

УДК 678.674:678.01:53

**МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ  
ЛИНЕЙНЫХ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

*B. И. Валуев, Н. П. Апухтина, Л. В. Мозжухина,  
Л. П. Москевич, Е. П. Пискарева, Р. А. Шляхтер,  
Е. Г. Эренбург*

Вопрос о молекуларновесовом распределении (МВР) олигомеров почти не освещен в литературе, несмотря на интерес, который проявляется к этим полимерам в связи с их применением в различных отраслях промышленности. Длительное время существовала точка зрения, что поликонденсационные полимеры, полученные в процессе равновесной конденсации, независимо от их молекуларного веса должны иметь наиболее вероятное МВР Флори с отношением  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$  [1–4]. Расчеты Флори основаны прежде всего на предположении о равной реакционной способности концевых функциональных групп во всем диапазоне молекуларных весов. Однако применимость к олигомерам этого предположения должна быть подвергнута сомнению. Так, Юмото с сотрудниками [6, 7] показали, что реакционная способность олигомерных поликарбонамидов зависит от длины цепи, и в связи с этим их МВР отличается от распределения Флори и от МВР высокомолекуллярных полимеров этого типа [7]. Имеется также указание [8, 9], что МВР низкомолекуллярных сложных полиэфиров с  $\bar{M}_n$ , равным 350 и 570, отличаются от распределения Флори.

Для установления характера молекуларно-весового распределения олигомерных сложных полиэфиров и выяснения зависимости его от молекуларного веса нами был исследован фракционный состав ряда полидиэтиленадипинатов с концевыми гидроксильными группами в диапазоне молекуларных весов от 350 до 3000.

**Методика исследования**

Фракционирование полиэфиров методом адсорбционной хроматографии проводили в колонке высотой 500 мм и диаметром 20 мм, заполненной силикагелем марки АСК с величиной частиц 0,2–0,3 мм при температуре  $30 \pm 0,1^\circ$ . В качестве элюента применяли метилэтилкетон (МЭК). На силикагель, над которым находился слой МЭК в 1–2 см, вводили 3–4 г раствора полиэфира в МЭК. Раствор впитывался адсорбентом, и затем через колонку пропускали элюент со скоростью 25–30 мл/час. Фракции полиэфира выделяли в виде разбавленных растворов в МЭК и содержание полимера в них определяли по показателю преломления при помощи интерферометра ИТР-2. В процессе фракционирования выделили 15–20 фракций полимера.

Фракционирование полиэфиров методом осадительной хроматографии проводили по методу Байкера и Вильямса [10] в колонке длиной 500 мм и диаметром 20 мм, заполненной молибденовым стеклом с величиной частиц 0,1–0,3 мм. Колонку помещали в алюминиевый блок, при помощи которого поддерживали линейный градиент температуры (верх колонки  $50^\circ$ , низ  $+8^\circ$ ). Градиент концентрации растворителя в элюирующей смеси подчинялся экспоненциальному закону: смеситель объемом 150 мл заполняли исходной смесью, состоящей из 1

\* Специально составленными опытами показано, что температурный градиент при фракционировании олигомеров не обязателен.

части растворителя (МЭК) и 3 частей осадителя (тексан). В верхнюю часть колонки, заполненную чистым осадителем, вводили 8–10 г стекла, на котором был нанесен полизифир (0,8–1,1 г). Элюирующую смесь подавали в колонку со скоростью 20–30 мл/час. Вес фракций полимера определяли после высушивания в вакууме. В процессе фракционирования выделяли 16–25 гомогенных фракций.

Среднечисленные молекулярные веса ( $M_n$ ) полизифиров и выделенных фракций определяли по концепциям гидроксильным группам ацетилированием по Верлею [11], а также эбуллиоскопически на эбуллиометре типа Рэя [12].

