (3) и 1,10 (4). Значения  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$  (1), 1,50 (2), 1,46 (3), 1,10 (4). Здесь и на рис. 3—6  $\bar{M}_n = 800$ ;  $M_0 = 200$

где  $a$  и  $\gamma$  — параметры, а  $\Gamma(a)$  — гамма-функция Эйлера. Для целочисленных значений  $a$   $\Gamma(a) = (a-1)!$ .  $P_0 = m / \bar{M}_n$  — исходная концентрация олигомера A  $\rightsquigarrow$  A,  $m$  и  $\bar{M}_n$  — навеска и среднечисленный молекулярный вес олигомера соответственно. Нетрудно показать, что для уравнения (13)\* справедливы следующие соотношения:

$$\bar{M}_n = M_0 a / \gamma; \quad \bar{M}_w = M_0 (a+1) / \gamma; \quad \bar{M}_w / \bar{M}_n = (a+1) / a,$$

где  $M_0$  — вес звена олигомера.

Следует отметить, что при  $a = 1$  выражение (13) описывает наиболее вероятное распределение по длинам цепи.

Вид функции  $P_r^0$  при различных значениях параметров  $a$  и  $\gamma$ , рассчитанных на 1 г исходного олигомера ( $\bar{M}_n = 800$ ,  $M_0 = 200$ ), приведен на рис. 2.

Образ Лапласа для уравнения (13) имеет вид

$$X_0 = P_0 [\gamma / (p + \gamma)]^a \quad (14)$$

Из системы (12) после подстановки в нее выражения (14) и обратного преобразования получим

$$\begin{aligned} P_r &= \eta_p \varphi(r); & F_r &= \eta_F \varphi(r) \\ Q_r &= \eta_Q \varphi(r); & G_r &= k \eta_G \varphi(r) + \eta_C \xi(r) \\ R_r &= \eta_R \varphi(r); & H_r &= k \eta_H \varphi(r) + \eta_H \xi(r), \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} \eta_P &= \frac{1}{2} A_0 a^2 (1-\rho); & \eta_Q &= A_0 \frac{a+\delta}{1+\delta} a (1-a) (1-\rho) \\ \eta_R &= \frac{1}{2} A_0 \left( \frac{a+\delta}{1+\delta} \right)^2 (1-a)^2 (1-\rho); & \eta_F &= A_0 \frac{1}{1+\delta} a (1-a)^2 \rho (1-\rho) \\ \eta_G &= A_0 \frac{a+\delta}{1+\delta} (1-a) \rho = G_{(r=0)}; & \eta_H &= \frac{1}{2} A_0 \frac{1}{1+\delta} (1-a)^2 \rho^2 = H_{(r=0)} \\ k &= \begin{cases} 0 & r=0 \\ \frac{1}{1+\delta} (1-a)^2 (1-\rho) & r>0 \end{cases}; & \xi(r) &= \begin{cases} 1 & r=0 \\ 0 & r>0 \end{cases} \end{aligned} \quad (16)$$

\* Функция (13) была предложена Шульцем [4] и затем использована Зиммом [5] при рассмотрении рассеяния света раствором полидисперсного полимера. Функция позволяет описывать набор мономодальных распределений различной полидисперсности с различными положениями максимумов относительно  $r$ .

Вид функций  $\varphi(r)$  зависит от величины параметра  $\alpha$ . Ниже приведены значения  $\varphi(r)$  для  $\alpha = 1-10$ , [ $\chi = (k)^{1/\alpha}$ ]

$$\alpha = 1 \quad \varphi(r) = \gamma \exp(-\gamma r) \exp(k\gamma r)$$

$$\alpha = 2 \quad \varphi(r) = \gamma \frac{1}{\chi} \exp(-\gamma r) sh(\chi\gamma r)$$

$$\alpha = 3 \quad \varphi(r) = \frac{\gamma}{3\chi^2} \exp(-\gamma r) \left\{ \exp(\chi\gamma r) - \exp\left(-\frac{1}{2}\gamma\chi r\right) \times \right. \\ \left. \times \left[ \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\chi\gamma r\right) + \sqrt{3} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\chi\gamma r\right) \right] \right\}$$

$$\alpha = 4 \quad \varphi(r) = \frac{\gamma}{2\chi^3} \exp(-\gamma r) \{ sh(\chi\gamma r) - \sin(\chi\gamma r) \}$$

$$\alpha = 5 \quad \varphi(r) = \frac{\gamma}{\chi^4} \exp(-\gamma r) \{ 0,2000 \exp(\chi\gamma r) + 0,1236 \exp(c_1\chi\gamma r) \cos(s_1\chi\gamma r) - \\ - 0,3804 \exp(c_1\chi\gamma r) \sin(s_1\chi\gamma r) - 0,3236 \exp(c_2\chi\gamma r) \cos(s_2\chi\gamma r) - \\ - 0,2531 \exp(c_2\chi\gamma r) \sin(s_2\chi\gamma r) \},$$

