

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. И. Лякин, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 26, 475, 1964.
2. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
3. В. И. Кленин, Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 61.
4. B. Sedláček, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 32, 1374, 1967.
5. W. Heller, W. Pangonist, J. Chem. Phys., 26, 498, 1957.
6. W. Heller, H. Bhatnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962.
7. И. Я. Слоним, Оптика и спектроскопия, 9, 244, 1960.
8. К. С. Шифрин, Рассеяние света в мутной среде, ГИТТЛ, 1951.
9. Г. М. Маслова, Известия ВУЗов, Пищевая технология, 1966, № 6, 26.

УДК 678.744

К ВОПРОСУ ОБ ОЛИГОМЕРГОМОЛОГИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

А. А. Берлин, Л. П. Коровин, И. Г. Сумин

Одним из методов синтеза олигоэфирацрилатов (ОЭА) является метод конденсационной теломеризации, в основе которого лежит регулирование роста полизифирной цепи одновременным введением в реакционную смесь наряду с полифункциональными соединениями одноосновной кислоты акрилового ряда, служащей телогеном [1, 2].

Несмотря на близкое соответствие физико-химических характеристик получаемых продуктов с вычисляемыми для соединения, отвечающего составу участвующих в реакции компонентов, имеются факты, показывающие, что получаемые методом конденсационной теломеризации продукты не монодисперсы [3, 4]. Поэтому представляет интерес разработка метода разделения этих продуктов и оценки их молекулярного распределения.

Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны гликоловые олигоэфирацрилаты: α,ω -метакрил-(бис-диэтиленгликоль)фталат (МДФ-1) и α,ω -метакрил-(бис-триэтиленгликоль)фталат (МГФ-9), полученные одностадийным способом при мольных соотношениях исходных компонентов фталевый ангидрид: гликоль: метакриловая кислота = 1 : 2 : 2,2; в качестве катализатора применяли серную кислоту (МГФ-9) и бензолсульфокислоту (МДФ-1), растворитель — толуол.

Таблица 1

Физико-химические характеристики ОЭА

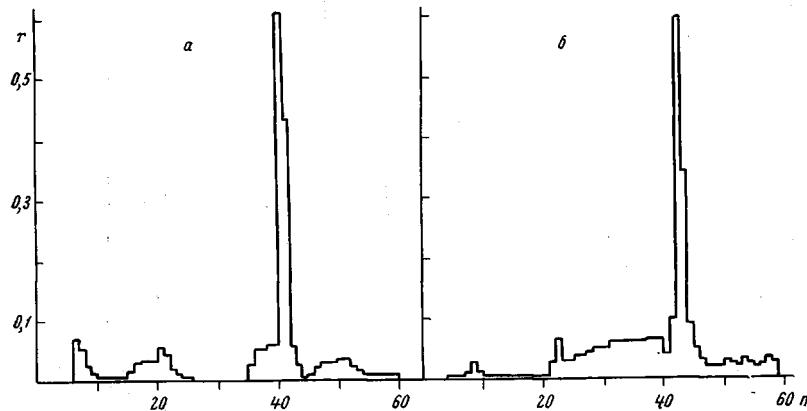
ОЭА	Молекулярный вес		Молекулярная рефракция		Бромное число		Эфирное число	
	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено
МДФ-1	478	407	118,7	119,2	64	63	486	470
МГФ-9	566	520	140,5	140,5	56,5	60	395,7	393

Физико-химические характеристики представлены в табл. 1.

Для изучения полидисперсности указанных ОЭА нами предложен метод жидкостной адсорбционной элюентной хроматографии.

Разделение ОЭА проводили на полуавтоматической установке, представляющей собой стеклянную колонку диаметром 1,2—1,4 см и высотой 70 см, заполненную адсорбентом и соединенную с системой приготовления и подачи элюента и коллекто-

ром фракций с отбором проб по объему. В качестве адсорбента использовали силикагель марок КСК-2, КСК-2,5 для хроматографии зернением 60—40 меш, осущененный при 180° в течение 15 час. и деактивированный перед употреблением дистиллированной водой до 12% по весу. Заполнение колонки адсорбентом проводили мокрым способом в виде суспензии в бензоле. Элюентом предложена система растворителей:



Хроматограмма ОЭА МДФ-1 (а) и МГФ-9 (б)

бензол — хлороформ — ацетон, которые поочередно смешиваются так, чтобы создавался непрерывный градиент элюции. Навеску ОЭА в количестве 2—2,5 г помещали сверху адсорбента в виде 50%-ного бензольного раствора. Скорость прохождения элюента регулировали внешним давлением в пределах 0,6—0,8 мл/мин; объем отбираемых фракций 7,5 мл. От фракций в вакууме отгоняли растворитель и определяли вес фракции. Фракции с малым содержанием вещества (менее 0,8 г) объединяли, причем такие, у которых вес монотонно изменялся.

Обработка и обсуждение результатов

По полученным данным строили хроматограмму, на которой по оси абсцисс откладывали номер фракции, а по оси ординат — соответствующий ей вес (рис. 1). Для каждой фракции определяли молекулярный вес на эбулиоскопе Релея [5]. В случае двухкомпонентной смеси состав ее рассчитывали по формуле (1), исходя из найденного молекулярного веса

$$q = \frac{\frac{M_1 M_2}{\bar{M}}}{M_2 - M_1}, \dots \quad (1)$$

где q — весовая доля компонента меньшего молекулярного веса; M_1, M_2 — расчетные молекулярные веса компонентов смеси; \bar{M} — найденный молекулярный вес фракции.

