

УДК 541(24+64)

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ, СВЯЗЬ ФУНКЦИЙ
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИСХОДНЫХ
И КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ**

Романов А. К., Евреинов В. В., Энтилис С. Г.

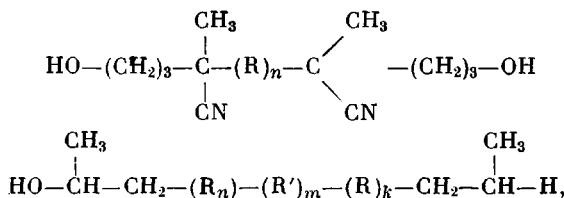
Рассмотрено влияние функций ММР исходных гидроксилсодержащих олигомеров и условий процесса на функции ММР линейных ПУ, полученных на основе олигомеров и дизоцианатов. Экспериментально измеренные методом ГПХ числовые функции ММР полиуретанов сопоставлены с рассчитанными теоретически с учетом ММР и распределения по типам функциональности РТФ исходных олигомеров.

Ранее на примере получения линейных ПУ на основе гидроксилсодержащих олигодиенов была изучена связь средних ММ исходных и конечных продуктов [1].

Настоящее сообщение посвящено исследованию связи числовых функций ММ исходных олигомеров и линейных ПУ на их основе и сопоставлению экспериментальных и расчетных данных.

ПУ синтезировали с использованием 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и 2,4-толуилидендиизоцианата (ТДИ) в массе при 50° в атмосфере аргона при соотношениях NCO : OH = 2 : 1.

В качестве исходных олигомеров использовали олигодиол на основе бутадиена-1,3 и блок-сополимер бутадиена-1,3 с изопреном концевыми OH-группами



где R и R' – звенья бутадиена и изопрена соответственно $(n+k)/m \approx 5$ [1].

Для обеспечения стабильности ПУ непрореагировавшие NCO-группы были превращены в метилуретановые обработкой избытком метилового спирта. ММР олигомеров и ПУ исследовали методом ГПХ (хроматограф «Waters G-200», стирогель, колонки 10^2 , 10^3 , $3 \cdot 10^3$, 10^4 Å, растворитель – ТГФ). Калибровочную зависимость ГПХ строили по образцам с известной \bar{M}_n , определенной независимым методом [2, 3].

Параметр приборного уширения определяли с помощью эталонных ПС-образцов с учетом их полидисперсности и считали постоянным ($0,048 \text{ мл}^{-2}$) в диапазоне $\bar{M} = 2 \cdot 10^2 - 3,5 \cdot 10^4$ [4]. Средние ММ олигомеров и ПУ измеряли эбуллиоскопически [5], концентрации NCO-групп в дизоцианатах и реакционной системе определяли химическим методом.

Расчет функций ММР из данных ГПХ для исходных олигомеров и ПУ проводили итерационным методом [6].

При исследовании РТФ олигомеров было показано, что исходный олигодиол был практически бифункциональным по OH-группам, а блок-сополимер содержал бес-, моно- и бифункциональные макромолекулы, т. е. имел достаточно широкое РТФ.

Ранее были получены аналитические выражения, позволяющие для случая необратимой поликонденсации преполимера, имеющего РТФ и ММР, с бифункциональным реагентом описать изменение функций ММР продуктов реакции в ходе процесса и получить их вид для конечного про-