где  $c_1 = 0,3090$ ,  $c_2 = -0,8090$ ,  $s_1 = 0,9510$ ,  $s_2 = 0,5878$

$$\alpha = 6 \quad \varphi(r) = \frac{\gamma}{3\chi^5} \exp(-\gamma r) \left\{ sh(\chi\gamma r) + sh\left(\frac{1}{2}\chi\gamma r\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\chi\gamma r\right) - \right. \\ \left. - \sqrt{3} ch\left(\frac{1}{2}\chi\gamma r\right) \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\chi\gamma r\right) \right\}$$

$$\alpha = 7 \quad \varphi(r) = \frac{\gamma}{\chi^6} \exp(-\gamma r) \{ 0,1429 \exp(\chi\gamma r) + 0,1781 \exp(c_1\chi\gamma r) \cos(s_1\chi\gamma r) - \\ - 0,06355 \exp(c_2\chi\gamma r) \cos(s_2\chi\gamma r) - 0,2574 \exp(c_3\chi\gamma r) \cos(s_3\chi\gamma r) - \\ - 0,2233 \exp(c_1\chi\gamma r) \sin(s_1\chi\gamma r) - 0,2786 \exp(c_2\chi\gamma r) \sin(s_2\chi\gamma r) - \\ - 0,1239 \exp(c_3\chi\gamma r) \sin(s_3\chi\gamma r) \},$$

где  $c_1 = 0,6235$ ,  $c_2 = -0,2225$ ,  $c_3 = -0,9010$

$s_1 = 0,7818$ ,  $s_2 = 0,9749$ ,  $s_3 = 0,4339$

$$\alpha = 8 \quad \varphi(r) = \frac{\gamma}{4\chi^7} \exp(-\gamma r) \left\{ sh(\chi\gamma r) - \sin(\chi\gamma r) + \right. \\ \left. + \sqrt{2} sh\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\chi\gamma r\right) \cos\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\chi\gamma r\right) - \sqrt{2} ch\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\chi\gamma r\right) \sin\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\chi\gamma r\right) \right\}$$

$$\alpha = 9 \quad \varphi(r) = \frac{\gamma}{\chi^8} \exp(-\gamma r) \{ 0,1111 \exp(\chi\gamma r) + 0,1702 \exp(c_1\chi\gamma r) \cos(s_1\chi\gamma r) + \\ + 0,03859 \exp(c_2\chi\gamma r) \cos(s_2\chi\gamma r) - 0,1111 \exp(c_3\chi\gamma r) \cos(s_3\chi\gamma r) - \\ - 0,2088 \exp(c_1\chi\gamma r) \cos(s_4\chi\gamma r) - 0,1429 \exp(c_2\chi\gamma r) \sin(s_1\chi\gamma r) - \\ - 0,2188 \exp(c_3\chi\gamma r) \sin(s_2\chi\gamma r) - 0,1924 \exp(c_4\chi\gamma r) \sin(s_3\chi\gamma r) - \\ - 0,07602 \exp(c_4\chi\gamma r) \sin(s_4\chi\gamma r) \},$$

где  $c_1 = 0,7660$ ,  $c_2 = 0,1736$ ,  $c_3 = -0,5000$ ,  $c_4 = -0,9397$ ,  $s_1 = 0,6428$ ,  $s_2 = 0,9848$ ,  $s_3 = 0,8660$ ,  $s_4 = 0,3420$

$$\alpha = 10 \quad \varphi(r) = \frac{\gamma}{\chi^9} \exp(-\gamma r) \{ 0,2000 sh(\chi\gamma r) + 0,3236 sh(c_1\chi\gamma r) \cos(s_1\chi\gamma r) +$$

$$+ 0,1236 sh(c_2\chi\gamma r) \cos(s_2\chi\gamma r) - 0,2351 ch(c_1\chi\gamma r) \sin(s_1\chi\gamma r) - 0,3773 ch(c_2\chi\gamma r) \sin(s_2\chi\gamma r),$$

где  $c_1 = 0,8090$ ,  $c_2 = 0,3090$ ,  $s_1 = 0,5878$ ,  $s_2 = 0,9510$ .

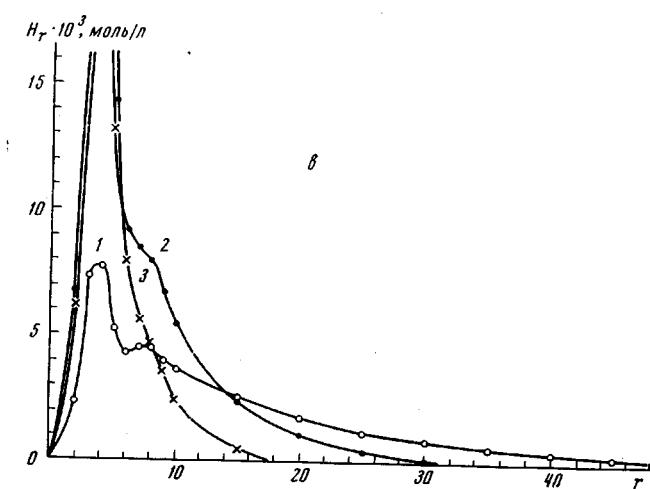
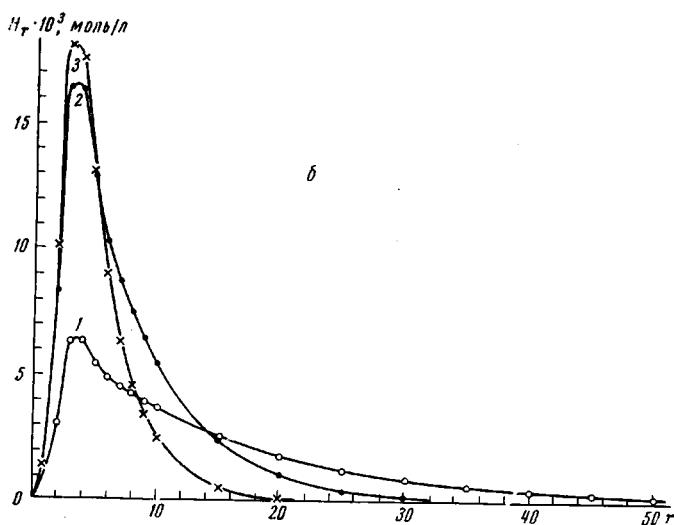
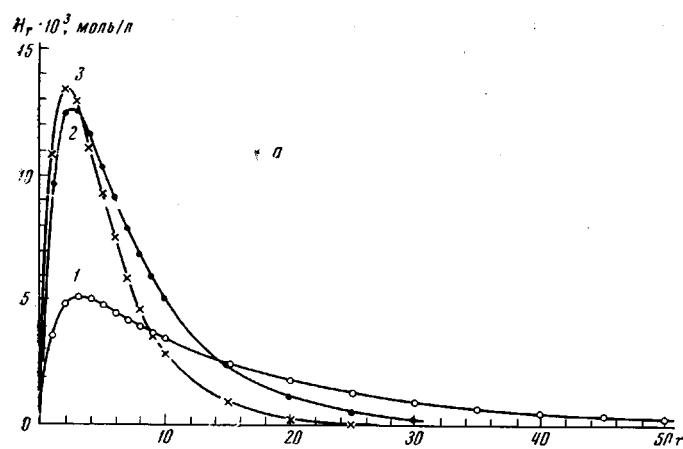


