

УДК 678.01:54+678.674

**О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГИДРОКСИЛЬНЫХ
КОНЦЕВЫХ ГРУПП В РЯДУ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

***В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина,
Р. П. Тигер, С. Г. Энтелис, З. С. Королькова***

Вопрос о реакционной способности концевых групп в одном гомологическом ряду конденсационных полимеров до настоящего времени является дискуссионным.

Исследования, проведенные Раутеркузем и Керном [1] на олигомерах полиэтиленгликоля, показали, что скорость реакции этих полимеров с фенилизоцианатом, катализируемой триэтиламином, одинакова для исследованного ряда олигомеров. Однако при реакции полиэтиленгликолов с нитрофенилизоцианатом в отсутствие катализатора авторы отмечают некоторое различие в константах скорости.

Подобные результаты получил Ивакура с сотрудниками [2] при изучении скоростей реакций полиметиленгликолов с фенилизоцианатом в отсутствие катализаторов.

Виссман, Ранд и Фриш [3], изучая кинетику реакции полиэфирполиолов с толуилиендиизоцианатом, пришли к выводу, что длина цепи полиэфира практически не влияет на скорость процесса как в присутствии катализатора (дилаурината дигидротулолова), так и без него.

Равная реакционная способность концевых групп в гомологическом ряду сложных полиэфиров и полiamидов постулируется в расчетах молекулярновесового распределения этих полимеров [4, 5]. Однако Юмoto с сотрудниками, изучая распределение по молекулярным весам линейных олигомеров, установили, что оно не подчиняется этому закону, а реакционная способность функциональных групп не остается постоянной, как полагал Флори [6].

Вильямс и Поп [7, 8], изучая кинетику реакции диэтиленгликоля с адипиновой кислотой и молекулярновесовое распределение полученного полидиэтиленадипината, высказали предположение, что олигомерные сложные полиэфиры должны различаться по реакционной способности концевых групп в зависимости от молекулярного веса.

Нами начаты исследования реакционной способности олигомерных сложных полиэфиров в реакциях с изоцианатами с целью установления количественной связи между скоростью реакции и длиной полимерной цепи.

В настоящей статье приведены результаты исследования кинетики взаимодействия гомогенных фракций линейного полидиэтиленадипината (ПДЭА) с концевыми гидроксильными группами с фенилизоцианатом (ФИЦ).

Экспериментальная часть

Исходные соединения. Гомогенные фракции полиэфира выделяли при хроматографическом фракционировании ПДЭА линейной структуры с концевыми ОН-группами. Для фракционирования, которое проводили в колонке длиной 1300 мм и диаметром 40 мм, заполненной силикагелем марки АСК, использовали 15—25 г полиэфира. Продажный силикагель обрабатывали при 60° разбавленной химически чистой соляной кислотой (1:1), отмывали от кислоты и сушили в течение 6 час. при 200°. В качестве элюента использовали метилэтилкетон. Фракционирование проводили при $35 \pm 0,1^\circ$.

Выделенные фракции анализировали на аналитической хроматографической колонке. Отношение M_w/M_n выделенных фракций составляло 1,05—1,10.

Таблица 1

Препартивное фракционирование полиэфиров *

Образец 1, мол. вес 720		Образец 2, мол. вес 1380		Образец 3, мол. вес 2000	
вес фракции, г	мол. вес фракции	вес фракции, г	мол. вес фракции	вес фракции, г	мол. вес фракции
0,7920	1480	1,6707	3330	1,5650	3800
1,2851	1380	1,0867	2044	1,8972	3070
1,4320	1280	1,1274	1880	1,3915	3080
1,1303	1220	1,3094	1910	1,5578	2810
1,4201	1120	0,9544	1845	1,4703	2837
1,4193	99	1,2091	1695	1,4486	2700
1,3050	980	1,2335	1520	1,2580	2350
1,4951	870	1,0468	1370	1,1842	1950
1,3952	863	0,9178	1280	1,5554	1780
0,9091	612	0,9085	1137	1,4531	1400
0,7370	534	0,7782	986	1,0271	1180
0,6541	536	1,1472	922	1,1617	860
0,2901	462	0,8340	750	0,7964	762
0,4670	426	0,5258	616	0,6898	590
0,4602	415	0,3571	477	0,4019	510
		0,3358	432		
		0,1547	414		

* Для фракционирования образца 1 взято 15,7850 г полиэфира, для образца 2—16,9070 г, для образца 3—20,0744 г.

В табл. 1 помещены данные о препартивном фракционировании полиэфиров. Молекулярные веса полиэфиров и фракций определяли по концевым группам ацетилированием по Верлею [9].

