

POLIMERY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

PIOTR KRÓL, BARBARA PILCH-PITERA

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny
Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych
Aleja Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

Modelowanie kinetyczne reakcji następczych w kontrolowanym procesie stopniowej poliaddycji diizocyjanianów i polioli

THE KINETIC MODELING OF CONSECUTIVE REACTIONS IN THE CONTROLLED PROCESS OF STEP-GROWTH POLYADDITION OF DIISOCYANATES TO POLYOLS

Summary — The *REAKTOR* subroutine verified in earlier studies [34], was used to simulate several polyaddition reactions between diisocyanates and polyols yielding linear polyurethanes (PUR) (eqn. 2). Optimum reaction time and temperature were established for the step-growth polyadditions of toluylene diisocyanate (TDI) to 1,4-butanediol or to oligooxyethylene glycols ($M = 200, 600$ and 1000), which were run with either the macrodiol or TDI used in excess. The \bar{M}_n of PUR and the number of steps were studied in relation to initial reactants concentrations and mole ratios and substituent type in TDI diisocyanates. The growth of M_n of PUR was monitored in the individual steps of the polyaddition reactions involving various macrodiols (Figs. 6—8). Temperature simulations allowed to establish the optimum reaction time to yield a PUR of maximum possible \bar{M}_n .

Key words: polyaddition of diisocyanates to diols, linear polyurethanes, model of step-growth polyaddition, temperature simulations, *REAKTOR* subroutine.

Poliuretany (PUR) stanowią dość wyodrębnioną grupę tworzyw polimerowych przede wszystkim ze względu na specyfikę procesu ich wytwarzania, który opiera się na stopniowej poliaddycji diizocyjanianów z poliolami poliestrowymi lub polieterowymi; tak wytworzone materiały syntetyczne stosowane w postaci pianek, elastomerów, klejów oraz w roztworach organicznych lub w postaci dyspersji wodnych są coraz częściej wykorzystywane w różnorodnych dziedzinach. Te ich zastosowania na trwałe weszły już do nowoczesnych technik budowlanych w postaci piankowych izolacji termicznych [1], do wytwarzania aparatów i urządzeń np.

w przemyśle motoryzacyjnym, wykorzystującym poliuretanowe kompozyty tłumiące drgania mechaniczne i fale dźwiękowe [2, 3], oraz — do produkcji aparatury w przemyśle chemicznym i spożywczym — w postaci m.in. elastomerów, używanych jako materiały konstrukcyjne do wyrobu części maszyn jak również szerokiej palety elastomerowych powłok ochronnych i lakierów antykorozyjnych [3—6].

Niezależnie od powyższego, w literaturze można także znaleźć stosunkowo liczne i interesujące, bardziej spektakularne przykłady wykorzystania PUR w medycynie w postaci np. sztywnej pianki używanej na filtry

służące do oczyszczania płynów infuzyjnych lub na połączenia biologicznie czynne [7], bądź też jako segmentowe elastomery zawierające ugrupowania typu fosfatydylocholino w charakterze implantów o strukturze kompatybilnej w stosunku do krwi [8] albo kompozyty typu IPN, wykorzystywane jako biomembrany [9–11].

Ponadto nadal w centrum zainteresowania znajdują się znacznie mniej toksyczne w porównaniu z tradycyjnymi lakierami rozpuszczalnikowymi, wodorozcieńczalne dyspersje jonomerów poliuretanowych [12, 13] oraz np. trudno ściernie powłoki poliuretanowe nakładane na szkła optyczne [14].

Tak zróżnicowane i specjalistyczne zastosowania wciąż wymagają unowocześniania technologii otrzymywania PUR. Dlatego też równoległe z badaniami w zakresie syntezy oraz struktury nowych ich rodzajów prowadzi się prace nad doskonaleniem opracowanych wcześniej i realizowanych w przemyśle metod wytwarzania tych tworzyw. Ostatnio coraz częściej klasyczne badania laboratoryjne i jeszcze droższe próby przemysłowe są wspierane metodami symulacji komputerowych umożliwiającymi np. badanie przebiegu układów kilkunastu reakcji, składających się na cały proces polimeryzacji [15], lub przewidywanie złożonych zależności: struktura — charakterystyka procesu — cechy fizykochemiczne polimeru [5]. Na te zagadnienia pragniemy zwrócić szczególną uwagę w niniejszej publikacji.

Istotne znaczenie mają tu badania nad nowymi rozwiązaniami w zakresie jednostopniowych metod poliaddycji diizocyjanianów i polioli, prowadzonych w obecności specjalnie doborowanych systemów katalitycznych na podstawie nowych trzeciorzędowych amin i związków metaloorganicznych oraz z dodatkowym wykorzystaniem substancji pomocniczych (np. włóknistych napełniaczy, antypirenow, stabilizatorów termicznych lub stabilizatorów UV). Ważne jest też większe zróżnicowanie metod prepolimerowych, w których na początku wytwarza się odpowiednie oligomery izocyjanianowe (rzadziej hydroksylowe), po czym na kolejnych etapach przedłuża się je związkami małowcząstkowymi [16]. Ta grupa metod jest zwłaszcza korzystna w produkcji elastomerów i niektórych pianek, ponieważ w większym stopniu porządkują one strukturę łańcuchów, sprzyjając tym samym separacji fazowej sztywnych segmentów uretanowo-izocyjanianowych i giętkich segmentów polieterowych. Powszechnie przyjmuje się bowiem, że separacja taka przyczynia się do uzyskiwania lepszych właściwości mechanicznych oraz termicznych m.in. pianek i elastomerów mikrokomórkowych, stosowanych jako materiały powłokowe i konstrukcyjne.

Prepolimery izocyjanianowe lub hydroksylowe (rzadziej) przedłuża się, odpowiednio, za pomocą dioli lub diamina albo — w drugim przypadku — di- lub triizocyjanianów [17]. Z tego właśnie powodu w centrum zainteresowania znajdują się metody wytwarzania różnych związków oligomerycznych, wykorzystywanych na-

stępnie jako produkty pośrednie. Przykładem są tu trudnolotne addukty takich polioli jak trimetyloolopropan lub sorbitol z typowymi izocyjanianami, np. z 2,4- i 2,6-diizocyjanianem toluenu (TDI), produkty częściowej biuretyzacji lub trimeryzacji TDI, 4,4'-diizocyjanianodifenylometanu (MDI), 1,6-diizocyjanianu heksametylenowego (HDI), diizocyjanianu izoforonu (IPDI) bądź też innych stosunkowo niedawno wprowadzonych do produkcji izocyjanianów cykloalifatycznych i polioli polieterowych lub poliestrowych [18–21].