Средневесовой молекулярный вес ( $M_w$ ) определяли методами светорассеяния и вязкости. Измерения светорассеяния производили на фотометре Sofica в естественном и вертикально поляризованном свете; в качестве растворителя применяли ацетон. Очистку растворов и растворителя от пыли производили центрифугированием в поле  $\sim 40\ 000\ g$  или фильтрованием через биологический фильтр. При вычислении молекулярных весов вводили поправку на деполяризацию рассеянного света [13], составлявшую для исследованных полизифиров около 20%. Вязкости полизифиров определяли на вискозиметре Хеппера при  $109^\circ$ , и средневесовой молекулярный вес вычисляли по формуле Флори [14].

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Оценка методов фракционирования была проведена повторным фракционированием выделенных фракций полизифира, сравнением величин средневесовых молекулярных весов, вычисленных по результа-

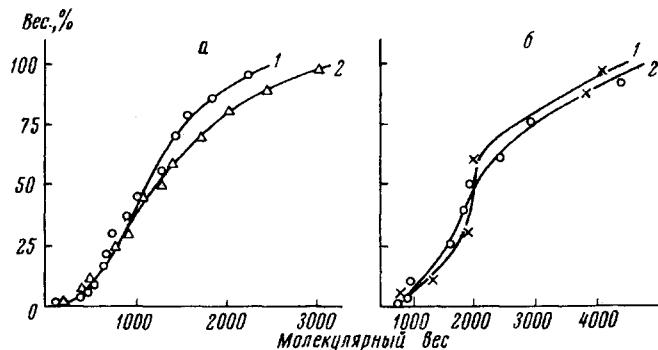


Рис. 1. Интегральные кривые МВР образцов с  $M_n = 750$  (а) и с  $M_n = 1800$  (б), определенные методами адсорбционной (1) и осадительной (2) хроматографии

там фракционирования и определенных по вязкости и светорассеянию, а также сравнением результатов фракционирования методами адсорбционной и осадительной хроматографии. Результаты, представленные в

Таблица 1

#### Среднечисленные ( $M_n$ ) и средневесовые ( $M_w$ ) молекулярные веса фракций полидиэтиленадипината

Среднечисленный молекулярный вес фракции	Молекулярные веса по результатам фракционирования		
	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
2150	2100	2200	1,05
1700	1800	1900	1,06
900	850	900	1,06

табл. 1, 2 и на рис. 1, а и 1, б, подтверждают эффективность примененных методов фракционирования. (Можно отметить несколько лучшее разделение полимеров с  $M_n > 1200$  на фракции методом осадительной хроматографии по сравнению с адсорбционной.)

Фракционный состав линейных полидиэтиленадипинатов. Нами исследовался фракционный состав полизифиров с  $M_n$

от 350 до 2800. Интегральные кривые МВР полиэфиров с  $\bar{M}_n$  750, 1600, 2200 и 2800, приведенные на рис. 2, показывают, что МВР полиэфиров существенно зависит от их среднего молекулярного веса. В табл. 3 приведены средние молекулярные веса и отношение  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  для всех полиэфиров, расщепленных методом осадительной хроматографии. Эти результаты совместно с данными, полученными методами светорассеяния и вязкости, приведены на рис. 3 в виде зависимости отношения  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  от среднечисленного молекулярного веса.

Полученные результаты убедительно показывают, что ширина МВР увеличивается по мере возрастания коэффициента полимеризации, и лишь в области  $\bar{M}_n \approx 3000$  и выше отношение  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  достигает значения 2,

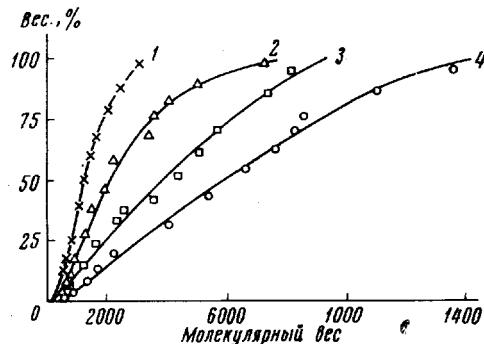


Рис. 2

Рис. 2. Интегральные кривые МВР четырех образцов полиэфиров с  $\bar{M}_n$ :