Для работы был применен химически чистый ФИЦ, который перед употреблением перегоняли в вакууме при 45° и остаточном давлении 8 мм; n_D^{20} 1,5360; по литературным данным, NCO = 35,2%, n_D^{20} 1,5368. Найдено, %: NCO 35,2. Вычисление, %: NCO 35,28.

Хлорбензол сушили над хлористым кальцием и разгоняли над пятиокисью фосфора; n_D^{20} 1,5251, d_4^{20} 1,1064, по литературным данным, n_D^{20} 1,5248, d_4^{20} 1,1066.

Методика исследования

Изучение кинетики реакции полиэфиров с ФИЦ. Для кинетических исследований применяли тщательно высушенные фракции полиэфира. Реакцию с ФИЦ проводили в растворе в хлорбензоле при эквимолекулярном соотношении реагентов (0,1 г-экв/л) в отсутствие катализатора и при 110°. Наблюдение за ходом превращения вели методом ИК-спектроскопии по убыли интенсивности полосы поглощения NCO-группы в области 2250—2270 cm^{-1} на приборе ИКС-14 при толщине слоя 0,1 мм. Закон Ламберта-Бера в области поглощения NCO-группы соблюдался в широком диапазоне концентраций изоцианата.

Вязкость растворов полиэфиров различного молекулярного веса и их фракций в хлорбензоле измеряли вискозиметром Хенпилера при 110°.

Диэлектрическую проницаемость измеряли с помощью моста фирмы «Орион» длядельного измерения диэлектрической проницаемости и потерь. Измерения проводили на фракциях полиэфира в хлорбензоле при концентрации 0,1 г-экв/л.

Обсуждение результатов

Реакция полиэфира с ФИЦ при эквимолекулярном соотношении реагентов подчиняется закономерностям реакций второго порядка [10], что в настоящей работе было подтверждено специально поставленными опытами.

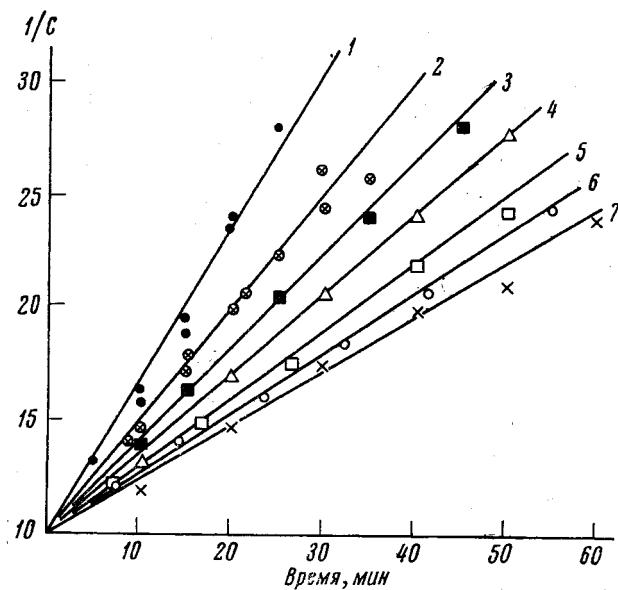


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых реакции фракций полиэфира (образец 1) с ФИЦ

Мол. вес. фракций: 1 — 415, 426; 2 — 536, 534; 3 — 612; 4 — 1120; 5 — 1220; 6 — 1380; 7 — 1480

На рис. 1 в качестве примера приведены типичные анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка для реакции различных фракций полиэфира с ФИЦ. Ошибка в определении константы скорости, как правило, не превышала 10—15 %. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Константы скорости реакций и молекулярные веса фракций полиэфира

Образец 1, мол. вес 720		Образец 2, мол. вес 1380		Образец 3, мол. вес 2000	
мол. вес фракции	$k_2 \cdot 10^3$, л/г-экв·сек	мол. вес фракции	$k_2 \cdot 10^3$, л/г-экв·сек	мол. вес фракции	$k_2 \cdot 10^3$, л/г-экв·сек
415	11,1	414	11,1	510	3,2
426	11,1	477	9,5	762	3,7
536	8,3	616	8,3	1180	4,4
534	8,3	750	6,7	1400	3,2
612	6,9	922	7,3	1780	3,6
1120	6,0	1845	5,5	1950	2,9
1220	5,0	1980	4,4	2350	2,6
1280	5,4	2044	3,7	2700	1,8
1380	4,3	3330	2,8	2810	1,4
1480	3,8			3080	1,3
				3070	
				3800	

Некоторые колебания абсолютных значений констант скорости для фракций полиэфиров с близкими молекулярными весами полученных фракционированием различных образцов (1, 2 и 3), можно, по-видимому, объяс-

нить наличием незначительных примесей основного характера, находящихся в исходных полиэфирах, которые не удалось полностью удалить при выделении фракций. Известно, что реакция изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями чрезвычайно чувствительна к такого рода примесям [11].

