

УДК 541(64+24)

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ

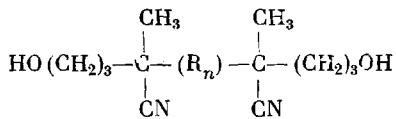
*Романов А. К., Валуев В. И., Евреинов В. В.,  
Шляхтер Р. А., Энтельис С. Г.*

Рассмотрено влияние средних молекулярных масс исходных гидроксилодержащих олигомеров и условий процесса на молекулярно-массовые характеристики линейных полиуретанов, полученных на их основе. Экспериментально измеренные молекулярные характеристики результатирующих полимеров сопоставлены с рассчитанными теоретически с учетом ММР и распределения по типам функциональности исходных олигомеров.

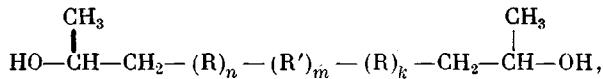
При получении полиуретанов на основе олигомерных диолов и дизицианатов их ММР определяется как условиями полимеризации, так и ММР и распределением по типам функциональности (РТФ) исходных олигомеров [1, 2]. При этом средние молекулярные массы и коэффициенты полидисперсности реакционной системы могут значительно отличаться от рассчитанных по Флори и Кейзу для поликонденсационных полимеров, полученных из мономеров [3, 4].

Настоящее сообщение посвящено экспериментальной проверке влияния средних молекулярных масс исходных олигомеров и их РТФ на молекулярно-массовые характеристики конечных полиуретанов и сопоставлению экспериментальных результатов с теоретически рассчитанными с учетом ММР и РТФ исходных реагентов [2].

В качестве исходных олигомеров при синтезе полиуретанов использовали углеводородные олигодиолы на основе бутадиена-1,3, полученные радикальной полимеризацией [5]



и блок-сополимеры бутадиена-1,3 с изопреном с концевыми  $-\text{OH}$ -группами, полученными в процессе анионной полимеризации [6]



где  $\text{R}$  и  $\text{R}'$  — звенья бутадиена и изопрена соответственно,  $(n+k)/m \approx 5$ .

Если олигодиол является практически бифункциональным по  $-\text{OH}$ -группам олигомером, то блок-сополимер характеризовался достаточно широким РТФ и содержал моно-, би- и бесфункциональные макромолекулы.

Полиуретаны синтезировали с использованием 1,6-гексаметилен (ГМДИ) или 2,4-толуилендиизоцианатов (ТДИ) в массе при  $50^\circ$  в атмосфере аргона при соотношениях  $\text{NCO} : \text{OH} = 2-1$ .

В ряде опытов при синтезе полиуретанов применяли катализатор дигидрилдилуаренат олова в количестве 0,03 вес. %.

Для обеспечения стабильности полиуретанов их концевые NCO-группы были превращены в метилюретановые обработкой большим количеством метилового спирта. РТФ олигомеров исследовали методом адсорбционной хроматографии на силикагеле [7], ММР олигомеров и полиуретанов на их основе — методами экстракции из тонкой пленки [8] и гель-проникающей хроматографии (ГПХ) (хроматограф «Waters G-200», стирогель, колонки 100, 10<sup>3</sup>, 3·10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup> Å, растворитель — тетрагидрофуран).

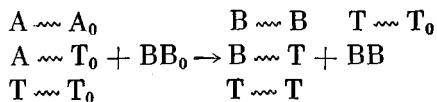
В диапазоне молекулярных масс 200–35 000 для выбранного набора колонок была получена линейная зависимость логарифма молекулярной массы ( $\lg M$ ) от элюентного объема  $V$  как для исходных олигомеров, так и для полиуретанов.

Калибровочная зависимость ГПХ строилась по образцам с известной  $\bar{M}_n$ , определенной независимым методом [9, 10]. Средние молекулярные массы  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  олигомеров и полиуретанов рассчитывали на ЭВМ в предположении бесконечного разрешения гель-хроматограмм и корректировали на приборное уширение [11].

