

УДК 541.64:539.101

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

*В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург,
И. Я. Поддубный*

В последнее время развиваются новые методы синтеза высокомолекулярных соединений на основе олигомеров с концевыми функциональными группами [1]. При изучении процессов переработки таких олигомеров важную роль играет правильное и точное определение количества функциональных групп, приходящихся в среднем на одну молекулу. Однако эта информация является, как правило, недостаточной. При получении, например, бифункциональных полимеров в процессе радикальной полимеризации могут одновременно протекать реакции, приводящие как к потере функциональных групп, так и к возникновению полифункциональных молекул. При получении поликонденсационных олигомеров уменьшение числа функциональных групп может быть связано как с циклообразованием, так и с потерей функциональных групп вследствие побочных процессов. Поэтому средняя величина функциональности не позволяет правильно судить о возможном нарушении функциональности и тем более о ее распределении по макромолекулам. В то же время дефекты функциональности олигомеров и характер ее распределения оказывают существенное влияние на процесс образования высокомолекулярного полимера и его свойства.

Следовательно, необходимыми характеристиками олигомеров с реакционноспособными группами является не только средняя величина функциональности, но и распределение функциональности по макромолекулам, а также ее дисперсность.

Наиболее распространенным методом определения средней функциональности макромолекул является сравнение величин среднечисленного молекулярного веса \bar{M}_n , определенного любым абсолютным методом, с эквивалентным весом (ЭВ) (весом полимерной цепи, приходящимся на одну функциональную группу) [2]. Отношение этих величин, очевидно, равно среднечисленной функциональности

$$f_n = \bar{M}_n / \text{ЭВ}$$

Полная картина распределения функциональности по макромолекулам может быть получена с помощью фракционирования полимеров и определения функциональности фракций. Однако этот метод является весьма трудоемким и, кроме того, при значительной дисперсности по функциональности фракционирование по молекулярному весу может привести к получению фракций, широких по функциональности. В этом случае характеристика дисперсности функциональности, полученная на основании результатов фракционирования, окажется заниженной.

Характеристикой дисперсности полимера по функциональности может служить также сравнение средних значений функциональности, полученных методами, связанными с различными типами усреднения. f_n может быть определена методом, описанным выше. В качестве метода, дающего другой тип усреднения, может быть использован предложенный недавно метод определения функциональности по гель-точке (f_E) [3]. Средняя величина функциональности, определенная этим методом, названная авторами средневесовой функциональностью, в действительности является отношением второго и первого моментов численного распределения по функциональности: $f_E = \Sigma n_i f_i^2 / \Sigma n_i f_i$ (где n_i — численная доля фракции с функциональностью f_i). Поэтому, используя, этот термин, необходимо иметь в виду, что так называемая средневесовая функциональность никак не связана с характером распределения функциональности по молекулярному весу и не равна величине $\Sigma x_i f_i$ (где x_i — весовая доля фракции с функциональностью f_i).

Данная работа посвящена исследованию характеристик функциональности для некоторых олигомеров, полученных в процессе полимеризации и поликонденсации.

Экспериментальная часть

Сложные полиэфиры получены в процессе равновесной поликонденсации ади-пиновой кислоты с диэтилэгликолем и глицерином [4].

Олигобутадиены с концевыми карбоксильными группами получены в процессе полимеризации с применением в качестве инициатора γ,γ' -азо-бис- γ -цианвалерьяновой кислоты [5]. Сополимеры бутадиена-1,3 с акрилонитрилом получены аналогичным образом.

Олигобутадиены с гидроксильными группами получены в процессе радикальной полимеризации инициированной перекисью водорода [6].

Статистические сополимеры бутадиена-1,3 с метакриловой кислотой получены при инициировании полимеризации гидроперекисью изопропилбензола.

Фракционирование олигомеров проводили методом ступенчатой экстракции из тонкой пленки в колонке [7]. M_n определяли эбулиоскопически в бензole. Константу эбулиометра устанавливали по антрацену и эталонным полиэтиленоксидам с $M_n = 600-6000$. Величины молекулярных весов определяли экстраполяцией на нулевую концентрацию [8]. ЭВ определяли по содержанию соответствующих функциональных групп химическими методами [9].