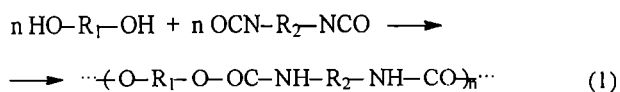
Syntezy prepolimerów prowadzi się dalej w bezpośredniej reakcji tak wytworzonych składników izocyjanianowych z polioli, przy czym wytwarza się w ten sposób prepolimery zarówno izocyjanianowe, jak i hydroksylowe. Bardzo ważne jest to, aby lepkość tych prepolimerów umożliwiała dalsze przetwarzanie z odpowiednimi polioli lub izocyjanianami. Często otrzymane prepolimery muszą być dalej przetwarzane poza miejscem ich syntezy i dlatego powinny odznaczać się określoną trwałością podczas transportu i magazynowania. Badania wykazały, że bardzo ważna jest w takich przypadkach powtarzalność składu chemicznego i rozkładu ciężarów cząsteczkowych prepolimerów, gdyż te właśnie czynniki decydują o ich strukturze chemicznej, a więc pośrednio — o lepkości i trwałości. Zagadnienia takie jeszcze stosunkowo niedawno nie były rozpatrywane. Wgląd w skład chemiczny liniowych lub rozgałęzionych oligomerów uretanowych umożliwiły dopiero nowsze techniki analityczne, np. chromatografia żelowa (GPC) i spektroskopia masowa, stosująca łagodne wzbudzenia jonów molekularnych — ESI oraz MALDI-TOF [22].

W celu wykazania np. wpływu polidispersyjności PUR pod względem ciężarów cząsteczkowych na jego właściwości fizykochemiczne i mechaniczne najdogodniej jest prowadzić badania z zastosowaniem modelowych układów złożonych, np. z 2,6-TDI i 1,4-butandiolu (1,4-BD) [23]. Pozwala to na następne przeniesienie uzyskanych danych na bardziej złożone składy substratów. Uzyskana dzięki temu znajomość kinetyki procesu poliaddycji umożliwia ponadto sterowanie przebiegiem nie tylko wytwarzania gotowych już wyrobów PUR, ale również syntezą ich prekursorów, czyli odpowiednich oligomerów uretanowych [24, 25]. Temu właśnie zagadnieniu poświęcona jest prezentowana praca.

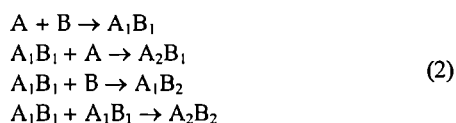
Opracowane przez nas wcześniej modele kinetyczne procesu stopniowej poliaddycji diizocyjanianu i diolu nasunęły nam koncepcję prowadzenia tego procesu jako kontrolowanych reakcji następczych kolejno uzyskiwanych oligouretanów z nadmiarem odpowiedniego monomeru, tj. makrodiołu lub diizocyjanianu [26, 27].

NASTĘPCZA SYNTEZA OLIGOMERÓW URETANOWYCH

Dowolny proces poliaddycji diizocyjanianu i diolu najogólniej można zobrazować następującą reakcją:



W równaniu tym R_1 oznacza ugrupowanie alifatyczne lub, rzadziej, aromatyczne pochodzące z polioliu typu polieteru lub poliestru, natomiast R_2 stanowi zasadniczy człon strukturalny monomeru izocyjanianowego. W rzeczywistości, proces opisany tą pozornie prostą reakcją składa się z ciągu następczo-równoległych nieodwracalnych aktów elementarnych, prowadzących do powstawania coraz to dłuższych łańcuchów oligomerów i polimerów uretanowych. Zakładając, że podstawową reakcją w badanym procesie jest wyłącznie nukleofilowa addycja grupy -OH do grupy -NCO można — jak to już opisywaliśmy — przedstawić stosunkowo prosty schemat kinetyczny tej polimeryzacji, oparty na, teoretycznie, nieskończonym układzie równań następczo-równoległych [28]:



itd. dotyczących kolejnych składników układu.

W schemacie tym A oznacza dwufunkcyjny monomer hydroksylowy, B — monomer izocyjanianowy, A_nB_m — odpowiedni oligouretan, którym może być oligomeryczny diizocyjanianouretan A_nB_{n+1} , oligomeryczny diol uretanowy $A_{n+1}B_n$ lub oligouretan typu A_nB_n zakończony z jednej strony grupą -NCO, a ze strony przeciwnej grupą -OH. Do celów analizy kinetycznej konieczne jest jeszcze rozróżnienie odmiennych struktur oligomerów A_nB_m oraz niejednakowych reaktywności ich grup -NCO, gdy monomerem izocyjanianowym jest wyłącznie izomer 2,4-TDI, a tym bardziej gdy substratem jest — jak w przypadku naszej pracy — mieszanina izomerów 2,4- i 2,6-TDI (80:20) czyli popularny „Izocyn T-80”. Ponadto każdej nieodwracalnej reakcji schematu (2) trzeba przypisać odpowiednią stałą szybkości k_{mn} . Zagadnienie to zostało już rozwiązane w pracach [29, 30]. W niniejszych badaniach nie ma zresztą potrzeby powracania do tak szczegółowej analizy kinetycznej.

Zasadę prowadzenia zaplanowanej przez nas syntezy następczej przedstawia tabela 1. Realizowaliśmy wieloetapowe procesy stopniowej poliaddycji, wychodząc każdorazowo z czterokrotnego molowego nadmiaru di-

Tabela 1. Reakcje następcze 2,4- i 2,6-TDI ($M = 174 \text{ g/mol}$) z 1,4-BD glikolami oligooksypropylenowymi (POG 200, POG 600 i POG 1000) rozpatrywane w badanym procesie poliaddycji stopniowej; w obliczeniach symulacyjnych przyjęto następujące wielkości stałe: $k_1^{(1)} = 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($T = 56^\circ\text{C}$), $k_2^{(1)} = 1,5$, $h^{(1)} = 5 \text{ s}$

Tabela 1e. Consecutive reactions of 2,4- and 2,6-TDI ($M = 174 \text{ g/mol}$) with (a) 1,4-butanediol and (b) oligooxypropylene glycol (POG) 200, (c) POG 600 and (d) POG 1000 in step-growth polyaddition ($k_1 = 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 56°C ; $k_2 = 1.5$, $h = 5 \text{ s}$)