Параметр приборного уширения определяли с помощью полистирольных образцов  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,01–1,05$  с учетом их полидисперсности [12] и считали постоянным (0,048  $\text{мл}^{-2}$ ) в диапазоне молекулярных масс 200–35 000. Средние молекулярные массы олигодиолов и полиуретанов измеряли эбуллиоскопически [13], концентрации NCO-групп в дизоцианатах и реакционной системе определяли химическим методом [14]. Содержание NCO-групп в дизоцианатах составляло 99,5–99,8% от теоретич.

Точность определения  $\bar{M}_n=\pm 5\%$ ,  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$  из данных ГПХ  $\pm 6\%$ , фракционирования  $\pm 10\%$ .

При взаимодействии линейного полидисперсного преполимера  $A \sim A_0$  ( $A$ —OH-группа), имеющего РТФ, т. е. содержащего макромолекулы  $A \sim T_0$  и  $T \sim T_0$  со своим ММР ( $T$  — нереакционноспособная концевая группа, с дизоцианатом ВВ (B—NCO-группа) при  $[B_0]>[A_0]$ ) реакционная система в конце процесса ( $[A]=0$ ) содержит макромолекулы следующих типов:



Предполагается, что  $A$  реагирует только с  $B$  с константой скорости  $k$ , не меняющейся в ходе процесса.

Для рассмотренного случая концентрации компонентов реакционной системы и их степени полимеризации  $\bar{r}_w$  и  $\bar{r}_n$  соответственно равны [2]

$$[B \sim B] = A_0 \delta^2 c / 2bq \quad (I)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{r_{n1}} = \overline{r_n} b q \\ \overline{r_{w1}} = \overline{r_w} + 2\overline{r_n} c q \end{array} \right.$$

$$[B \sim T] = A_0 \delta \rho_1 / q \quad (II)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{r_{n2}} = \overline{r_n}'' + \overline{r_n}' c / q \\ \overline{r_{w2}} = \{ \overline{r_w}'' \overline{r_n}'' q^2 + 2\overline{r_n}' c [\overline{r_n}'' q + \overline{r_n}' c] + \overline{r_w}' \overline{r_n}' c q \} / q (\overline{r_n}'' q + \overline{r_n}' c) \end{array} \right.$$

$$[T \sim T] = A_0 \rho_1^2 / 2q \quad (III)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{r_{n3}} = 2\overline{r_n}'' + \overline{r_n}' c / q \\ \overline{r_{w3}} = \{ 2 [\overline{r_n}'' q + \overline{r_n}' c]^2 + [\overline{r_w}'' \overline{r_n}'' 2q + \overline{r_w}' \overline{r_n}' c] q \} / q (\overline{r_n}'' 2q + \overline{r_n}' c) \end{array} \right.$$

$[BB] = A_0 \delta^2 / 2b$ , а концентрация  $[T \sim T_0]$  и их ММР не меняются в ходе реакции. Для строго бифункционального олигомера реакционная система содержит только макромолекулы  $B \sim B$ , интегральные характеристики которых даны в (I) и мономер ВВ.

В (I)–(III)  $A_0$  и  $B_0$  — исходные концентрации групп OH и NCO в реакционной системе  $\overline{r_n}$ ,  $\overline{r_w}$  и  $\overline{r_n}''$ ,  $\overline{r_w}''$  — среднечисленные и средневесовые