Определение функциональности по гель-точке основано на уравнении Штокмайера, связывающем средневесовые функциональности компонентов реакционной смеси (f_E и f_B) с долей прореагировавших групп (p_A и p_B соответственно) в момент начала гелеобразования и соотношением этих групп r в начальный момент реакции

$$f_E = 1 + \frac{r}{p_A^2(q_E - 1)} = 1 + \frac{r}{r \cdot p_B^2(q_E - 1)}$$

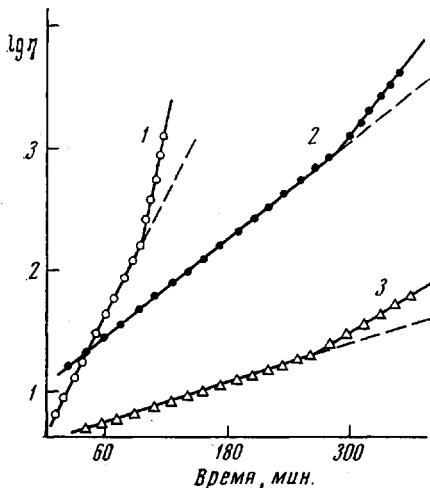


Рис. 1. Зависимость $lg \eta$ от продолжительности отверждения при 80° для гидроксил- (1) и карбоксилсодержащего олигобутадиенов (2) и полиоксипропилентриола (3) при $f_E = 4,61$ (1), 2,08 (2) и 3,09 (3)

ных в выбранных условиях и при более низких температурах. Таким образом, было доказано отсутствие гомополимеризации олигомера.

Для определения функциональности смеси исследуемого олигомера, отвердителя и катализатора, методом гель-точки готовили реакционную смесь исследуемого олигомера, отвердителя и катализатора, часть которой после тщательного перемешивания в реакторе с рубашкой заливали в вискозиметр или консистометр Хеппера, которые термостатировались вместе с реактором от одного ультратермостата. По ходу процесса измеряли вязкость и отбирали из реактора пробы для определения конверсии функциональных групп.

Регистрацию точки геля проводили по обнаруженному нами в области гелеобразования излому зависимости логарифма вязкости системы η от продолжительности отверждения t . Излом прямой $lg \eta - t$, по-видимому, разумно связать с разными законами нарастания вязкости до и после начала гелеобразования (рис. 1). Для расчета f_E брали величину конверсии в момент времени, соответствующий излому зависимости $lg \eta - t$.

Предложенный метод регистрации точки геля по излому прямой $lg \eta - t$, по нашему мнению, является более объективным, чем ранее использовавшийся [3], при котором условно принимают за начало гелеобразования момент, когда вязкость системы достигает величины 1000–5000 $cP\cdotas$; следует отметить, что некоторая погрешность в выборе точки геля не играет существенной роли в связи с тем, что конверсия функциональных групп в этой области меняется очень незначительно.

Результаты и их обсуждение

Проведенное нами определение функциональности по гель-точке простого полиэфира — полиоксипропилентриола — с $M_n = 900$ с применением в качестве отвердителя 1,6-гексаметилендиизоцианата может рассматри-

ваться в известной степени как исследование на модельной системе взаимодействия три- и бифункциональных соединений. Величина f_E этого соединения оказалась равной среднечисленной функциональности и соответствует теоретической величине в пределах 3% (табл. 1). Таким образом, исследование этого полимера подтвердило корректность и достаточно высокую точность примененных методов определения функциональности.

Величины среднечисленной функциональности для изученных сложных полиэфиров не отличаются от величин, вычисленных по общему содержанию гидроксильных групп и количеству введенного в полимер глицерина (табл. 1). Совпадение этих величин указывает на отсутствие в

Функциональность сложных полиэфиров

Таблица 1

Связанный глицерин, вес. %	ОН-группы, вес. %	ЭВ	\bar{M}_n	f_n		r	p_B , %	f_E	f_E / f_n
				расчетная	найден-ная				
0,75	2,20	773	1680	2,16	2,17	1,02	88,2	2,26	1,04
1,5	2,95	576	1280	2,21	2,22	1,03	86,4	2,31	1,04
1,5	2,55	667	1490	2,25	2,24	1,02	83,8	2,40	1,07
3,0	2,39	712	1890	2,60	2,65	0,98	67,7	3,22	1,21
Полиоксипропилентиол	5,86	290	900	3,00	3,10	1,01	68,8	3,09	1,00

полимере ощутимых количеств монофункциональных примесей и циклических соединений. Функциональность по гель-точке этих полиэфиров определяли с применением 1,6-гексаметилендизоцианата в качестве отвердителя. Данные по f_E / f_n для сложных полиэфиров показывают, что дисперсность по функциональности возрастает с увеличением содержания глицерина и становится значительной для полиэфира, содержащего 3% глицерина. Фракционирование этого олигомера показало наличие незначительных количеств циклических соединений (выделена фракция в количестве 5% со средней функциональностью 1,62) и увеличение функциональности с ростом молекулярного веса фракции. Линейная зависимость функциональности от молекулярного веса (рис. 2) указывает на равномерное распределение глицерина по цепи полимера.