Nr etapu poliaddycji ¹⁾	Rodzaj składnika polioliowego w PUR	Reakcja główna rozpatrywanego etapu poliaddycji	$r^{(1)}$	Ciężar cząsteczkowy substratu będącego w nieodmiarze, g/mol	Początkowe stężenie substratu hydroksylowego mol/dm ³	Obliczony czas reakcji, s	Obliczony średni ciężar cząsteczkowy PUR g/mol
1a	1,4-BD	$A + 2B \rightarrow A_1B_2$	4,0	90	1,53	2400	262,2
1b	POG 200		4,0	200	1,34	3600	298,9
1c	POG 600		4,0	600	0,93	3600	432,2
1d	POG 1000		4,0	1000	0,71	7200	565,5
2a	1,4-BD	$A_1B_2 + 2A \rightarrow A_3B_2$	0,25	438	6,01	3600	266,1
2b	POG 200		0,25	548	3,56	7200	449,4
2c	POG 600		0,25	948	2,04	10 800	1116,0
2d	POG 1000		0,25	1348	0,90	21 600	1782 ²⁾
3a	1,4-BD	$A_3B_2 + 2B \rightarrow A_3B_4$	4,0	618	0,91	3600	438,2
3b	POG 200		4,0	648	0,73	5400	548,3
3c	POG 600		4,0	2148	0,53	7200	948,3
3d	POG 1000		4,0	3348	0,29	10 800	1348,0
4a	1,4-BD	$A_3B_4 + 2A \rightarrow A_5B_4$	0,25	967	3,65	3600	440,9
4b	POG 200		0,25	1297	2,29	7200	698,2
4c	POG 600		0,33	2497	1,37	18 000	2125,0
4d	POG 1000		0,25	3697	0,62	21 600	2559 ³⁾
5a	1,4-BD	$A_5B_4 + 2B \rightarrow A_5B_6$	4,0	1147	0,65	3600	613,1
5b	POG 200		5,0	1697	0,50	5400	541,9
5c	POG 600		3,0	3697	0,35	14 400	2109
5d	POG 1000		4,0	5697	0,19	18 000	2131

¹⁾ k_1 — stała szybkości reakcji, k_2 — bezwymiarowa stała kinetycznego efektu podstawienia w diizocyjanianach, h — krok całkowania numerycznego, r — stosunek molowy substratu izocyjanianowego (B) do substratu hydroksylowego (A) (por. tekst).

²⁾ Oznaczenia a, b, c, d dotyczą procesów, w których składnikiem polioliowym jest a — 1,4-BD, b — POG 200, c — POG 600, d — POG 1000.

³⁾ Zaobserwowano postępujący wzrost ciężaru cząsteczkowego do końca symulowanego procesu.

izocyjanianu ($r = 4$). Na każdym etapie kolejną reakcją prowadziliśmy w warunkach znacznego nadmiaru jednego z reagentów, aby umożliwić nie tylko całkowite przereagowanie grup funkcyjnych pochodzących od obecnych już w układzie reagentów, ale też aby zawsze pewna ilość wprowadzanego substratu pozostawała z założenia nieprzereagowana. Oczekiwany i tym samym najbardziej prawdopodobny przebieg zaprogramowanego procesu poliaddycji przedstawiają reakcje przedstawione w tabeli 1.

Jest oczywiste, że PUR otrzymywane w tak sterowanym procesie będą miały tym większą — przynajmniej teoretycznie biorąc — szansę uzyskiwania możliwie wąskiego rozkładu ciężarów cząsteczkowych (RMC), im dokładniej najbardziej oczekiwany na danym etapie produkt A_nB_m zostanie oczyszczony od nadmiaru nieprzereagowanego monomeru. Proces ten przeprowadziliśmy z powodzeniem metodą ekstrakcji, na początku w odniesieniu do układu „Izocyn T-80”/1,4-BD reagującego w roztworze THF [26] oraz ostatnio także w masie — w przypadku tego diizocyjanianu i oligooksypropylenodioli (POG) o ciężarach cząsteczkowych 200, 400, 600 i 1000 g/mol [27].

SYMULACJA PROCESU WZROSTU ŁAŃCUCHÓW LINIOWYCH POLIURETANÓW

W prezentowanej pracy przedstawiamy obliczenia modelowe symulujące opisany powyżej i zrealizowany wcześniej w skali laboratoryjnej proces otrzymywania PUR. Wyniki tych obliczeń umożliwiły nam prognozowanie, w odniesieniu do każdej rozważanej reakcji, zależności wartości średniego ciężaru cząsteczkowego PUR i stopnia przereagowania monomerów — uczestniczących w reakcji w niedomiarze w stosunku do ilości równomolekularnej — od czasu reakcji prowadzonej w ustalonych warunkach technologicznych oraz obliczenie optymalnego czasu reakcji niezbędnego do przereagowania tego monomeru. Obliczenia te wykonaliśmy wg własnego programu „REAKTOR”, który został opisany w pracy [31].

Jak wcześniej stwierdziliśmy, ważną kwestią praktyczną braną pod uwagę podczas opracowywania tej wersji programu komputerowego „REAKTOR” było umożliwienie łatwego deklaruwania parametrów kinetycznych reakcji oraz uzyskiwanie wyników w dogodnej do interpretacji technologicznej postaci numerycznej bądź graficznej. Posłużyliśmy się więc przejrzystym systemem okna—menu, który jest wygodny podczas wprowadzania następujących danych wejściowych:

- początkowe stężenie monomeru $[A]$ w mol/dm^3 ;
- wspomniany już wyjściowy stosunek molowy monomerów B i A (r) (wielkość bezwymiarowa) określony równaniem (3):

$$r = \frac{[\text{NCO}]_0}{[\text{OH}]_0} = \frac{[B]_0}{[A]_0} \quad (3)$$

- stała szybkości reakcji (k_1) w $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;

- stała kinetycznego efektu podstawienia w diizocyjanianach (k_2) — jest to wielkość bezwymiarowa, charakteryzująca spadek reaktywności grupy -NCO w diizocyjanianie aromatycznym w porównaniu z grupą -NCO w odpowiadającym mu oligomerze monouretanowo-izocyjanianowym, przy czym dotyczy to diizocyjanianów zarówno z równocennymi chemicznie grupami -NCO (np. 2,6-TDI lub MDI), jak i z nierównocennymi (np. 2,4-TDI) [23—25];

- ciężar cząsteczkowy substratów A i B w g/mol;

- krok całkowania numerycznego modelowych równań różniczkowych klasyczną metodą Eulera (h) w s.