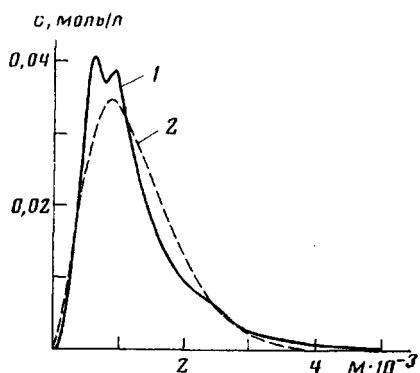


Рис. 1

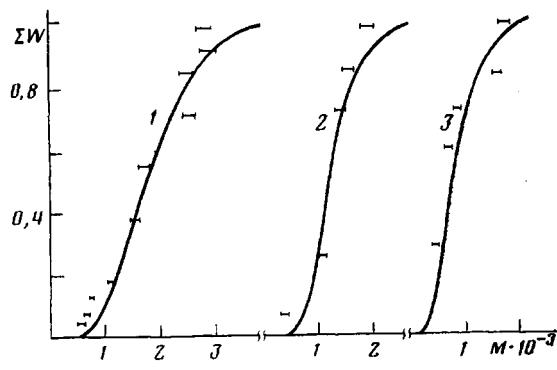
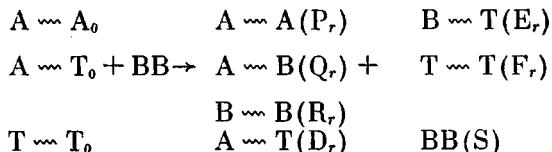


Рис. 2

Рис. 1. Числовые функции ММР олигодиола, полученные из данных ГПХ (1) и аппроксимированные функцией (2) при значениях $\alpha=3$, $\gamma=0,128$

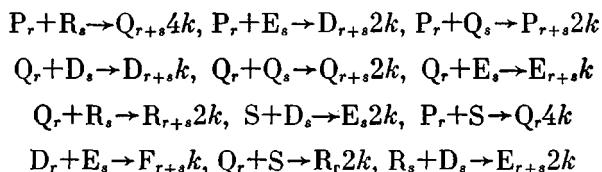
Рис. 2. Интегральные кривые ММР зон различной функциональности блок-сополимера, аппроксимированные функцией (2) с $\alpha=5$, $\gamma=0,209$ ($A \rightsquigarrow A_0$) (1), $\alpha=4$, $\gamma=0,367$ ($T \rightsquigarrow T_0$) (3) и функцией (3) с $\xi_1=0,392$, $\xi_2=0,39953-0,015637 i$, $\xi_3=0,41645-0,019499 i$, $\xi_4=0,4302-0,008678 i$, $\xi_5=0,4302+0,008678 i$, $\xi_6=0,41645+0,019499 i$, $\xi_7=0,39953+0,015637 i$, ($A \rightsquigarrow T_0$) (2). Экспериментальные значения даны с учетом ошибки эксперимента

дукта [7]. В настоящей работе исследуется реакционная система, состоящая из линейного полидисперсного преполимера $A \rightsquigarrow A_r$ (A — OH-группа олигодиена, r — степень полимеризации), имеющего РТФ, т. е. содержащего макромолекулы $A \rightsquigarrow T_0$ и $T \rightsquigarrow T_0$ со своим ММР (T — нереакционноспособная концевая группа) и дизоцианата ВВ (В — NCO-группа), а также продуктов реакции



Предполагается, что А реагирует только с В с константой скорости k , не меняющейся в ходе процесса.

Кинетическую схему реакции для рассмотренной системы с учетом ММ и функциональности макромолекул можно записать в следующем виде:



Суммарные концентрации соответствующих типов полимерных молекул

$$P = \sum_r P_r, Q = \sum_r Q_r, R = \sum_r R_r, D = \sum_r D_r, E = \sum_r E_r, F = \sum_r F_r.$$

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

$$A = 2P + Q + D, B = Q + 2R + 2S + E$$

Для случая, когда $A_0 \neq B_0$, обозначив их разность $A_0\delta$, получим $B_0 - A_0 = -B - A = A_0\delta$ или $B = A_0(a + \delta)$, где $a = A/A_0$, A_0 и B_0 — исходные концентрации групп А и В.