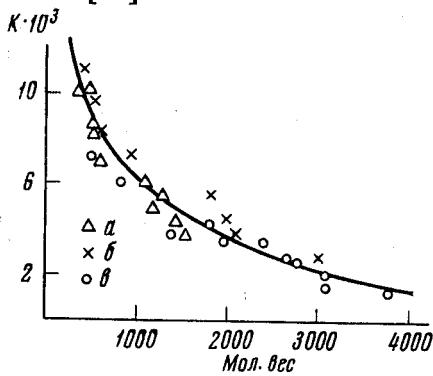


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакций фракций полиэфира с ФИЦ от молекулярного веса:

— образец 1, — образец 2, — образец 3

Рис. 3. Зависимость вязкости растворов полиэфиров (*a*) и фракций (*b*) от молекулярного веса

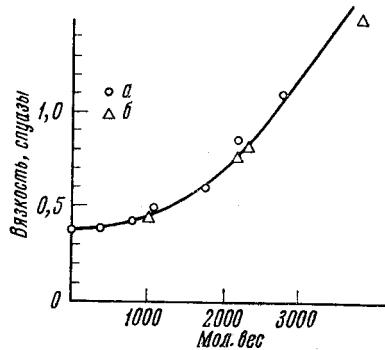


Рис. 3

Данные табл. 2 и рис. 2 показывают, что в исследованном гомологическом ряду полиэфиров реакционная способность концевых гидроксильных групп различна и уменьшается с ростом длины полимерной цепи. Резкое изменение скорости реакции наблюдается в области олигомерных полиэфиров с молекулярными весами от 400 до 1500. Константы скорости реакции в области молекулярных весов от 1500 до 3000 асимптотически приближаются к постоянной величине.

Так как измерение кинетики проводили при одинаковых молярных концентрациях реакционноспособных групп и при этом менялась весовая концентрация полимеров в растворе, необходимо было установить, не является ли изменение вязкости среды причиной разной реакционной способности полиэфиров с различными молекулярными весами.

На рис. 3 приведена зависимость вязкости растворов исходных полиэфиров и их фракций в хлорбензоле от молекулярного веса при концентрации 0,1 г-экв./л. Следует заметить, что в области соответствующей наибольшим изменениям константы скорости реакции, вязкость растворов возрастает очень мало. И наоборот, в области молекулярных весов выше 1500 вязкость возрастает в два раза, а константа скорости реакции с фенилизоцианатом изменяется лишь от $4 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ л/г-экв·сек.

На основании такого сопоставления и при учете сравнительно низких абсолютных значений вязкости среды (0,4—1,5 спуз) следует полагать, что диффузия реагентов друг к другу не является лимитирующим актом при взаимодействии NCO- и OH-групп в растворе.

Необходимо рассмотреть влияние полиэфира на свойства реакционной среды в связи с изменением его весовой концентрации в растворе с ростом длины цепи. Здесь следует иметь в виду, что в этом случае может меняться как полярность среды в целом, так и способность ее к специфической сольватации реагирующих молекул, в частности OH-групп полиэфира, способных к образованию межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей с электронодонорными атомами сложного полиэфира.

Тигером и Энелисом [12] было установлено, что скорость реакции спиртов с изоцианатами в значительной степени зависит от полярности среды, увеличение которой способствует протеканию реакции. С целью выяснения влияния полярности среды на кинетику реакции нами были измерены диэлектрические проницаемости 0,1 н. растворов фракций полиэфира в хлорбензоле. При этом было установлено, что диэлектрическая проницаемость растворов незначительно возрастает с увеличением молекулярного веса, что объясняется ростом весовой концентрации полиэфира в системе (рис. 4).

Так как повышение полярности среды при прочих равных условиях должно вести к увеличению скорости исследуемой реакции, объяснение наблюдавшегося понижения реакционной способности концевых OH-групп, по нашему мнению, следует искать в различии в степени ассоциации гидроксила с ростом молекулярного веса фракций.

С целью проверки этого предположения мы изучили ИК-спектры исследуемых фракций полиэфира в растворе в дихлорэтане в области валентных колебаний OH-групп ($3700-3000 \text{ см}^{-1}$). Концентрацию гидроксила в системе поддерживали постоянной, независимо от молекулярного веса полиэфиров, и она соответствовала концентрации, используемой при изучении кинетики реакции с изоцианатом (0,1 г-экв/л).

Из рис. 5 видно, что с увеличением молекулярного веса фракций появляется новая полоса в области $3300-3000 \text{ см}^{-1}$, отнесенная к гидроксили.