1 — 750; 2 — 1600; 3 — 2200; 4 — 2800

Рис. 3. Зависимость  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  от  $\bar{M}_n$  по данным:

1 — вискосиметрии; 2 — светорассеяния; 3 — по результатам фракционирования; 4 — полимеры, полученные при эквимолекулярном соотношении гликоль : кислота (результаты вискосиметрии)

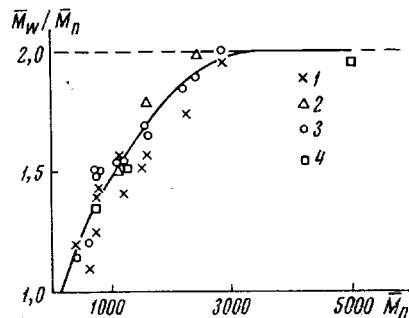


Рис. 3

что соответствует наиболее вероятному распределению Флори. Такой же закономерности подчиняются полиэфиры, имеющие карбоксильные и гидроксильные концевые группы, т. е. полученные при эквимолекулярном соотношении кислота : гликоль. Так были получены три полиэфира со

Таблица 3

Средние молекулярные веса полиэтиленадипинатов

$\bar{M}_n$ исходный	Средние молекулярные веса по результатам фракционирования		$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\bar{M}_n$ исходный	Средние молекулярные веса по результатам фракционирования		$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$			$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	
350	350	400	1,14	1150	1050	1600	1,52
700	800	1200	1,50	1550	1600	2700	1,69
750	900	1350	1,50	1600	1600	2650	1,65
750	850	1300	1,53	2200	2250	4150	1,84
1050	1100	1650	1,50	2400	2450	4650	1,88
				2800	2900	5900	2,03

среднечисленными молекулярными весами 700, 1200, 5000, определенными по концевым гидроксильным и карбоксильным группам для первых двух полиэфиров и эбулиоскопически — для третьего. Средневесовой молекулярный вес определяли по уравнению Флори.

Отличие МВР олигомеров от наиболее вероятного распределения может быть связано с нарушением одного из двух принципов, определяющих получение этого типа распределения в поликонденсационных полимерах: принципа равной реакционной способности концевых функциональных групп и условия равновесности реакции. Для выяснения наличия или отсутствия равновесия в полиэфирах образец полимера с  $\bar{M}_n \sim 900$  нагревали в отсутствие кислорода в течение длительного времени при  $200^\circ$ . При этом вязкость полимера и его молекулярные веса не изменились (табл. 4).

Таблица 4

Влияние продолжительности нагрева полиэфира при  $200^\circ$  на его МВР

Продолжительность нагрева, часы	Вязкость при $25^\circ$ , пузы	$\bar{M}_n$	Молекулярные веса по результатам фракционирования		$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
			$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	
0	14,0	900	1000	1450	1,45
10	14,2	900	950	1450	1,47
150	13,7	900	1000	1500	1,50

Нагревание смесей полиэфиров с разными молекулярными весами и смесей полиэфира с гликолем в тех же условиях (отсутствие кислорода,  $200^\circ$ ) приводило к резкому снижению вязкости и средневесового молекулярного веса без изменения значения  $\bar{M}_n$  после достижения равновесия, которое определяли по установлению постоянного значения вязкости смеси. МВР этих смесей не отличалось от МВР полиэфиров такого же  $\bar{M}_n$ , полученного в процессе поликонденсации двухосновной кислоты и гликоля (табл. 5).