Полученная из данных ГПХ экспериментальная числовая функция ММР [8] бифункционального олигодиола $A \rightsquigarrow A_0$ была аппроксимирована

функцией

$$P_r^0 = P_0 \frac{(r\gamma)^{\alpha-1} e^{-r\gamma}}{\Gamma(\alpha)} \quad (2)$$

при значениях $\alpha=3$; $\gamma=0,128$; $\Gamma(\alpha)=\int_0^\infty V^{\alpha-1} e^{-V} dV$ — гамма-функция Эйлера; $\bar{r}_n=\alpha/\gamma$; $\bar{r}_w=(\alpha+1)/\gamma$; а блок-сополимера — макромолекулы типа А $\sim\sim$ А₀ и Т $\sim\sim$ Т₀ функцией (2) с параметрами соответственно $\alpha=5$, $\gamma=0,209$ (для P_r^0) и $\alpha=4$, $\gamma=0,367$ (для F_r^0).

В последнем случае в уравнении (2) P_r^0 и P_0 заменены на F_r^0 и F_0 . Исходное распределение В $\sim\sim$ Т₀ аппроксимировалось функцией

$$D_r^0 = D_0 \sum_{i=1}^m C_i \xi_i e^{-\xi_i r}, \quad (3)$$

$$\text{где } C_i = \prod_{k \neq i} \frac{\xi_k}{(\xi_k - \xi_i)}, \quad \bar{r}_n = \sum_{i=1}^m \frac{C_i}{\xi_i},$$

$$\bar{r}_w = \left(2 \sum_{i=1}^m \frac{C_i}{\xi_i^2} \right) / \left(\sum_{i=1}^m \frac{C_i}{\xi_i} \right).$$

Значения параметров ξ_i приведены в подписи к рис. 2.

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные и аппроксимированные по выражениям (2) и (3) числовые функции ММР олигодиола и интегральные кривые ММР зон различной функциональности блок-сополимера, полученные при фракционировании методом экстракции из тонкой пленки.

При суперпозиции числовых функций ММР зон различной функциональности с учетом их мольных долей функции ММР исходного блок-сополимера удовлетворительно совпадала с ММР исходного образца, полученного из данных ГПХ (рис. 3).

Экспериментальные и рассчитанные по выражениям (2) и (3) средние ММ зон различной функциональности для блок-сополимера представлены в таблице.

Решение системы кинетических уравнений, соответствующих схеме с учетом ММР и РТФ исходных олигомеров, приводит к следующим выражениям для концентраций продуктов реакции и их функций ММР [7]:

$$P = A_0 a^2 c (1+\delta) / 2q_1, \quad Q = A_0 a (a+\delta) (1-a) c / q_1$$

$$R = A_0 (a+\delta)^2 (1-a)^2 c / 2q_1 (1+\delta), \quad D = A_0 a (1+\delta) \rho_D / q_1, \quad (4)$$

$$E = (a+\delta) (1-a) D / a (1+\delta), \quad F = A_0 (1-a)^2 \rho_D^2 / 2q_1,$$

где $\rho_D = [A \sim\sim T_0] / A_0$, $c = 1 - \rho_D$, $q_1 = (1+\delta) - c(1-a)^2$.

Молекулярные характеристики исходных гидроксилсодержащих олигодиенов

Олигомер	Мольная доля, %	M_n	M_w/M_n
Блок-сополимер А $\sim\sim$ А ₀ + А — Т ₀ + Т $\sim\sim$ Т ₀	100	1200 (1220) *	1,29 (1,39)
А $\sim\sim$ А ₀	71,4	1350 (1350)	1,22 (1,20)
А $\sim\sim$ Т ₀	25,8	960 (960)	1,15 (1,12)
Т $\sim\sim$ Т ₀	2,8	615 (615)	1,23 (1,25)
Олигодиол А $\sim\sim$ А ₀	100	1120 (1260)	1,36 (1,33)

* В скобках приведены значения, соответствующие аппроксимационным функциям (2) и (3).