Ponadto każdemu plikowi, w którym zostały wykonane i zapamiętane wyniki obliczeń numerycznych, program pozwala nadać nazwę. Program „REAKTOR” pracuje w środowisku „Windows’95” lub „Windows’98” jako aplikacja uruchamiana za pomocą ikony. Po zadeklarowaniu wymienionych danych można uruchomić obliczenia, które po zakończeniu dają wyniki w postaci pliku ASCII; może być on natychmiast kopiowany do znanych edytorów graficznych („Excel”, „Origin”) i tam dalej opracowany w postaci wykresów dwu- lub trójwymiarowych. Wyniki symulacji są poza tym dostępne na bieżąco jako dwuwymiarowe wykresy zmian następujących wielkości w funkcji czasu reakcji:

a) stężenia monomeru, dimeru, trimeru itd., wyrażonych poprzez stężenia kolejnych frakcji:

$$\begin{aligned} [F1](t) &= [A] + [B]; \\ [F2](t) &= [A_1B_1]; \\ [F3](t) &= [A_1B_2] + [A_2B_1] \end{aligned} \quad (4)$$

itd., zazwyczaj do frakcji F10, podawanych w ułamkach molowych lub masowych;

b) stopnia przereagowania np. grup -OH w reakcji zachodzącej w warunkach nadmiaru diizocyjanianu ($r > 1,0$);

$$\alpha(t) = \frac{[\text{OH}]_0 - [\text{OH}]_t}{[\text{OH}]_0} \quad (5)$$

lub odwrotnie, grup -NCO w warunkach nadmiaru polioliu ($r < 1,0$);

c) liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego liniowego PUR:

$$M_n(t) = \frac{\sum_{i=1}^n M_i c_i(t)}{\sum_{i=1}^n c_i(t)} \quad (6)$$

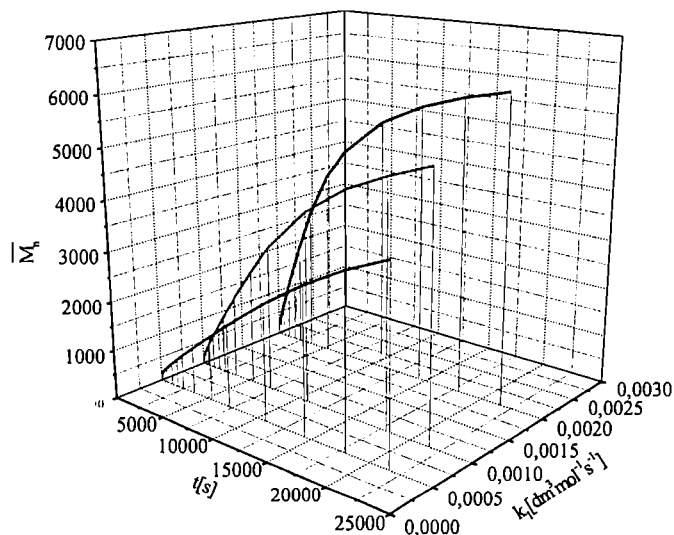
Wyniki obliczeń można przedstawić w różnych konfiguracjach i na ich podstawie wnioskować o wpływie warunków prowadzenia syntezy — czasu, temperatury, stosunku wyjściowego monomerów — na strukturę powstającego PUR (stopień polimeryzacji, rozkład ciężarów cząsteczkowych, stężenie nieprzereagowanych monomerów). Przystępując do analizy wyników, należy zawsze mieć na uwadze ograniczenia jakie zakłada model — w tym przypadku nie uwzględnia on bowiem reakcji ubocznych jakim mogą ulegać grupy izocyjaniano-

we: tworzenia związków alofanianowych i wiązań biuretowych lub di- i trimeryzacji.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zagadnieniem kluczowym w optymalizacji realizowanych reakcji jest poznanie właściwego czasu kontaktu w stałej temperaturze wprowadzonych do reaktora substratów A, B lub A_nB_m (w zależności od etapu) z nadmiarem obecnego tam monomeru diizocyjanianowego (B) lub polioliowego (A). Jak wykazaliśmy, czas syntezy przedłuża się zazwyczaj na kolejnych etapach badanych procesów poliaddycji, a dodatkowo sprzyja temu zwiększanie się ciężarów cząsteczkowych substratów. Wyjaśnienia tego faktu należy poszukiwać nie tyle w spadku reaktywności grup funkcyjnych reagentów o coraz to większych ciężarach cząsteczkowych powstających w kolejnych stadiach poliaddycji — albowiem ten czynnik nie jest w modelu uwzględniany, a ponadto założenie Flory'ego, które nas tutaj oczywiście w pełni obowiązuje, nie uzależnia reaktywności polimeru od jego ciężaru cząsteczkowego — ale raczej w zmniejszających się w kolejnych reakcjach (co wynika z kolumny 6 tabeli 1) stężeniach reagentów ze wzrostem wymiarów ich cząsteczek. Stężenia te natomiast wynikają z przyjętej przez nas stechiometrii, a więc tylko pośrednio z ciężarów cząsteczkowych substratów.

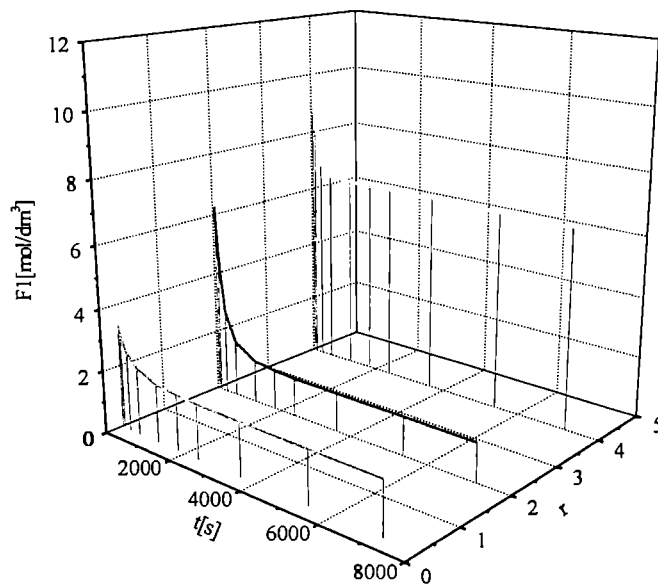
Czas reakcji odgrywa więc bardzo ważną rolę w omawianym procesie, tak że prowadzenie reakcji w ciągu



Rys. 1. Ilustracja graficzna modelowych zależności średniego ciężaru cząsteczkowego PUR od czasu (t) w odniesieniu do różnych ustalonych wartości stałej szybkości (k_1) w procesie stopniowej poliaddycji TDI i 1,4-butanodiolu ($r = 1$, $k_2 = 1,5$)

Fig. 1. Graphical presentation of model relationships between molecular weight (\bar{M}_n) of PUR and time at a fixed reaction rate constant (k_1) in step-growth polyaddition of TDI to 1,4-butanediol ($r = 1$, $k_2 = 1.5$)

czasu dłuższego niż optymalny nie tylko nie powoduje znacznego wzrostu ciężaru cząsteczkowego PUR — co jest widoczne na wykresach przedstawionych na rys. 1 — ale jest nawet niekorzystne, albowiem reakcje propagacji łańcuchów prowadzone zawsze w warunkach niedomiaru jednego z dwóch substratów, wprawdzie, formalnie biorąc, nie kończą się z chwilą całkowitego prze-