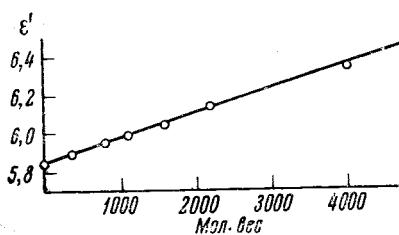


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ') от молекулярного веса фракций полиэфира

Рис. 5. ИК-спектры фракций полиэфира в области $3700-3000 \text{ см}^{-1}$

Мол. вес: *a* — 550, *б* — 1080, *в* — 1840, *г* — 2380, *д* — 3480

сильно ассоциированному за счет меж- и внутримолекулярных водородных связей [13], причем интенсивность этой полосы тем выше, чем больше молекулярный вес полиэфира. Аналогичная картина может быть получена, если вместо полиэфира ввести в систему равное по весу количество этилацетата, который по своему строению и электронодонорным свойствам по-

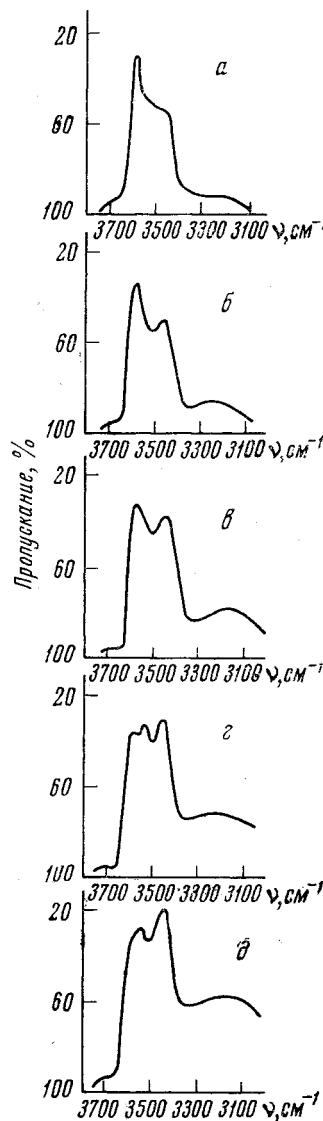


Рис. 5

добен сложному полиэфиру на основе дикарбоновых кислот и гликолей.

В заключение следует отметить, что предложенное выше объяснение различной реакционной способности концевых OH-групп олигомерных сложных полиэфиров находится в соответствии с представлениями о роли специфической сольватации при взаимодействии изоцианатов со спиртами, основанными на кинетическом материале по исследованию некоторых модельных реакций в различных средах.

Выводы

1. На гомогенных фракциях сложных полиэфиров проведено исследование их реакционной способности в реакции с фенилизоцианатом.
2. Показано, что реакционная способность полиэфиров зависит от их длины цепи в диапазоне молекулярных весов от 400 до 3000.
3. Высказано предположение, что эта зависимость объясняется увеличением концентрации ассоциированных путем водородных связей OH-групп полиэфира с ростом его молекулярного веса.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
7 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. K. I. Rauterkus, W. Kegn, Chimia, **16**, 114, 1962.
2. Y. Iwakura, H. Okada, S. Yamashiro, Makromolek. Chem., **58**, 237, 1962.
3. H. G. Wissman, L. Rand, K. G. Frisch, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 2971, 1964.
4. P. I. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell, Ithaka, 1953.
5. P. I. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 3334, 1939.
6. H. Yumoto, N. Ogata, Makromolek. Chem., **25**, 71, 1957.
7. M. T. Pope, T. I. Weakly, R. I. Williams, J. Chem. Soc., 1959, 3442.
8. M. T. Pope, R. I. Williams, J. Chem. Soc., 1959, 3579.
9. A. Verley, F. Böslig, Ber., **34**, 3354, 1901.
10. I. H. Saunders, K. C. Frisch, Polyurethanes, Part I, 1962, p. 129, Interscience Publishers, N. Y.—London.
11. H. L. Heiss, F. P. Combs, P. G. Gemelhardt, Industr. and Engng. Chem., **51**, 929, 1959.
12. Р. П. Тигер, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, **3**, 544, 1965.
13. L. P. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 2492, 1952.

REACTIVITY OF THE END HYDROHYL GROUPS OF SERIES OF LOW MOLECULAR POLYESTERS

*V. I. Valuev, R. A. Shlyakhter, N. P. Apukhtina, R. P. Tiger,
S. G. Entelis, Z. S. Korol'kova*

Summary

In homological series of linear polydiethyleneadipates the reactivity of the end hydrohydyl groups is shown to change with the length of the chain.