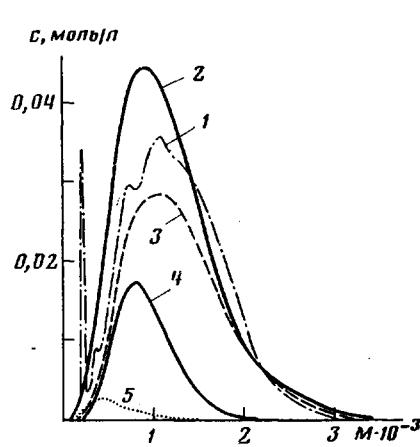


Рис. 3

Рис. 3. Числовые функции ММР блок-сополимера, полученные из данных ГПХ (1) и суперпозицией (2) числовых функций ММР зон различной функциональности: $f=2$ (3), 1 (4), 0 (5) с учетом их мольных долей

Рис. 4. Числовые функции ММР полиуретанов на основе олигодиола и ГМДИ, полученные из данных ГПХ (1) и вычисленные теоретически (2). $\rho_D=a=0$; $\delta=1$ (а), 0,54 (б); 0,34 (в)

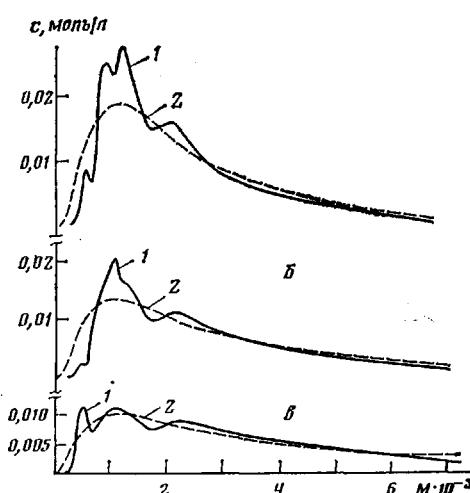


Рис. 4

$$\begin{aligned} P_r &= a^2(1+\delta)^2\varphi_1(r), \quad D_r = a(1+\delta)^2\varphi_4(r) \\ Q_r &= 2a(a+\delta)(1-a)(1+\delta)\varphi_1(r), \quad E_r = \frac{(a+\delta)(1-a)}{a(1+\delta)} D_r \\ R_r &= (a+\delta)^2(1-a)^2\varphi_4(r), \quad F_r = F_r^0 + \frac{(1-a)^2(1+\delta)}{2}\varphi_5(r) \end{aligned} \quad (5)$$

В выражениях (5)

$$\varphi_1(r) = \frac{A_0 c \gamma^\alpha}{2(1+\delta)^2 \alpha g^{\alpha-1}} \exp(-\gamma r) \sum_{m=1}^{\alpha} \exp[rg \cos \psi_m] \cos(\psi_m + rg \sin \psi_m), \quad (6)$$

$$\text{где } \psi_m = \frac{2\pi}{\alpha}(m-1), \quad g = \gamma \left[\frac{c(1-a)^2}{1+\delta} \right]^{1/\alpha}.$$

$$\varphi_4(r) = \sum_{m=1}^{n+\alpha} C_m e^{p_m r}, \quad (7)$$

где C_m — вычеты в простых полюсах: $p_k = g e^{i \frac{2\pi}{\alpha} (k-1)} - \gamma$ ($k=1, 2, 3, \dots, \alpha$); $p_l = -\xi_{l-\alpha}$ ($l=1+\alpha, 2+\alpha, \dots, n+\alpha$); $p_k \neq p_l$, если $k \neq l$.

$$\varphi_5(r) = \sum_{m=1}^{\alpha} C_m e^{p_m r} + \sum_{m=\alpha+1}^{n+\alpha} (C_m^{(1)} r e^{p_m r} + C_m^{(2)} e^{p_m r}), \quad (8)$$

где $C_m^{(1)}$, $C_m^{(2)}$ — вычеты в полюсах второго порядка; $p_m = -\xi_{m-\alpha}$ ($m=1+\alpha, 2+\alpha, \dots, n+\alpha$); C_m — вычеты в простых полюсах; $p_m = g e^{i \frac{2\pi}{\alpha} (m-1)} - \gamma$ ($m=1, 2, 3, \dots, \alpha$).