Таблица 1  
РТФ и ММР исходных гидроксилсодержащих олигодиенов

| Характеристики              | Блок-сополимер $A \sim A_0 + A \sim T_0 + T \sim T_0$ |              |                                       |              |              | Олигодиендиол $A \sim A$ |                            |
|-----------------------------|---|--------------|---------------------------------------|--------------|--------------|--------------------------|----------------------------|
|                             | $A \sim A_0 + A \sim T_0 + T \sim T_0$                |              | компоненты различной функциональности |              |              | ГПХ                      | по данным фракционирования |
|                             | по данным фракционирования                            | ГПХ          | $T \sim T_0$                          | $A \sim T_0$ | $A \sim A_0$ |                          |                            |
| $\bar{M}_n$<br>Мол. доля, % | 1185<br>1,26  | 1200<br>1,29 | 615<br>1,23                           | 960<br>1,15  | 1350<br>1,22 | 1120<br>1,34             | 1240<br>1,47               |
|                             | —   | —            | 10,2                                  | 23,8         | 66,0         | ~100                     |                            |

Таблица 2  
Молекулярные характеристики полиуретанов на основе олигодиендиола и ГМДИ и ТДИ

| Дизоцианат | $[B_0]/[A_0]$ | Метод  | B $\sim$ B + BB |             |                               |              |             | $A_0 = 1, \text{ г-экв}$ | B $\sim$ B |            |      |      |
|------------|---------------|--------|-----------------|-------------|-------------------------------|--------------|-------------|--------------------------|------------|------------|------|------|
|            |               |        | $\bar{M}_n^*$   | $\bar{M}_n$ | $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ | по B группам |             |                          | BB         | B $\sim$ B |      |      |
|            |               |        |                 |             |                               | $\bar{f}_n$  | $\bar{f}_w$ | вес. %                   |            |            |      |      |
| ГМДИ       | 2,0           | Расчет | —               | 1660        | 3,1                           | 2,0          | 2,0         | 5,33                     | 0,25       | 0,25       | 3150 | 1,67 |
|            |               | ГПХ    | —               | 1690        | 3,1                           | —            | —           | —                        | 0,19       | 0,25       | 2850 | 1,95 |
|            |               | фр **  | 1620            | 1520        | 1,91                          | 1,96         | —           | 5,27                     | —          | —          | —    | —    |
|            | 1,54          | Расчет | —               | 2880        | 2,65                          | 2,0          | 2,0         | 3,03                     | 0,095      | 0,175      | 4350 | 1,77 |
|            |               | ГПХ    | —               | 3070        | 2,81                          | —            | —           | —                        | 0,087      | 0,175      | 4500 | 1,96 |
|            |               | фр     | 2850            | 2530        | 1,91                          | 1,93         | —           | 2,90                     | —          | —          | —    | —    |
|            | 1,35          | Расчет | —               | 4320        | 2,43                          | 2,0          | 2,0         | 2,5                      | 0,045      | 0,129      | 5770 | 1,83 |
|            |               | ГПХ    | —               | 4210        | 2,79                          | —            | —           | —                        | 0,062      | 0,129      | 6410 | 1,94 |
|            |               | фр     | 4300            | 3770        | 2,06                          | 1,95         | —           | 1,90                     | —          | —          | —    | —    |
| ТДИ        | 2,02          | Расчет | —               | 1676        | 3,11                          | 2,00         | 2,0         | 5,30                     | 0,257      | 0,25       | 3190 | 1,67 |
|            |               | ГПХ    | —               | 1760        | 1,72                          | —            | —           | —                        | 0,054      | 0,25       | 2100 | 1,47 |
|            |               | фр     | 1620            | 1650        | 1,34                          | 1,94         | —           | 5,25                     | —          | —          | —    | —    |
|            | 2,0 ***       | Расчет | —               | 1700        | 3,09                          | 2,00         | 2,0         | 5,21                     | 0,25       | 0,25       | 3224 | 1,67 |
|            |               | ГПХ    | —               | 1740        | 1,79                          | —            | —           | —                        | 0,06       | 0,25       | 2100 | 1,52 |
|            |               | фр     | 1620            | 1520        | 1,55                          | 1,94         | —           | 5,21                     | —          | —          | —    | —    |
|            | 1,34          | Расчет | —               | 4520        | 2,42                          | 2,0          | 2,0         | 1,92                     | 0,043      | 0,127      | 5990 | 1,83 |
|            |               | ГПХ    | —               | 3910        | 2,22                          | —            | —           | —                        | 0,024      | 0,127      | 4600 | 1,91 |
|            |               | фр     | 4300            | 3730        | 1,65                          | 1,87         | —           | 1,83                     | —          | —          | —    | —    |

\* Эбуллиоскопически; \*\* фр.—фракционирование; \*\*\* Концентрация катализатора 0,03 вес. %.