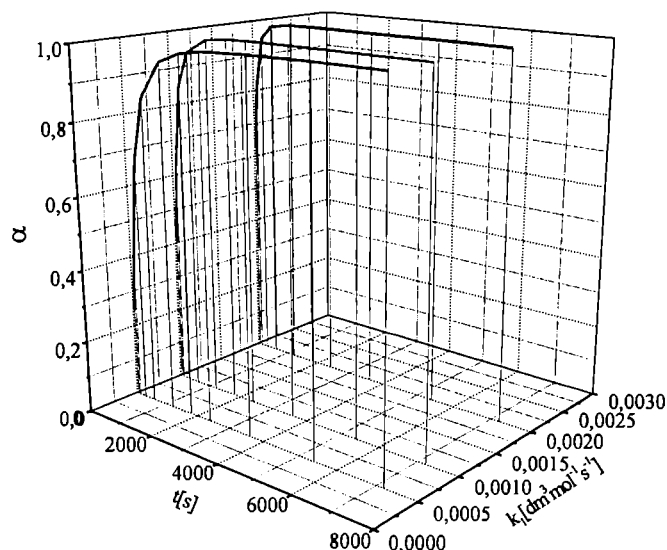
Rys. 2. Ilustracja graficzna modelowych zależności stężenia substratów (frakcji F1) od czasu w odniesieniu do różnych ustalonych wartości stosunku r w procesie stopniowej poliaddycji TDI i 1,4-butanodiolu ($k_1 = 0,0005 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2 = 1,5$)

Fig. 2. Graphical presentation of reactants concentrations (F1-fraction) in relation to time at a fixed ratio r in step-growth polyaddition of TDI to 1,4-butanediol ($k_1 = 0.0005 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2 = 1.5$)

reagowania tego substratu, ale szybkość ich znacznie zmniejsza się, a wtedy pozostający w układzie w dość znacznej ilości TDI, w dłuższym czasie — co obrazuje rys. 2, przedstawiający zmiany stężenia frakcji F1 — mógłby ulegać niepożądanym reakcjom ubocznym. Reakcji tych model już nie uwzględnia, ale ogólnie wiadomo, że uzewnętrzniają się one tym bardziej, im wyższa jest temperatura i dłuższy czas reakcji.

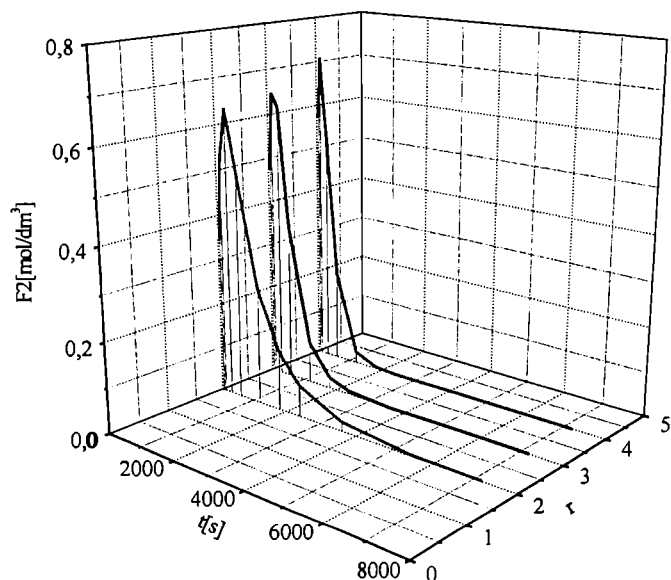
Z powyższą kwestią związana jest konwersja $\alpha(t)$, która zgodnie z równaniem (5) informuje o całkowitym przereagowaniu będącego w niedomiarze substratu w symulowanych warunkach rozpatrywanej reakcji. Wyniki te przedstawia rys. 3 i należy je traktować jako informacje, które uzupełniają dyskutowane powyżej kwestie.

Obserwowanie postępu polimeryzacji stopniowej jest możliwe także poprzez analizowanie zmian stężeń poszczególnych frakcji $[F_n]$, czyli monomerów, dimerów, trimerów itd., podczas procesu. W rzeczywistym procesie stężenia te oznaczano metodą GPC [25], natomiast



Rys. 3. Ilustracja graficzna modelowych zależności stopnia przemiany (α) od czasu (t) w odniesieniu do różnych ustalonych wartości stałej szybkości reakcji (k_1) w procesie stopniowej poliaddycji TDI i 1,4-butanodiolu ($r = 1$, $k_2 = 1,5$)

Fig. 3. Graphical presentation of the conversion degree (α) of the reactants in relation to time (t) at a fixed reaction rate constant (k_1) in step-growth polyaddition of TDI to 1,4-butanediol ($r = 1$, $k_2 = 1.5$)



Rys. 4. Ilustracja graficzna modelowych zależności stężenia substratów (frakcji F1) od czasu (t) w odniesieniu do różnych ustalonych wartości indeksu r w procesie stopniowej poliaddycji TDI i 1,4-butanodiolu ($k_1 = 0,0005 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2 = 1,5$)

Fig. 4. Graphical illustration of model relationships of dimer concentration (F_1 -fraction) in relation to time (t) at a fixed ratio r in step-growth polyaddition of TDI to 1,4-butanediol ($k_1 = 0.0005 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2 = 1.5$)

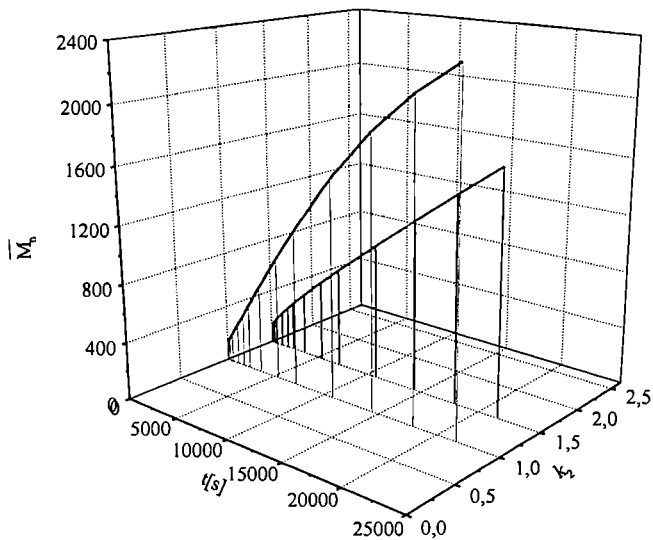
tutaj mogą być one na bieżąco monitorowane. Zgodnie z przewidywaniami, stężenie każdej frakcji (poza F1)

przechodzi przez maksimum — czas osiągnięcia tego maksimum jest najdogodniejszą chwilą do identyfikacji danego składnika w mieszaninie reakcyjnej — po czym stopniowo zanika prawie do zera. Maksima kolejnych frakcji stają się coraz bardziej rozmyte, z czasem stężenia molowe tych składników stają się bowiem coraz mniejsze. Jak wykazaliśmy, układ taki jest już na tyle złożony pod względem składu chemicznego, że jego oznaczanie analityczne np. metodami GPC staje się coraz trudniejsze, natomiast poszczególne składniki można zidentyfikować metodami spektrometrii masowej ESI lub MALDI-TOF, z zastosowaniem łagodnych technik wzbudzania wyłącznie jonów molekularnych [26, 27]. Rysunek 4 ilustruje w charakterze przykładu wyniki obliczeń zmiany stężenia frakcji dimerów w zależności od czasu reakcji prowadzonych w warunkach różnych stosunków molowych substratów.