Если исходный олигомер строго бифункциональный, то в выражениях (4) и (5) $\rho_D=0$, $F_r^0=0$. Как видно из формулы (5), ММР продукта реакции $\varphi_r = P_r + Q_r + R_r + D_r + E_r + F_r$ определяется как параметрами, характери-

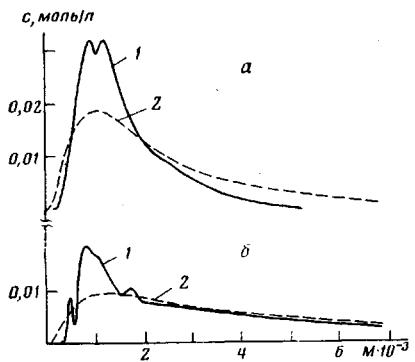


Рис. 5

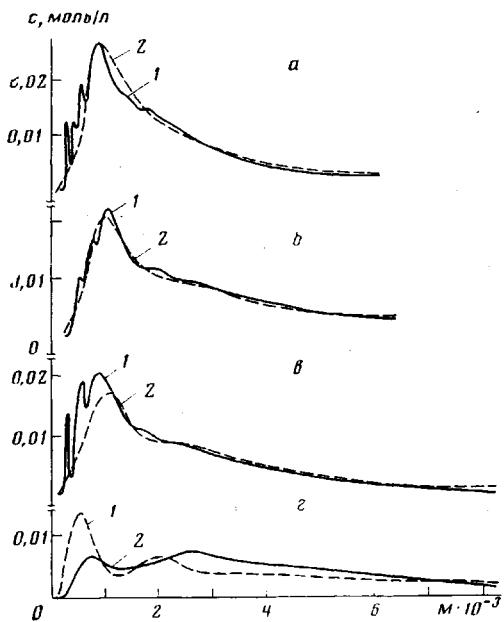


Рис. 6

Рис. 5. Числовые функции ММР полиуретанов на основе олигодиендиола и ТДИ, полученные из данных ГПХ (1) и вычисленные теоретически (2). $\rho_D = a = 0$; $\delta = 1$ (а), 0.34 (б)

Рис. 6. Экспериментальные (1) и теоретически рассчитанные (2) числовые функции ММР полиуретанов на основе блок-сополимера и ГМДИ, $a = 0$, $\rho_D = 0.0153$; $\delta = 1$ (а), 0.5 (б), 0.3 (в), 0 (г)

Рис. 7. Экспериментальные (1) и теоретически рассчитанные (2) числовые функции ММР полиуретанов на основе блок-сополимера и ТДИ. $a = 0$, $\rho_D = 0.0153$, $\delta = 1$ (а), 0.75 (б), 0.5 (в), 0.29 (г), 0.09 (д), 0 (е)

зующими ММР и РТФ исходного олигомера (α , γ , ξ , ρ_D), так и условиями проведения процесса (δ , a).

Числовые функции ММР полиуретанов, полученных на основе олигодиендиола, вычисляли с помощью аналитических выражений (5) и (6) при значениях параметров $\alpha = 3$, $\gamma = 0.128$, $\rho_D = 0$ с учетом ММР и РТФ исходного олигомера, экспериментальные — из данных ГПХ.