Рис. 3. Влияние полидисперсности исходного преполимера на функции МВР цепей между узлами разветвления при исходных концентрациях разветвляющего реагента  $\rho = 0,25$  (1),  $0,50$  (2),  $0,75$  (3) и при  $\alpha = 2$  (а),  $6$  (б),  $10$  (в) (табл. 1 приложения)

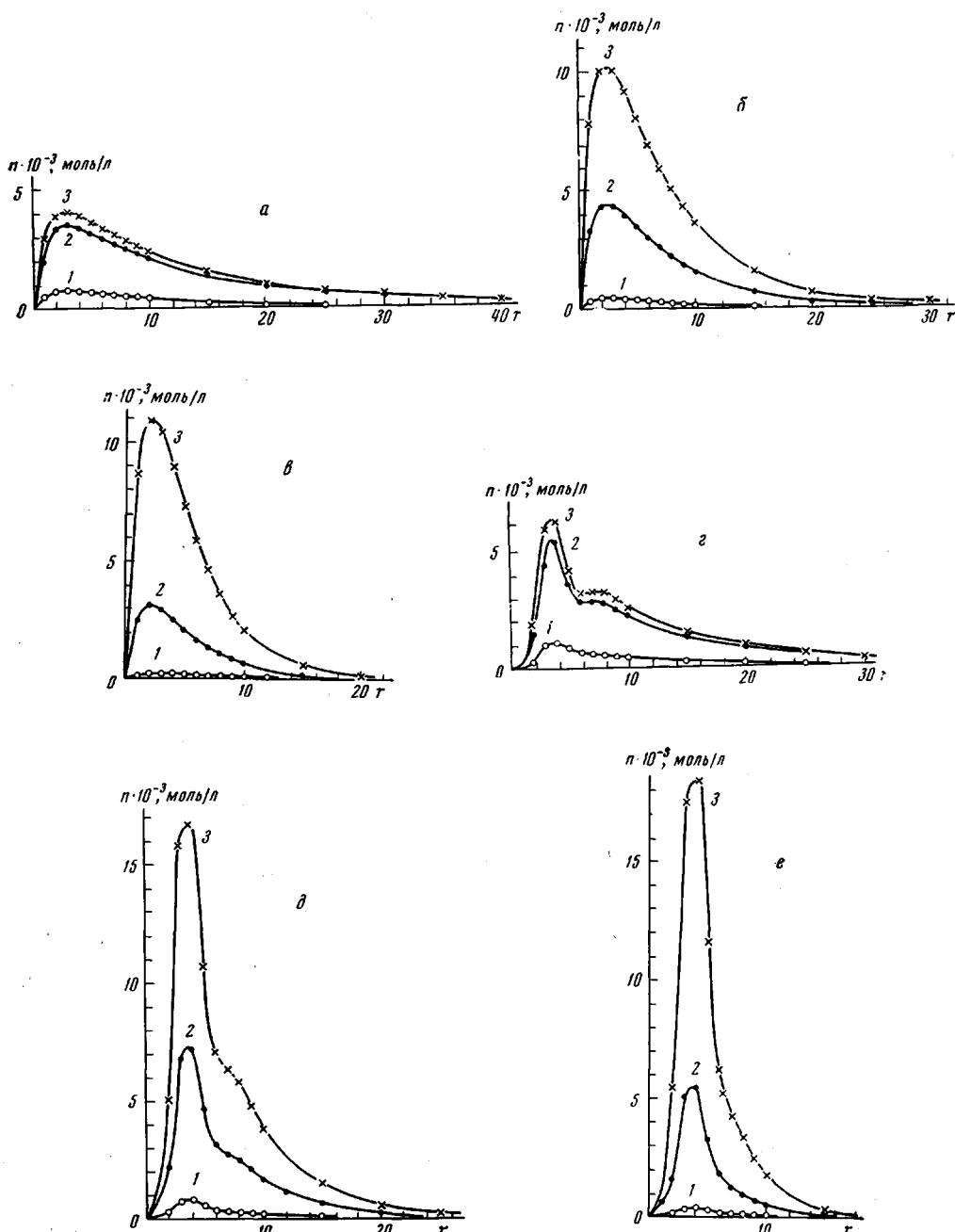


Рис. 4. Функции МВР  $\Sigma$  лин<sub>r</sub> (1);  $\Sigma$  разв<sub>r</sub> (2) и  $H_r$  (3) при неполной глубине превращения функциональных групп;  $a = 2$  ( $a - e$ ) и  $10$  ( $e - e$ ) (табл. 2 приложения). Здесь и на рис. 5  $n$  — число молекул или фрагментов данного типа