степени полимеризации исходных компонентов  $A \sim A_0$  и  $A \sim T_0$ ,  $\delta = (B_0 - A_0)/A_0$ ,  $\rho_i = [A - T_0]/A_0$ ,  $c = 1 - \rho_i$ ,  $b = 1 + \delta$ ,  $q = b - c$ . Средние молекулярные массы реакционной системы вычисляли по формулам

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i M_{0i} c_i \bar{r}_{ni}}{\sum_i c_i}; \quad \bar{M}_w = \frac{\sum_i M_{0i} \bar{r}_{wi} \bar{r}_{ni} c_i}{\sum_i M_{0i} c_i \bar{r}_{ni}},$$

где

$$M_{01} = M_0 + \frac{M_{BB}}{\bar{r}'_{n1}} + \frac{2M_{BB}}{\bar{r}_{n1}}; \quad M_{02} = M_0 + \frac{M_{BB}}{\bar{r}''_{n1}} + \frac{M_{BB}}{\bar{r}_{n2}};$$

$$M_{03} = M_0 + \frac{M_{BB}}{\bar{r}''_{n2}};$$

Таблица 3

## Молекулярные характеристики полиуретанов на основе блок-сополимера с OH-группами и ГМДИ и ТДИ

| Дизоцинат | $[B_0]$<br>$[A_0]$ | Метод  | $B \sim B + B \sim T + T \sim T + T \sim T_0 + BB$ |             |                       |              |             |       | $A_0 = 1$ э-экв | $B \sim B +$<br>$+ B \sim T +$<br>$+ T \sim T +$<br>$+ T \sim T_0$ |                       |      |
|-----------|--------------------|--------|--|-------------|-----------------------|--------------|-------------|-------|-----------------|--|-----------------------|------|
|           |                    |        | $\bar{M}_n^*$                                      | $\bar{M}_n$ | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ | по группам В |             |       |                 | $\bar{M}_n$  | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ |      |
|           |                    |        |  |             |                       | $\bar{f}_n$  | $\bar{f}_w$ | вес.% |                 |  |                       |      |
| ГМДИ      | 2,0                | Расчет | —  | 1540        | 2,72                  | 1,56         | 1,87        | 4,54  | 0,25            | 0,326  | 2420                  | 1,76 |
|           |                    | ГПХ    | —  | 1620        | 2,53                  | —            | —           | —     | 0,29            | 0,326  | 2712                  | 1,61 |
|           |                    | фр.    | 1540   | 1590        | 1,66                  | 1,63         | —           | 4,44  | —               | —  | —                     | —    |
|           | 1,5                | Расчет | —  | 2400        | 2,46                  | 1,27         | 1,77        | 2,37  | 0,083           | 0,243  | 3000                  | 1,98 |
|           |                    | ГПХ    | —  | 2440        | 2,38                  | —            | —           | —     | 0,049           | 0,243  | 3540                  | 1,69 |
|           |                    | фр.    | 2220   | 2350        | 1,66                  | 1,22         | —           | 2,31  | —               | —  | —                     | —    |
|           | 1,3                | Расчет | —  | 3160        | 2,42                  | 1,03         | 1,66        | 1,46  | 0,035           | 0,192  | 3560                  | 2,15 |
|           |                    | ГПХ    | —  | 3550        | 2,13                  | —            | —           | —     | 0               | 0,192  | 3550                  | 2,13 |
|           |                    | фр.    | 3100   | 3040        | 1,56                  | 1,04         | —           | 1,44  | —               | —  | —                     | —    |
|           | 1,0                | Расчет | —  | 6340        | 2,94                  | 0            | 1,0         | 0     | 0               | 0,076  | 6340                  | 2,94 |
|           |                    | ГПХ    | —  | 6010        | 2,75                  | —            | —           | —     | 0               | 0,076  | 6010                  | 2,75 |
|           |                    | фр.    | 5800   | 6600        | 2,50                  | 0            | 0           | 0     | —               | —  | —                     | —    |