Powyższa dyskusja dotyczy procesu prowadzonego w masie w stałej temperaturze 86°C , któremu odpowiada przyjęta do obliczeń stała szybkości reakcji drugiego rzędu wynosząca wg naszych badań $k_1 \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Jeżeli przyjąć, że proces nasz prowadzony byłby dodatkowo w obecności 1,4-diazabicyklo-[2,2,2]oktanu, czyli popularnego aminowego katalizatora poliaddycji „DABCO”, to odpowiadałaby mu stała szybkości k_1 średnio 8–10 razy większa [32]. Takie zwiększenie szybkości procesu, powoduje nie tylko szybsze zużycie reagentów, ale i znacznie większy ciężar cząsteczkowy PUR, co jest widoczne na rys. 1.

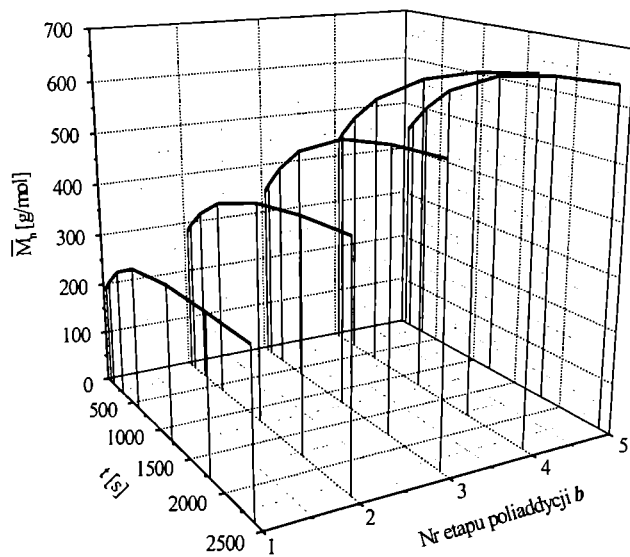
Omawiane powyżej obliczenia przeprowadzono w odniesieniu do stałej w każdym przypadku wartości $k_2 = 1,5$, która została przez nas wcześniej wyznaczona metodą estymacji numerycznej na podstawie wyników pomiarów metodą GPC zmian stężeń reagentów $A_n B_m$ w reakcji 2,4-TDI z 1,4-butanodiolem [30]. Tymczasem w niektórych pracach podaje się, że efekt podstawienia jest znacznie większy i wynosi w przypadku TDI $k_2 = 400/33$, a w przypadku MDI 320/110 [33], podczas gdy w tym ostatnim diizocyjanie wg innych badań, praktycznie biorąc, nie powinien być obserwowany ($k_2 = 1,0 \pm 0,2$) [34]. Zagadnienie to w naszej pracy nie jest tak istotne, ponieważ substratem był w każdym przypadku taki sam diizocyjanian, tj. mieszanina 2,4- i 2,6-TDI (80:20). Mimo to uważaliśmy za celowe porównanie przy tej okazji wpływu wartości k_2 na szybkość procesu, wykonując dodatkowe symulacje. Wyniki tych obliczeń przedstawia rys. 5. Tak więc, już dwukrotne zwiększenie efektu podstawienia k_2 odbija się na spowolnieniu procesu poliaddycji i powoduje otrzymywanie w porównywalnych czasach PUR o znacznie mniejszym ciężarze cząsteczkowym, a byłoby to oczywiście jeszcze bardziej widoczne gdyby przyjąć znacznie większą wartość $k_2 \approx 11$ podawaną w pracy [33]. Ta ostatnia wartość z tego m.in. powodu wydaje się nam znacznie za wyższona.

Najbardziej cenne w naszym odczuciu zastosowanie opracowanego programu obliczeniowego przedstawiono na rys. 6–8, na których zamieszczono wykresy ilu-



Rys. 5. Ilustracja graficzna modelowych zależności średniego ciężaru cząsteczkowego oligomerów uretanowych od czasu w odniesieniu do różnych ustalonych wartości stałej k_2 w procesie stopniowej poliaddycji TDI i 1,4- butanodiolu ($r = 1$, $k_1 = 0,0005 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

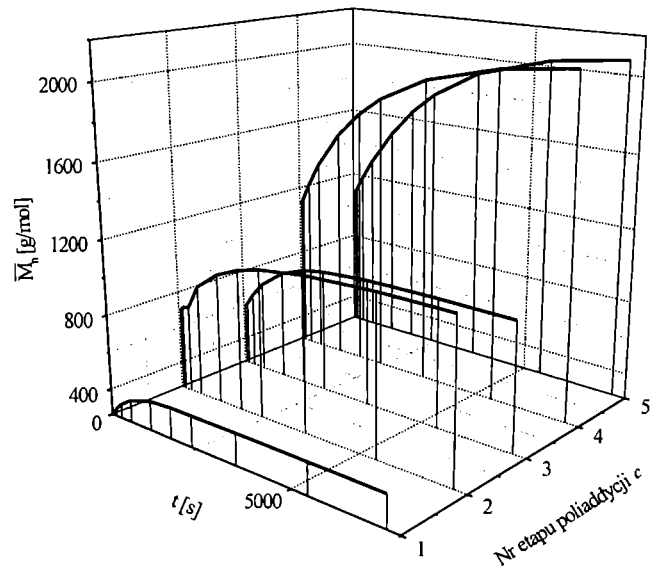
Fig. 5. Graphical illustration of model relationships of molecular weight (\bar{M}_n) of polyurethane oligomers in relation to time at varying values of parameter k_2 in step-growth polyaddition of TDI to 1,4-butanediol ($r = 1$, $k_1 = 0.0005 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)



Rys. 6. Zmiany ciężarów cząsteczkowych PUR na kolejnych etapach (b) (zmiany r wg tabeli 1) stopniowej poliaddycji TDI i POG 200 ($k_1 = 0,0005 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2 = 1,5$)