Таблица 5

МВР смеси полиэфиров ( $M = 2000$  и  $M = 360$ ) и смеси полиэфира ( $M = 2000$ ) с гликолем

Состав смеси, вес. ч.	$\bar{M}_n$ рассчитанный	Продолжительность прогрева, часы	Характеристика смеси		Молекулярные веса по результатам фракционирования		
			$\bar{M}_n$	вязкость при $25^\circ$ , пузы	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
65 ( $M = 2000$ ) : : 35 ( $M = 360$ )	730	— 10 100	770	21,5	800	2400	3,00
			770	12,5	700	1350	1,93
90 ( $M = 2000$ ) : : 10 (гликоль)	720	— 10 100	770	9,0	800	1200	1,50
			750	33,0	700	3000	4,29
			770	13,2	800	1600	2,00
			760	9,5	850	1250	1,47

Следовательно, одинаковое равновесное МВР достигается как в процессе синтеза полиэфиров, так и при нагревании смесей полиэфиров с различным молекулярным весом. В последнем случае равновесное распределение, очевидно, получается в результате межмолекулярных обменных реакций переэтерификации и алкоголиза.

Таким образом, отличие МВР олигомеров с молекулярными весами до 2000 от распределения Флори следует, по-видимому, объяснить зависи-

мостью реакционной способности концевых функциональных групп полиэфиров от длины цепи олигомера. Полученные нами ранее данные о влиянии длины цепи полиэфиров на их реакционную способность в реакции с фенилизоцианатом могут явиться косвенным подтверждением этого предположения [15].

### Выводы

1. Методами осадительной и адсорбционной хроматографии изучен фракционный состав олигомерных полиэфиров в диапазоне молекулярных весов от 350 до 3000.

2. Показано, что эти полиэфиры имеют равновесное распределение по молекулярным весам, отличное от распределения Флори. Отношение  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  является постоянным для данного молекулярного веса и изменяется от 1,2 до 2 в исследованном ряду олигомерных полиэфиров.

3. Высказано предположение о том, что отличие МВР олигомерных полиэфиров от распределения Флори связано с различной реакционной способностью концевых функциональных групп в зависимости от длины цепи.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука

Поступила в редакцию  
21 VII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell, Ithaka, 1962.
2. C. W. Howard, J. C. Robb, F. W. Peaker, *Progress in High Polymer*, **1**, 187, 1961.
3. P. H. Hermans, *J. Appl. Chem. Soc.*, **5**, 493, 1955.
4. P. H. Hermans, D. Heikens, P. F. Van Welchen, *J. Polymer Sci.*, **16**, 451, 1955.
5. H. Tomoto, N. Ogata, *Makromolek. Chem.*, **25**, 71, 1957.
6. H. Tomoto, N. Ogata, *Makromolek. Chem.*, **25**, 91, 1957.
7. E. Tsuchiela, J. Shinohara, *J. Soc. Organ. Synthetic Chem. Japan*, **22**, 33, 1964; *Химия и технология полимеров*, 1965, № 10, 46.
8. M. T. Pope, T. I. Weakly, P. I. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1959, 3442.
9. M. T. Pope, P. I. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1959, 3579.
10. C. A. Baker, R. I. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2352.
11. A. Verley, F. Böslung, *Ber.*, **34**, 3354, 1901.
12. Методы исследования полимеров под ред. П. У. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 158.
13. Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Т. П. Насонова, Е. П. Пискарева, Тр. Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 421.
14. P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1057, 1940.
15. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Р. Тигер, С. Г. Энтелис, З. С. Королькова, Высокомолек. соед., **A9**, 200, 1967.

---

### MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF OLIGOMERIC LINEAR POLYESTERS

*V. I. Valuev, N. P. Apukhtina, L. V. Mozzhukhina,  
L. P. Moskevich, E. P. Piskareva, R. A. Shlyakhter, E. G. Erenburg*

#### Summary

Fraction composition of oligomeric polyesters with  $\bar{M}_n$  from 350 to 3000 has been studied. The studied oligomers have equilibrium molecular weight distribution different from Flory's one. The ratio  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  is constant for given  $\bar{M}_n$  and changes from 1.2 to 2.

---