Полученные выражения (15), (16) и  $\varphi(r)$  позволяют рассчитывать числовые функции МВР цепей между узлами разветвления  $H_r$ , молекул типа  $F_r$  и  $G_r$  и линейных молекул  $P_r$ ,  $Q_r$ ,  $R_r$  в зависимости от МВР<sub>0</sub> исходного преполимера  $P_{r,0}(a, \gamma)$ ,  $A_0$ , исходного соотношения функциональных групп  $\delta$ , доли разветвляющего реагента  $\rho$  и глубины превращения (1 —  $a$ ) (рис. 3—5).

Рассмотрим влияние монофункциональных молекул А—Т, которые обычно присутствуют в преполимере как нежелательные примеси, на МВР молекул и фрагментов в результатеирующем полимере.

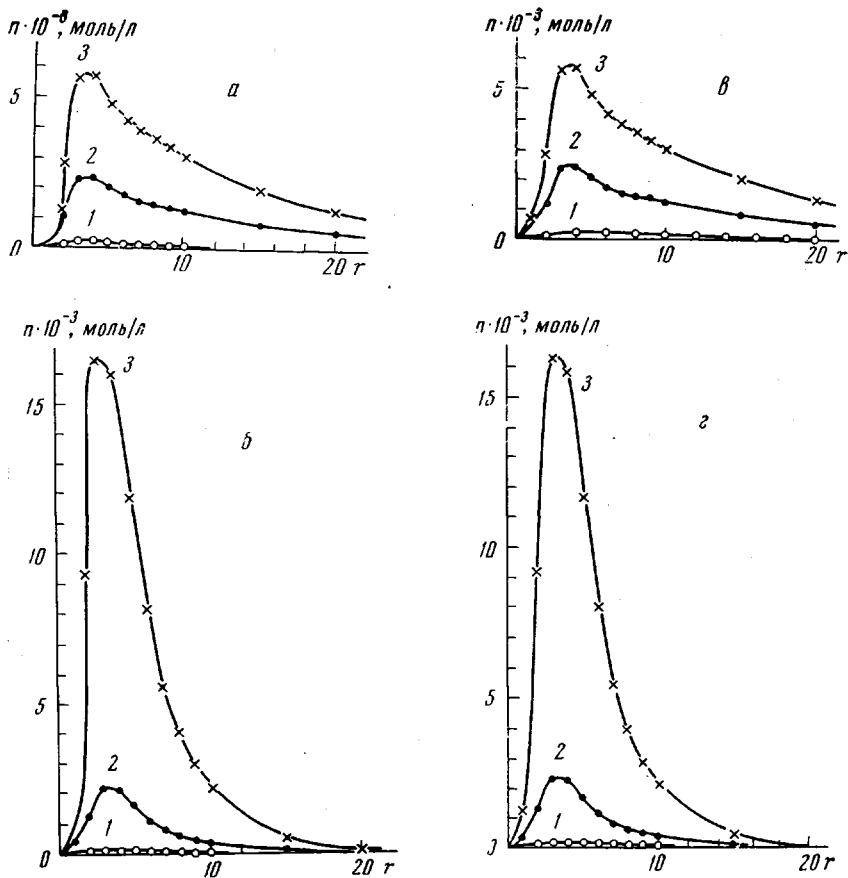
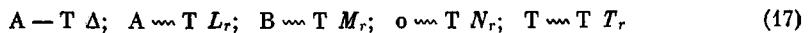
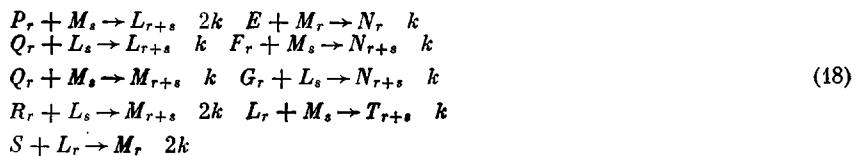


Рис. 5. Влияние соотношения функциональных групп исходных реагентов на МВР Слиз<sub>r</sub> (1); Сразв<sub>r</sub> (2) и H<sub>r</sub> (3) ( $P_r^0$ ;  $a = 6$ ); а, б —  $B_0 > A_0$ ,  $\delta = 0,05$ ,  $a = 0$ ; в, г —  $A_0 > B_0$ ,  $\delta = -0,05$   $a = 0,05$  (табл. 3 приложения)

В этом случае в реакции участвуют, кроме указанных в системе (1), следующие типы молекул и фрагментов:



Кинетическая схема (1) дополнится следующими реакциями:



В схеме (18) не записаны реакции с участием молекул типа  $\Delta$ , но в системе уравнений (22) эти реакции учтены.

Обозначим по аналогии с системой (2)

$$L = \sum_{r=1}^{\infty} L_r; \quad M = \sum_{r=0}^{\infty} M_r; \quad N = \sum_{r=0}^{\infty} N_r; \quad T = \sum_{r=0}^{\infty} T_r, \quad (19)$$

тогда

$$A = 2P + Q + E + F + L + \Delta, \quad B = Q + 2R + 2S + G + M \quad (20)$$

При  $t = 0$   $A_0 = 2P_0 + E_0 + \Delta_0$ ,  $B_0 = 2S_0$ ,

$$Q_0 = R_0 = F_0 = G_0 = H_0 = L_0 = M_0 = N_0 = T_0 = 0 \quad (21)$$

Введем новый параметр  $f = \Delta_0 / A_0$ .