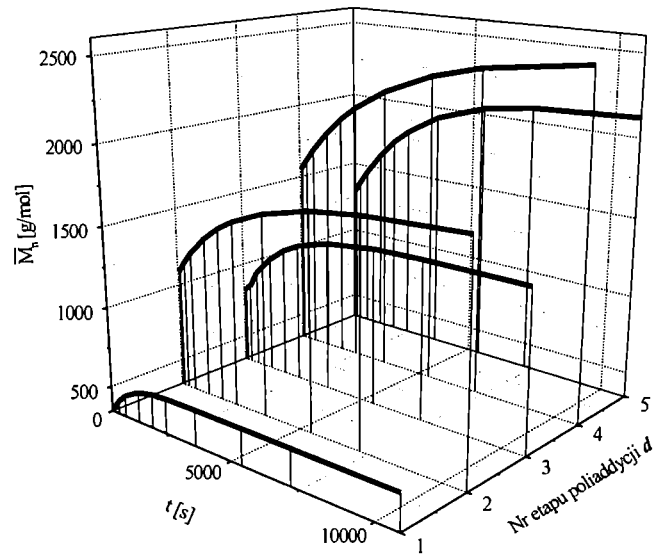
Fig. 6. Molecular weight (\bar{M}_n) of PUR in relation to step (b) (variation in r) (cf. Table 1) in step-growth polyaddition of TDI to POG 200 ($k_1 = 0.0005 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2 = 1.5$)

strujące stopniowe zwiększanie się średnich ciężarów cząsteczkowych liniowych PUR, powstających na kolejno realizowanych etapach procesów b, c i d (wg tabe-



Rys. 7. Zmiany ciężarów cząsteczkowych PUR na kolejnych etapach (c) (zmiany r wg tabeli 1) stopniowej poliaddycji TDI i POG 600 (k_1 oraz k_2 jak na rys. 6)

Fig. 7. Molecular weight (\bar{M}_n) of PUR in relation to step (c) (variation in r) (cf. Table 1) in step-growth polyaddition of TDI to POG 600 ($k_1 = 0.0005 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2 = 1.5$)



Rys. 8. Zmiany ciężarów cząsteczkowych PUR na kolejnych etapach (d) (zmiany r wg tabeli 1) stopniowej poliaddycji TDI i POG 1000 (k_1 oraz k_2 jak na rys. 6)

Fig. 8. Molecular weight (\bar{M}_n) of PUR in relation to step (d) (variation in r) (cf. Table 1) in step-growth polyaddition of TDI to POG 1000 ($k_1 = 0.0005 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2 = 1.5$)

li 1), opartych na wykorzystaniu odpowiednio POG 200, 600 i 1000. Reakcje te były prowadzone przemien- nie w warunkach nadmiaru jednego z monomerów (zmiana wartości stosunku molowego r [27]). Te właśnie symulacje pozwoliły na obliczenie optymalnego czasu

reakcji, po którym w układzie powstaje PUR o możliwie maksymalnej wartości liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego; wyniki te przedstawiono w dwóch ostatnich kolumnach tabeli 1.

PODSUMOWANIE

Z omawianych badań wynika, że na podstawie opracowanego przez nas programu komputerowego „RE-AKTOR” jeszcze przed podjęciem prac laboratoryjnych zaistniała możliwość obliczenia najistotniejszych wskaźników technologicznych planowanych do przeprowadzenia procesów poliaddycji stopniowej, w których monomery wyjściowe stanowiły: „Izocyn T-80” oraz diole 1,4-BD i POG 200, 600 i 1000 [26, 27]. Obliczenia te dotyczą przewidywań wartości ciężarów cząsteczkowych PUR, stopnia przereagowania monomerów oraz zmian stężeń kolejnych frakcji polimerów. Umożliwiły one wybranie w odniesieniu do danych substratów optymalnych warunków — czasu i temperatury — prowadzenia poszczególnych reakcji. Wyniki tych obliczeń umożliwiły ponadto poddanie krytycznej ocenie podawanych w literaturze parametrów kinetycznych — stałych szybkości k_1 i parametru k_2 różnicującego reaktywność grup -NCO w diizocyjanianach aromatycznych oraz odpowiadających im monouretanoizocyjanianach, powstających w dużych ilościach na początku procesu.

Można więc stwierdzić, że zaprezentowane w tej pracy wyniki symulacji komputerowych wspomogły wykonywane przez nas syntezy laboratoryjne. Dzięki m.in. właśnie modelowaniu kinetycznemu możliwe było podjęcie syntez oligomerów PUR w kontrolowanym procesie stopniowej poliaddycji diizocyjanianów i polioli bez wprowadzania dodatkowego katalizatora.

LITERATURA

- Bulavin L. A., Zabashta Yu. F., Fridman A. Ya., Kostyuk A. I.: *Technical Physics* 1999, **44**, 239.
- Hourston D. J., Schaefer F. U.: *High Perform. Polym.* 1996, **8**, 19.
- Klempner J. D., Sophiea D., Suthar B., Frisch K. C., Sendijarevic V.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1991, **65**, 82.
- Fedderly J. J., Lee F. G., Lee J. D.: *J. Acoustic Soc. Am.* 1999, **105**, 1382.
- Fedderly J. J., Lee F. G., Lee J. D., Hartmann B., Dušek K., Duškova-Smrckova M., Somvasky J.: *J. Rheology* 2000, **44**, 961.
- Tsukinovsky D., Zaretsky E., Rutkevich I.: *AIP Conference Proceedings* 1998, **429**, 541.
- Moe W. M., Irvine R. L.: *J. Envir. Eng.* 2000, **126**, 815 i 826.
- Krematsu A., Li Y. J., Murakami T., Nakaya T.: *J. Mat. Res.* 1999, **14**, 3789.
- Iwakasami Y., Aiba Y., Morimoto N., Nakabayashi N.: *J. Biomed. Mater. Res.* 2000, **52**, 701.
- Thomas V., Jayabalan M., Sandhaya S.: *J. Biomater. Appl.* 2000, **15**, 86.
- Lamba N., Woodhooose K., Cooper S.: *Annals Biomed. Eng.* 2000, **28**, 588.
- Nomula S., Cooper S. L.: *J. Colloid & Interface Sci.* 1998, **205**, 331.
- Silver J. S., Karayianni E., Cooper S. L.: *J. Colloid & Interface Sci.* 1996, **178**, 219.
- Birgit E., Jacobs S. D.: *Appl. Optics* 1998, **37**, 3498.
- Dubois C., Ait-Kati A., Tanguj P. A.: *J. Rheol.* 1998, **42**, 435.
- Pat. jap.* 08301906 (1996); C. A. 1997, **126**, 118 930b.
- Liaw Der-Jang.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **66**, 1251.
- Byung Kyu K., Sang Yup L., Xu M.: *Polymer* 1996, **37**, 5781.
- Gum W. F., Riese W., Ulrich H.: „Reaction Polymers”, Hanser Publishers 1992, str. 271.
- Freitag W., Lomolder R., Weib V.: *Adv. Coat. Technol. Congr. Pap., Paper* 1996, **9**, 23.
- Lan P. N., Corneillie S., Schacht E., Davies M., Shard A.: *Biomaterials* 1996, **17**, 2273.
- Rader H. J., Schrepp W.: *Acta Polym.* 1998, **49**, 272.
- Thompson C. M., Taylor S. G., Mc Gee W. W.: *J. Polym. Sci. Part A* 1990, **28**, 333.
- Król P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **57**, 739.
- Król P., Gawdzik A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **58**, 729.
- Król P., Pilch-Pitera B.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 251.
- Król P., Pilch-Pitera B.: *Eur. Polym. J.* w druku.
- Król P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 169.
- Król P., Gawdzik A.: *Pol. J. Appl. Chem.* 1999, **43**, 107 i 223.
- Król P., Galina H., Kaczmarek K.: *Makromol. Chem. Theory Simul.* 1999, **8**, 129.
- Król P., Heneczkowski M.: *Polimery* 2000, **45**, 161.
- Król P., Pilch-Pitera B.: prace niepublikowane Pol. Rzesz. (1997).
- Manock H. L.: *Pigment & Resin Technol.* 2000, **29**, 143.
- Huang X. Y., Yu W., Sung C. S. P.: *Macromolecules* 1990, **23**, 390.