| ТДИ       | 2,0                | Расчет | —  | 1584        | 2,71                  | 1,56         | 1,87        | 4,44  | 0,25            | 0,326  | 2480                  | 1,76 |
|           |                    | ГПХ    | —  | 1626        | 1,54                  | —            | —           | —     | 0,048           | 0,326  | 1800                  | 1,42 |
|           |                    | фр.    | 1560   | 1635        | 1,29                  | 1,65         | —           | 4,45  | —               | —  | —                     | —    |
|           | 2,0 **             | Расчет | —  | 1580        | 2,71                  | 1,56         | 1,87        | 4,44  | 0,25            | 0,326  | 2480                  | 1,76 |
|           |                    | ГПХ    | —  | 1590        | 1,67                  | —            | —           | —     | 0,10            | 0,326  | 1930                  | 1,41 |
|           |                    | фр.    | 1520   | 1620        | 1,44                  | 1,57         | —           | 4,34  | —               | —  | —                     | —    |
|           | 1,75               | Расчет | —  | 1910        | 2,57                  | 1,45         | 1,83        | 3,42  | 0,16            | 0,29   | 2690                  | 1,85 |
|           |                    | ГПХ    | —  | 2310        | 1,75                  | —            | —           | —     | 0,025           | 0,29   | 2460                  | 1,66 |
|           |                    | фр.    | 1850   | 1960        | 1,28                  | 1,49         | —           | 3,39  | —               | —  | —                     | —    |
|           | 1,50               | Расчет | —  | 2450        | 2,46                  | 1,28         | 1,77        | 2,34  | 0,083           | 0,24   | 3030                  | 1,98 |
|           |                    | ГПХ    | —  | 1860        | 1,82                  | —            | —           | —     | 0               | 0,24   | 1860                  | 1,82 |
|           |                    | фр.    | 2450   | 2580        | 1,38                  | 1,35         | —           | 2,31  | —               | —  | —                     | —    |
| 1,29      | 1,29               | Расчет | —  | 3270        | 2,42                  | 1,01         | 1,66        | 1,38  | 0,033           | 0,189  | 3670                  | 2,16 |
|           |                    | ГПХ    | —  | 3000        | 1,92                  | —            | —           | —     | 0,044           | 0,189  | 3480                  | 1,73 |
|           |                    | фр.    | 3480   | 3160        | 1,49                  | 1,15         | —           | 1,38  | —               | —  | —                     | —    |
|           | 1,09               | Расчет | —  | 4930        | 2,58                  | 0,48         | 1,37        | 0,44  | 0,0037          | 0,117  | 5020                  | 2,53 |
|           |                    | ГПХ    | —  | 3800        | 2,84                  | —            | —           | —     | 0               | 0,117  | 3800                  | 2,84 |
|           |                    | фр.    | 5540   | 5540        | 2,40                  | 0,58         | —           | 0,44  | —               | —  | —                     | —    |
|           | 1,00               | Расчет | —  | 6450        | 2,94                  | 0            | 1,0         | 0     | 0               | 0,076  | 6450                  | 2,93 |
|           |                    | ГПХ    | —  | 7500        | 2,05                  | —            | —           | —     | 0               | 0,076  | 7500                  | 2,05 |
|           |                    | фр.    | 6600   | 6600        | 2,15                  | 0            | 1,0         | 0     | —               | —  | —                     | —    |

\* Эбулиоскопически.