Система уравнений (11) в присутствии А — Т дополнится следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} -A_0 a(a + \delta) \frac{dC}{da} &= -A_0(a + \delta)C + 2XD + Y(C + \Delta) \\ -A_0 a(a + \delta) \frac{dD}{da} &= -A_0 D + YD + 2Z(C + \Delta) + 2S(C + \Delta) \\ -A_0 a(a + \delta) \frac{dJ}{da} &= D(E + U) + V(C + \Delta) \\ -A_0 a(a + \delta) \frac{dI}{da} &= D(C + \Delta), \end{aligned} \quad (22)$$

где  $C, D, J, I$  — интегральные изображения Лапласа для функций  $L_r, M_r, N_r, T_r$  соответственно.  $\Delta = A_0 f a$ ,  $S$  и  $E$  даны в уравнении (9).

Решение совместной системы (11) и (22) приводит к выражениям (12) и (23)

$$\begin{aligned} C &= \frac{2A_0 X_0 f (1-a)^2 a}{A_0(1+\delta) - 2X_0(1-a)^2}; \quad D = \frac{A_0^2 f(a+\delta)(1-a)}{A_0(1+\delta) - 2X_0(1-a)^2} \\ J &= \frac{A_0^2 \rho f (1-a)^2}{A_0(1+\delta) - 2X_0(1-a)^2}; \quad I = \frac{1}{2} \cdot \frac{A_0^2 f^n (1-a)^2}{A_0(1+\delta) - 2X_0(1-a)^2} \end{aligned} \quad (23)$$

После применения к выражениям (12) и (23) обратного преобразования Лапласа получим выражения для  $L_r, M_r, N_r$  и  $T_r$  как функции  $A_0, a, \rho, f, \delta$  и параметров  $a$  и  $\gamma$  исходного распределения  $P_{r=0}$  (уравнение (13)). Распределения молекул и фрагментов различных типов по длинам в присутствии молекул А — Т соответственно равны

$$\begin{aligned} P_r &= \eta_P \varphi(r); & H_r &= k \eta_H \varphi(r) + \eta_H \xi(r) \\ Q_r &= \eta_Q \varphi(r); & L_r &= \eta_L \varphi(r) \\ R_r &= \eta_R \varphi(r); & M_r &= k \eta_M \varphi(r) + \eta_M \xi(r) \\ F_r &= \eta_F \varphi(r); & N_r &= k \eta_N \varphi(r) + \eta_N \xi(r) \\ G_r &= k \eta_G \varphi(r) + \eta_G \xi(r); & T_r &= k \eta_T \varphi(r) + \eta_T \xi(r), \end{aligned} \quad (24)$$

где

$$\begin{aligned} \eta_P &= \frac{1}{2} A_0 (1 - \rho - f) a^2; \quad \eta_Q = A_0 \frac{(a + \delta)}{(1 + \delta)} (1 - \rho - f) (1 - a) a \\ \eta_R &= \frac{1}{2} A_0 \left( \frac{a + \delta}{1 + \delta} \right)^2 (1 - \rho - f) (1 - a)^2; \quad \eta_F = A_0 \frac{1}{1 + \delta} (1 - \rho - f) \rho (1 - a)^2 a \\ \eta_G &= A_0 \frac{a + \delta}{1 + \delta} \rho (1 - a) = G_{(r=0)}; \quad \eta_H = \frac{1}{2} A_0 \frac{1}{1 + \delta} \rho^2 (1 - a)^2 = H_{(r=0)} \\ \eta_L &= A_0 \frac{1}{1 + \delta} (1 - \rho - f) f (1 - a)^2 a; \quad \eta_M = A_0 \frac{a + \delta}{1 + \delta} f (1 - a)^2 = M_{(r=0)} \\ \eta_N &= A_0 \frac{1}{1 + \delta} \rho f (1 - a)^2 = N_{(r=0)}; \quad \eta_T = \frac{1}{2} A_0 \frac{1}{1 + \delta} f^2 (1 - a)^2 = T_{(r=0)} \\ k &= \begin{cases} 0 & r = 0 \\ \frac{1}{1 + \delta} (1 - \rho - f) (1 - a)^2 & r > 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (25)$$

В системе (25)  $M_{(r=0)}, N_{(r=0)}$  и  $T_{(r=0)}$  — молекулы и фрагменты типа БВА — Т, о — АВВА — Т и Т — АВВА — Т соответственно.

Функции  $\xi(r)$  и  $\varphi(r)$  даны в уравнении (16).