Сопоставление проводили для линейных полиуретанов, полученных на основе ГМДИ и ТДИ при различных соотношениях исходных реагентов ($\text{NCO} : \text{OH} = 2 : 1$) (рис. 4, 5). Для ГМДИ получено удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных данных. Следует отметить, что при стремлении соотношения $\text{NCO} : \text{OH}$ к единице расхождение сопоставляемых результатов увеличивается. Неудовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных для ТДИ даже при $\text{NCO} :$

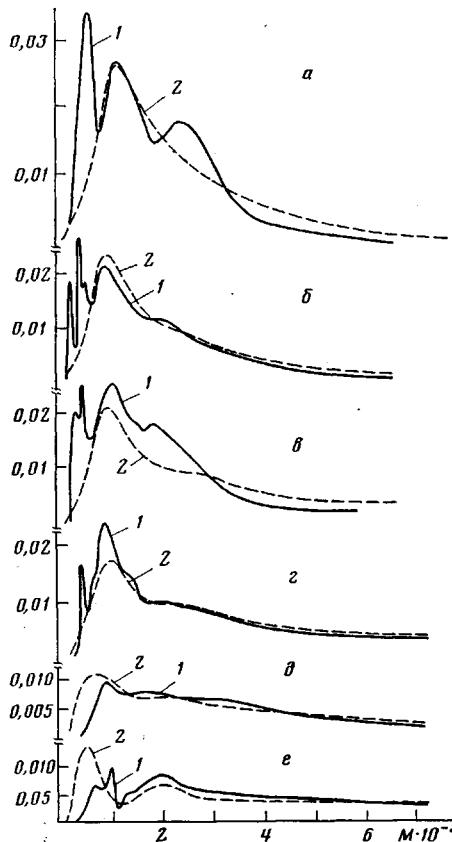


Рис. 7

: OH=2 можно объяснить различной реакционной способностью изоцианатных групп в ТДИ.

Функции ММР полиуретанов на основе блок-сополимера и ГМДИ и ТДИ вычисляли с использованием выражений (5) – (8), а ММР реакционной системы получали суперпозицией функции ММР продуктов реакции и бесфункциональных молекул исходного олигомера $T \sim T_0$ с учетом их мольных долей, соответствующим условиям эксперимента (рис. 6, 7).

Экспериментальное ММР реакционной системы определяли из данных ГПХ. Как и в случае олигодиендиола, наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных данных наблюдали для ГМДИ при максимальном соотношении групп NCO и OH. Осцилляции экспериментальных функций (в отличие от гладких теоретических) могут быть обусловлены по крайней мере тремя причинами: неточностью аппроксимации числовой функции ММР исходного олигомера; ошибками, вызванными при вычислении функций ММР из данных ГПХ, и наличием побочных реакций, приводящих к изменению ММР.

Литература

1. Романов А. К., Валуев В. И., Евреинов В. В., Шляхтер Р. А., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1364.
2. Balke S. T., Hamielec A. E., Le Clear B. P., Pearse S. L. Industr. Engng Chem. Product. Res. Developm., 1969, v. 8, № 1, p. 54.
3. Беленький Б. Г., Нефедов П. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 14, № 7, с. 1658.
4. Романов А. К., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1172.
5. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданов Г. И., Изюмников А. Л. В кн.: Определение молекулярных весов полимеров. М.: Химия, 1967, с. 71.
6. Ishige T., Lee S. I., Hamielec A. E. J. Appl. Polym. Sci., 1971, v. 15, № 7, p. 1607.
7. Романов А. К., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1482.
8. Романов А. К., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 5, с. 345.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3.X.1984

MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLYURETHANES OBTAINED FROM OLIGOMERS. THE RELATION BETWEEN FUNCTIONS OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF INITIAL AND FINAL PRODUCTS

Romanov A. K., Yevreinov V. V., Entelis S. G.

Summary

The influence of the type of MMD functions of initial hydroxyl-containing oligomers and conditions of synthesis on the MMD functions of linear polyurethanes obtained from oligomers and diisocyanates is discussed. The numerical MMD functions of polyurethanes measured experimentally by GPC method are compared with those calculated theoretically taking into account MMD and functionality type distribution of initial oligomers.