Данные анализа ОЭА МДФ-1 и МГФ-9 представлены в табл. 2—4.

Из анализа данных табл. 4 видно, что МДФ-1 и МГФ-9 представляют смесь олигомеров, отвечающих формуле:



где M — остаток метакриловой кислоты; Γ — остаток ди- или триэтиленгликоля; Φ — остаток фталевой кислоты; n — коэффициент поликонденсации.

Таблица 2

Фракционирование ОЭА МДФ-1 (2,31 г)

Проба, №	Вес пробы	Молекулярный вес	Содержание олигомеров, вес. %			
			n = 0	n = 1	n = 2	n = 3
7—8	0,1800	242	7,8	--	--	--
9—21	0,1650	240	7,2	--	--	--
22—38	0,1800	250	7,8	--	--	--
44	0,3340	470	--	14,5	--	--
45	0,5600	560	--	13,2	10,8	--
46	0,4000	770	--	--	12,0	5,2
47	0,1850	850	--	--	5,3	2,8
48—55	0,1840	730	--	--	5,3	2,8
Итого	2,2080	—	22,8	27,8	33,3	10,8
Потери *	5 %	—				

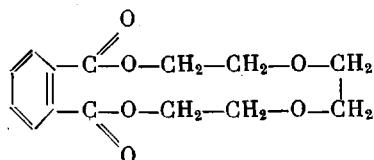
* Потери при фракционировании обусловлены наличием в олигоэфириакрилате продуктов осмоляния, кислых эфиров, сульфоэфиров, продуктов высоких степеней поликонденсации, которые не вымываются из колонки применяемыми растворителями.

Таблица 3

Фракционирование ОЭА МГФ-9 (2,75 г)

Проба, №	Вес	Молекулярный вес	Содержание олигомеров, вес. %			
			n = 0	n = 1	n = 2	циклический эфир
6—14	0,1040	270	3,4	--	--	--
15—25	0,1880	280	6,8	--	--	--
26—31	0,2800	300	10,3	--	--	--
32—37	0,3450	310	--	2,5	--	10,0
38—41	0,2250	430	--	5,8	--	2,5
42	0,1020	600	--	3,0	0,7	--
43	0,5870	690	--	9,6	14,0	--
44	0,3360	830	--	--	12,0	--
45	0,0980	680	--	1,8	1,8	--
46—52	0,1950	650	--	3,6	3,5	--
53—58	0,1400	770	--	2,2	3,0	--
Итого	2,5900	—	20,5	27,0	35,0	12,5
Потери	6 %	—				

В случае ОЭА МГФ-9 обнаруживается значительное количество циклического эфира триэтиленгликольфталата (идентификация его проведена в работе [4]), отвечающего формуле:



Синтез ОЭА методом конденсационной теломеризации представляет ряд последовательных и параллельных реакций. Очевидно, начальной стадией синтеза является взаимодействие фталевого ангидрида и гликоля с образованиемmonoэфира, который затем может вступать в реакции, обеспечивающие дальнейший рост цепи в результате межмолекулярных реакций с гликолем, monoэфиром, метакриловой кислотой, или за счет внутримолекулярной конденсации приведет к образованию циклического эфира, что

особенно вероятно, если число атомов в образующемся цикле будет больше 14 [6]. С этим хорошо согласуется значительное содержание циклического эфира триэтиленгликольфталата в ОЭА МГФ-9, образование которого способствует и гибкость молекулы триэтиленгликоля, обусловленная наличием простых эфирных связей. Циклизацияmonoэфира, видимо, одна из причин отсутствия в ОЭА МГФ-9 олигомеров коэффициента поликонденсации выше двух, так как циклообразование в итоге равноценно увеличению концентрации телогена в реакционной массе.

Таблица 4.

Фракционный состав ОЭА

ОЭА	Содержание олигомеров, вес. %				
	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	циклический эфир
МДФ-1	23	28	33	11	—
МГФ-9	21	27	35	—	12

Нами проводилось изучение фракционного состава ОЭА α,ω -метакрил-(бис-этиленгликоль)фталата (МГФ-1), полученного методом конденсационной теломеризации.

По составу ОЭА МГФ-1, как и приведенные выше, также представляет собой смесь олигомеров различной степени поликонденсации, но имеет более сложный состав из-за наблюдающейся при синтезе конденсации этиленгликоля в более высокомолекулярные гомологи.

Выводы

1. Проведено изучение фракционного состава олигоэфиракрилатов, полученных способом конденсационной теломеризации. Показано, что этот метод приводит к получению полидисперсного продукта, представляющего собой смесь олигомергомологов различного коэффициента поликонденсации.

2. Показано, что фракционный состав олигоэфиракрилатов связан с природой гидроксилсодержащего компонента.

Поступила в редакцию
5 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Г. П. Попова, Е. Ф. Исаева, Докл. АН СССР, **123**, 2, 282, 1958.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
3. Т. С. Козлова, А. А. Берлин, Л. М. Краснова, И. Г. Сумин, Авт. свид. № 188490, 1966.
4. А. А. Берлин, Е. Ф. Самарин, И. Г. Сумин, Т. С. Козлова, Труды по химии и химич. технологиям, Горький, 1963, вып. 1, 105.
5. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 223.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетеропенные полизфиры, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 21.