Суммируя каждое выражение из (24) по  $r$ , получим

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{1}{2} A_0 \theta (1 - \rho - f) (1 + \delta) a^2; & Q &= A_0 \theta (1 - \rho - f) (a + \delta) (1 - a) a \\
 R &= A_0 \frac{1}{2(1 + \delta)} \theta (1 - \rho - f) (a + \delta)^2 (1 - a)^2 \\
 F &= A_0 \theta \rho (1 - \rho - f) (1 - a)^2 a; & G &= A_0 \theta (a + \delta) \rho (1 - a) \\
 H &= \frac{1}{2} A_0 \theta \rho^2 (1 - a)^2; & L &= A_0 \theta (1 - \rho - f) f (1 - a)^2 a \\
 M &= A_0 \theta (a + \delta) f (1 - a); & N &= A_0 \theta \rho f (1 - a)^2 \\
 T &= \frac{1}{2} A_0 \theta f^2 (1 - a)^2;
 \end{aligned} \tag{26}$$

$$\Delta = A_0 a f \quad S \text{ и } E \text{ даны в уравнении (9),}$$

где  $\theta = 1 / [1 + \delta - (1 - \rho - f) (1 - a)^2]$ . В этом случае

$$\sum \text{лин}_r = P_r + Q_r + R_r + L_r + M_r + T_r; \quad \sum \text{разв}_r = F_r + G_r + N_r$$

На рис. 6 представлены числовые функции МВР линейных молекул и фрагментов сетки различных типов в зависимости от доли монофункционального реагента.

Выше было рассмотрено получение выражений для расчета МВР конечных продуктов при реакции полидисперсного преполимера  $A \rightsquigarrow A(P)$  с мономером  $o-A(E)$  и  $A-T(\Delta)$ .

В случае, когда  $E$  и  $\Delta$  полидисперсы и их начальные распределения известны, учет полидисперсности  $E$  и  $\Delta$  приводит к следующему виду решений:

$$\begin{aligned}
 X &= \frac{A_c X_0 (1 + \delta) a^2}{A_0 (1 + \delta) - 2X_0 (1 - a)^2}; & W &= \frac{\frac{1}{2} U_0^2 (1 - a)^2}{A_0 (1 + \delta) - 2X_0 (1 - a)^2} \\
 Y &= \frac{2A_0 X_0 (a + \delta) (1 - a) a}{A_0 (1 + \delta) - 2X_0 (1 - a)^2}; & C &= \frac{2C_0 X_0 (1 - a)^2 a}{A_0 (1 + \delta) - 2X_0 (1 - a)^2} \\
 Z &= \frac{1}{1 + \delta} \frac{A_0 X_0 (a + \delta)^2 (1 - a)^2}{A_0 (1 + \delta) - 2X_0 (1 - a)^2}; & D &= \frac{A_0 C_0 (a + \delta) (1 - a)}{A_0 (1 + \delta) - 2X_0 (1 - a)^2} \\
 U &= \frac{2U_0 X_0 (1 - a)^2 a}{A_0 (1 + \delta) - 2X_0 (1 - a)^2}; & J &= \frac{U_0 C_0 (1 - a)^2}{A_0 (1 + \delta) - 2X_0 (1 - a)^2} \\
 V &= \frac{A_0 U_0 (a + \delta) (1 - a)}{A_0 (1 + \delta) - 2X_0 (1 - a)^2}; & I &= \frac{\frac{1}{2} C_0^2 (1 - a)^2}{A_0 (1 + \delta) - 2X_0 (1 - a)^2},
 \end{aligned} \tag{27}$$

где  $X_0$ ,  $U_0$  и  $C_0$  — интегральные изображения Лапласа исходных распределений для молекул  $A \rightsquigarrow A$ ,  $o-A$  и  $A-T$  соответственно.

### Обсуждение результатов

Полученные выражения для связи функций МВР исходных и конечных продуктов одновременно позволяют провести количественную оценку влияния распределения по типам функциональности (РТФ) линейного преполимера  $A \rightsquigarrow A$  и исходного соотношения реагентов на долю концевых групп  $A$ ,  $B$  и  $T$  в различных типах молекул и фрагментов с известным МВР.

Функции МВР для различных типов молекул и фрагментов результирующего полимера, при фиксированных параметрах  $a$ ,  $\delta$ ,  $f$ ,  $\rho$  и  $\alpha$ ,  $\gamma$  исходного распределения  $P_{r^0}$  подобны, а доля фрагментов с «нулевой» длиной  $G_{(r=0)}$  и  $H_{(r=0)}$  по отношению к их суммарным концентрациям равна