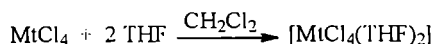
Otrzymano 4 I 2001 r.

EXPERIMENTAL

All operations were performed under dry, oxygen-free argon by using standard Schlenk techniques and dry box [13].

Synthesis of transition metal complexes with THF

The complexes of transition metals with tetrahydrofuran were synthesized according to the literature method [14]. The reaction proceeds according to the following scheme:



where Mt = Ti, Zr, Hf.

A 125 mL Erlenmeyer flask equipped with a magnetic stirring bar was charged with 25 mmols transition metal tetrachloride in 50 mL dichloromethane. Anhydrous tetrahydrofuran (50 mmols) was added dropwise and the solution was stirred at room temperature under argon for 30 min. Dry pentane (50 mL) was added and the solution was chilled to 248 K for 1–2 h. A solid was collected on a medium fritted funnel, washed with 25 mL dry pentane and dried *in vacuo*.

Preparation of catalysts

The appropriate precursor (1 mmol Mt) was ball-milled in a slurry with $[\text{MgCl}_2(\text{THF})_2]$ (10 mmols) for 24 h. A sample (0.01 mmol Mt) was activated with an organoaluminum compound for 15 min at 323 K. Triethylaluminum, diethylaluminum chloride or tri-*iso*-butylaluminum was used as cocatalyst. The Mg:Ti mole ratio was 10:1 and the Al:Ti mole ratio was 500:1.

Polymerization of ethylene

Ethylene polymerization was carried out at 323 K in a stainless steel reactor (1 dm³) equipped with a stirrer, in hexane at a pressure of 0.5 MPa. The polymerization reaction was quenched with a 5% solution of HCl in methanol (150 mL). The polymer was filtered off, washed with methanol and dried at 303 K for 12 h at 5 hPa.

Methods of polyethylene characterization

Molecular weight and molecular weight distribution (MWD) of polyethylene were determined by GPC (Waters Model 150-C).

Density of polyethylene was determined according to Polish Standard (PN-80/C-89035) at 296 K.

Bulk density of polyethylene was determined according to Polish Standard (PN-80/C-04532).

Crystallinity and melting point of polyethylene were estimated with a DSC 2010 TA Instruments model calorimeter.

Computational details

The catalyst surface was visualized by using the Cerius² version 4.0 package installed on an SGI Onyx computer.

RESULTS AND DISCUSSION

The activity of the catalysts, based on the complexes of metal chlorides with THF and supported on $[\text{MgCl}_2(\text{THF})_2]$, increases in the ascending order $[\text{HfCl}_4(\text{THF})_2] < [\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2] < [\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$. Similar tendencies hold true for the catalysts based on pure titanium, zirconium and hafnium chlorides supported on $[\text{MgCl}_2(\text{THF})_2]$. Results are shown in Fig. 1 and Table 1, 2.

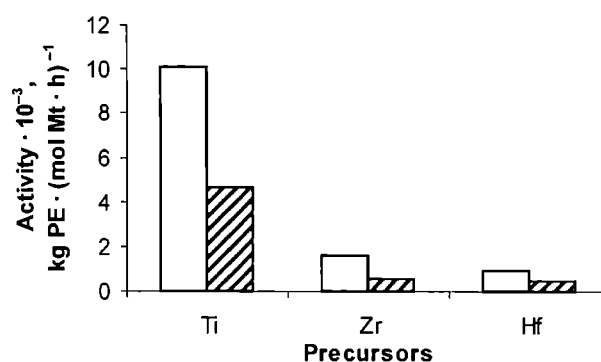


Fig. 1. Catalyst activity versus precursor type. $[\text{Mt}] = 0.01 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Al}] = 5 \text{ mmols} \cdot \text{dm}^{-3}$, Mg:Ti mole ratio = 10:1. Hatched bars represent the catalysts based on pure metal chlorides; empty bars show the activity of the complexes based on the complexes of Ti, Zr and Hf tetrachlorides with THF

Table 1. Activity of catalytic system $[\text{MgCl}_2(\text{THF})_2]$ /precursor/cocatalyst in the ethylene polymerization: $[\text{Mt}] = 0.01 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Al}] = 5 \text{ mmols} \cdot \text{dm}^{-3}$, Mg:Ti mole ratio = 10:1, $T_p = 323 \text{ K}$, $\tau_p = 15 \text{ min}$, $P_{\text{ethylene}} = 0.5 \text{ MPa}$

Precursor	Activity, kg PE·(mol Mt·h) ⁻¹		
	Cocatalysts		
	AlEt ₃	AlEt ₂ Cl	Al(<i>i</i> -Bu) ₃
<i>trans</i> -[TiCl ₄ (THF) ₂]	10147	652	4908
<i>cis</i> -[ZrCl ₄ (THF) ₂]	1568	284	351
<i>cis</i> -[HfCl ₄ (THF) ₂]	982	345	219
TiCl ₄	4619	462	712
ZrCl ₄	608	—	147
HfCl ₄	472	—	23

The increase in activity corresponds to the increase in the metal atom electronegativity: from hafnium to zirconium, 1.6×; from zirconium to titanium, 6.5×. The activity of the catalyst depends strongly on the kind of the