\*\* Концентрации катализатора 0,03 вес.%.

$M_0$  — масса звена исходного олигомера,  $c_i$  — концентрация компонентов в акционной смеси,  $M_{\text{ВВ}} = M_{\text{ОВВ}} r_n = M_{\text{ОВВ}} r_w$ .

Данные по ММР и РТФ исходных гидроксилсодержащих олигодиенов приведены в табл. 1, а в табл. 2 и 3 представлены рассчитанные теоретически и измеренные экспериментально методами ГПХ и экстракции из тонкой пленки средние молекулярные массы полиуретанов, полученных на основе углеводородных олигомеров и ГМДИ и ТДИ.

Для линейных полиуретанов, полученных на основе олигодиола и ГМДИ получено удовлетворительное совпадение средних молекулярных масс, рассчитанных теоретически и измеренных экспериментально (табл. 2) при  $[\text{NCO}]:[-\text{OH}] = 2$ , при стремлении отношения к 1 расхождение увеличивается. Заниженные значения  $\bar{M}_w$ , получаемые из данных

фракционирования методом экстракции из тонкой пленки, вызваны более низкой эффективностью разделения метода.

Учет РТФ и полидисперсности компонентов различной функциональности (табл. 1) для полиуретанов на основе ГМДИ приводит к удовлетворительному совпадению расчета с экспериментом (табл. 3). При этом ММР полиуретанов зависит не только от доли монофункционального компонента сополимера, но и от его средних молекулярных масс. В отличие от случая синтеза полиуретанов из мономеров, при избытке диизопианата  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  может быть больше 2, что в рассмотренных случаях обусловлено наличием непрореагированного изоцианата.

Для полиуретанов, полученных на основе ТДИ (табл. 2 и 3), наблюдаются заниженные значения коэффициентов полидисперсности относительно рассчитанных, что может быть объяснено различной реакционной способностью изоцианатных групп в ТДИ.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 VIII 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энгелис, В. В. Евреинов, А. К. Романов, Л. И. Сарынина, J. prakt. Chem., 313, 484, 1971.
2. В. В. Евреинов, А. К. Романов, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., Б15, 315, 1973.
3. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1877, 1936.
4. L. C. Case, J. Polymer Sci., 29, 455, 1958; 37, 147, 1959.
5. И. Б. Белов, Э. В. Коваленко, Ж. Е. Коган, А. Е. Калаус, Авт. свид. 224069, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 25.
6. Г. Н. Петров, Г. Ф. Лисочкин, В. П. Шмагин, О. М. Шибанова, Авт. свид. 224060, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 25.
7. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Т. С. Дмитриева, Ж. аналит. химии, 6, 1235, 1975.
8. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Анухтина, Высокомолек. соед., Б10, 147, 1968.
9. S. T. Balke, A. E. Hamielec, B. R. Le Clear, S. L. Pearce, Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development, 8, 54, 1969.
10. Б. Г. Беленький, П. П. Нефедов, Высокомолек. соед., А14, 1658, 1972.
11. A. E. Hamielec, W. H. Ray, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1319, 1969.
12. А. К. Романов, В. В. Евреинов, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А19, 1172, 1977.
13. А. И. Шатеншнейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, Г. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, «Химия», 1967.
14. H. E. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.

## MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF POLYURETHANES PREPARED ON THE BASIS OF OLIGOMERS

Romanov A. K., Valuev V. I., Evreinov V. V.,  
Shlyakhter R. A., Entelis S. G.

### Summary

The influence of average molecular masses of starting hydroxyl-containing oligomers and of the process conditions on the molecular-mass characteristics of linear polyurethanes prepared on their basis has been considered. The experimentally measured molecular characteristics of resulting polymers are compared with those theoretically calculated with allowance for the MMD and the functionality type distribution of starting oligomers.