$$G_{(r=0)}/G = H_{(r=0)}/H = 1 - \frac{(1 - \rho) (1 - a)^2}{(1 + \delta)}$$

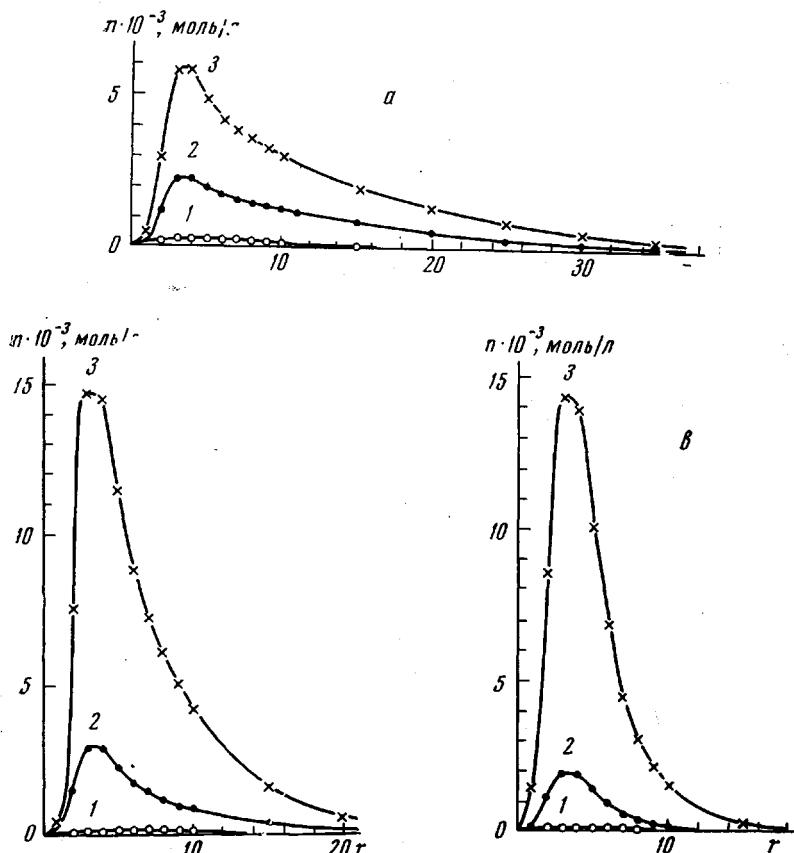


Рис. 6. Влияние доли монофункционального реагента на МВР линейных молекул и фрагментов сетки  $P_r^0$ ;  $a = 6$ ;  $T_r$  (1);  $N_r$  (2);  $H_r$  (3) (табл. 4 приложения)

Уменьшению доли молекул с «нулевой» длиной  $G_{(r=0)}$  и  $H_{(r=0)}$  способствуют: уменьшение доли разветвляющего реагента  $\rho$ , увеличение глубины превращения ( $1 - a$ ) и эквимольные соотношения функциональных групп исходных реагентов ( $\delta = 0$ ).

Увеличение  $\rho$  приводит к «сужению» функций МВР молекул и фрагментов результирующего полимера (рис. 3—5).

Более узкое МВР<sub>0</sub> исходного преполимера А  $\rightsquigarrow$  А при прочих равных условиях дает более узкое МВР результирующего полимера, причем при достаточно узких распределениях  $P_r^0$  ( $M_w / M_n \approx 1.1 - 1.2$ ) числовая функция МВР результирующего полимера становится полимодальной (рис. 3, 4). Дальнейшее уменьшение полидисперсности исходного олигомера при  $M_w / M_n \rightarrow 1$  приводит к «шилообразной» числовой функции МВР результирующего полимера с постепенным понижением (с ростом  $r$ ) высоты пиков и одновременным их уширением.

Оптимальными условиями при синтезе щитого полимера являются:  $a = \delta = j = 0$ , однако практически реализовать такие условия достаточно сложно. Уже небольшие изменения (в пределах 5%) одного из этих параметров приводят к значительному возрастанию доли боковых цепей и линейных молекул (рис. 4—6).

**Возможности использования метода для расчета строения сетки полиуретанов.** Данные, накопленные при исследовании сетчатых полиуретанов, позволяют сделать некоторые полуколичественные выводы о влиянии их строения на большинство химических и физико-механических свойств. При этом необходимо в равной степени учитывать как макроструктуру сетки (микрогетерогенность, надмолекулярные структуры и т. д.), так и ее строение — распределение различных типов молекул и фрагментов по молекулярным весам и их концевые группы. Влияние строения сетки на физико-механические свойства полиуретанов достаточно подробно исследовано для ряда модельных систем, с помощью которых изучалось влияние частоты сетки, образованной за счет первичных химических связей, боковых цепей, пластифицирующих добавок на свойства полиуретановых эластомеров [6—9].

Подобное рассмотрение для эластомеров, когда влияние макроструктуры сетки на физико-механические свойства полимера не являются определяющими, позволи-

ло получить хорошие корреляции свойств эластомера со строением сетки, боковых цепей и пластифицирующих добавок. Предложенный в работе метод расчета строения сетчатого полимера наряду с ранее разработанными методами определения функциональности [2, 10, 11] и числовых функций МВР для олигомеров [2, 12], пылевирования реакционной способности участвующих в реакции реагентов [13], позволяет подойти к количественному учету одновременного воздействия следующих факторов на свойства спицовых полиуретановых эластомеров:

1) частоты сетки с учетом  $H_{(r=0)}$  и МВР молекул между узлами разветвления и, следовательно, доли молекул, размер которых меньше механического сегмента;

2) общего количества и распределения по молекулярным весам боковых цепей с различными концевыми группами;

3) общего количества и МВР линейных молекул с различными концевыми группами.

Непосредственное экспериментальное определение функций МВР различных фрагментов сетки в зависимости от МВР<sub>0</sub>,  $a$ ,  $\delta$ ,  $f$  и  $\rho$  в настоящее время трудно осуществимо.

Однако удовлетворительное совпадение экспериментально измеренных и рассчитанных теоретически функций МВР результирующих линейных полиуретанов ( $\rho = 0$ ) в зависимости от  $P_r^0$  [1, 2] говорит о правомерности использования предложенного метода для расчета строения сетки при соблюдении ранее оговоренных для рассматриваемого случая допущений.

### Выводы

1. Метод Бэзфорда и Джэнкинса, предложенный для расчета молекулярно-весового распределения (МВР) линейных поликонденсационных полимеров в зависимости от МВР прополимера, модифицирован в настоящей работе применительно к трехмерной поликонденсации.

2. Для случая необратимой поликонденсации линейного унимодального преполимера различной полидисперсности с бифункциональным мономером в присутствии разветвляющего реагента и монофункциональных добавок получены конечные аналитические выражения, позволяющие описать изменение функций МВР линейных молекул, боковых цепей и цепей между узлами разветвления в ходе поликонденсации и получить их вид для конечного спицового полимера.

### ПРИЛОЖЕНИЯ

В табл. 1—4 приложения представлены суммарные значения концентраций различных типов линейных молекул и фрагментов сетки, функции МВР которых приведены на рис. 3—6. Концентрации  $H$ ,  $G$  и т. д. определяли из рассчитанных функций МВР для соответствующих типов молекул и фрагментов, а  $H^*$ ,  $G^*$  и т. д.—из

Таблица 1 (к рис. 3)

$A_0 = 1 \text{ г-экв/л}, a = 0, \delta = 0, f = 0$						
$\rho$	$n \cdot 10^{-3}, \text{ моль/л}$					
	$H_r = 0$	$H$			$H^*$	
		рис. а	рис. б	рис. в		
0,25	31,2	113	112	109	125	
0,50	125	241	239	226	250	
0,75	281,2	371	371	343	375	

Таблица 2 (к рис. 4)

$A_0 = 1 \text{ г-экв/л}, a = 0,05, \delta = 0, f = 0$								
Рисунок	$\rho$	$n \cdot 10^{-3}, \text{ моль/л}$						
		$H_r = 0$	$H$	$H^*$	$G_r = 0$	$\Sigma \text{ разв}$	$\Sigma \text{ разв}^*$	$\Sigma \text{ лин}$
а	0,25	28,2	81,3	87,2	11,9	57,8	62,3	9,94
б	0,50	112,8	200,1	205,6	23,7	61,5	63,8	4,07
в	0,75	253,8	325,1	327,8	35,6	56,1	56,9	1,47
г	0,25	28,2	77,4	87,2	11,9	54,4	62,3	9,20
д	0,50	112,8	187,2	205,6	23,7	56,1	63,8	3,50
е	0,75	253,8	301,1	327,8	35,6	49,3	56,9	0,98

Таблица 3 (к рис. 5)

Рисунок	$\rho$	$A_0 = 1 \text{ г-экв/л}, f = 0$							
		$n \cdot 10^{-3}, \text{ моль/л}$							
		$H_r = 0$	$H$	$H^*$	$G_r = 0$	$\Sigma \text{ разв}$	$\Sigma \text{ разв}^*$	$\Sigma \text{ лин}$	$\Sigma \text{ лин}^*$
<i>a</i>	0,25	29,7	94,4	104,1	11,9	37,7	41,7	2,58	2,97
<i>b</i>	0,75	267	348	351,6	35,7	46,4	46,8	0,36	0,37
<i>c</i>	0,25	29,7	98,7	103,3	0	26,9	30,9	2,83	3,26
<i>d</i>	0,75	267	347,7	350,4	0	11,2	10,3	0,39	0,41

Таблица 4 (к рис. 6)

Рисунок	$\rho$	$A_0 = 1 \text{ г-экв/л}, a = 0, \delta = 0, f = 0,05$								
		$n \cdot 10^{-3}, \text{ моль/л}$								
		$H_r = 0$	$H$	$H^*$	$N_r = 0$	$N$	$N^*$	$T_r = 0$	$T$	$T^*$
<i>a</i>	0,25	31,2	96,1	104	3,84	38,4	41,6	1,25	3,84	4,16
<i>b</i>	0,50	125	221	227	25	44,1	45,4	1,25	2,21	2,27
<i>c</i>	0,75	281	351	351,5	37,5	46,7	46,9	1,25	1,55	1,56

систем уравнений (9) и (26). Некоторые различия в значениях, полученных из функций МВР и уравнений (9) и (26), вызываются тем, что вычисление функций МВР проводили до значений  $r$ , при которых доли молекул соответствующих типов составляли 0,5–1% от их значений в максимуме функции.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
7 X 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энтелис, В. В. Евреинов, А. К. Романов, Л. И. Сарынина, *J. prakt. Chem.*, **313**, 484, 1971.
2. В. В. Евреинов, Диссертация, 1970.
3. С. Н. Bamford, A. A. Jenkins, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 907, 1960.
4. G. V. Shultz, *Z. phys. Chem.*, **B43**, 25, 1939.
5. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1099, 1948.
6. Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш, *Химия полиуретанов*, изд-во «Химия», 1968.
7. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, *Структура и свойства полиуретанов*, изд-во «Наукова думка», 1970.
8. Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский, *Успехи химии*, **60**, 117, 1971.
9. В. А. Воскресенский, Е. М. Орлова, Е. Н. Абрамова, И. С. Прохорова, *Успехи химии*, **60**, 142, 1971.
10. A. H. Muenker, B. E. Hudson, *J. Macromolec. Sci.*, **A3**, 1465, 1969.
11. В. В. Евреинов, В. И. Гербич, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтелис, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 829, 1970.
12. В. В. Евреинов, А. К. Романов, С. Г. Энтелис, *J. Chromatogr.*, **53**, 109, 1970.
13. В. А. Григорьева, С. М. Батурина, С. Г. Энтелис, *Высокомолек. соед.*, **A14**, 1345, 1972.

#### KINETIC METHOD FOR CALCULATION OF THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION (MWD) OF THE CHAINS BETWEEN BRANCHING SITES, SIDE CHAINS AND LINEAR MOLECULES, DEPENDING ON THE MWD OF PREPOLYMER IN NONEQUILIBRIUM POLYCONDENSATION AND POLYADDITION REACTIONS

V. V. Evreinov, Yu. G. Tkach, S. G. Entelis

#### Summary

For the case of irreversible polycondensation (polyaddition) of a linear unimodal oligomer of varying polydispersity with a bifunctional monomer in the presence of a branching reagent and monofunctional additions, finite analytical expressions have been obtained, by means of which it is possible to describe the change during polymerization of the MWD function of linear molecules, side chains and the chains between branching sites, and to obtain their form for final cross-linked polymer.