Функциональность по гель-точке карбоксилсодержащих олигобутадиенов и низкомолекулярных сополимеров бутадиена-1,3 с акрилонитрилом определялась при использовании в качестве отвердителя триэпоксидной смолы оксилина-5. Среднечисленная функциональность отвердителя оказалась равной 2,89 (среднее из пяти определений). Величина f_E , рассчитанная по результатам фракционирования, практически не отличается от f_n ($f_E / f_n = 1,02$). Отвреждение олигобутадиенов с карбоксильными концевыми группами проводили при 80° в присутствии пиридина (0,25 моля на моль олигомера) при эквивалентном соотношении эпоксидных и карбоксильных групп. Конверсия COOH-групп в точке геля была равна 69—74% (табл. 2). Исследование f_n и f_E указанных олигомеров показало, что они характеризуются высокой степенью бифункциональности, их величины близки друг к другу и практически равны двум.

Высокая степень бифункциональности указанных полимеров была подтверждена при исследовании среднечисленной функциональности фракций большого числа образцов: как следует из рис. 2, б, значения функциональности фракций лежат в пределах от 1,8 до 2,2 во всем исследованном интервале молекулярных весов *.

* Следует указать, что точность определения функциональности фракций меньше таковой для исходных полимеров вследствие невозможности проведения параллельных измерений.

Аналогичные результаты были получены нами ранее при исследовании среднечисленной функциональности олигобутадиенов с концевыми гидроксильными группами, получение которых осуществлялось с применением инициатора того же типа [10].

Таким образом, применение азодинитрильных инициаторов обеспечивает получение олигомеров с высокой степенью бифункциональности. Обрыв цепи в процессе их получения происходит, очевидно, лишь за счет

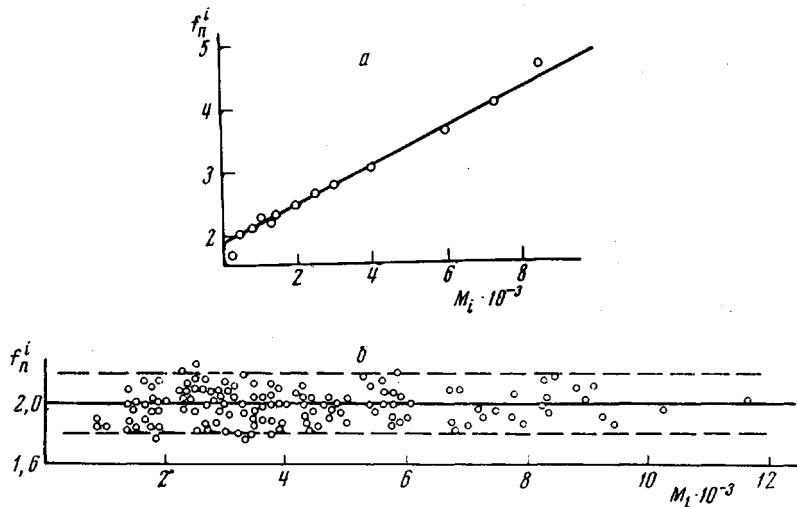


Рис. 2. Зависимость функциональности от молекулярного веса фракций сложного полизэфира, содержащего 3 вес.% глицерина (а) и ряда образцов карбоксилсодержащих полибутадиенов (б)

рекомбинации. Этот вывод подтверждается также проведенными нами исследованиями МВР этих полимеров, показавшими, что \bar{M}_w / \bar{M}_n для них равно 1,5.

Исследование функциональности полифункциональных полибутадиенов с гидроксильными группами (олигобутадиенполиолов), полученных также в процессе радикальной полимеризации, но с применением в качестве инициатора перекиси водорода, показало, что эти олигомеры имеют функциональность, значительно большую двух, и высокую дисперсность как по молекулярному весу, так и по функциональности (табл. 3).

Таблица 2

Сравнение среднечисленной функциональности с функциональностью по гель-точке карбоксилсодержащих полибутадиенов и сополимеров бутадиена-1,3 с акрилонитрилом

Олигомеры	Вязкость при 25°, пазух	COOH -группы, вес.%	ЭВ	\bar{M}_n	f_n	r	гель, мин.	p_A , %	f_E	f_E / f_n
Полибутадиены	280	2,50	1800	3690	2,05	1,00	220	69,8	2,09	1,02
	248	2,90	1550	3230	2,08	1,00	280	70,7	2,06	0,99
	231	3,00	1500	3110	2,07	1,00	260	70,2	2,07	1,00
	224	3,00	1500	3120	2,08	1,03	240	72,5	2,04	0,98
	180	3,40	1325	2570	1,94	1,00	210	73,0	2,00	1,03
	110	4,95	910	1760	1,93	1,00	320	73,9	1,97	1,02
Сополимеры бутадиена-1,3 с акрилонитрилом	—	2,72	1650	3130	1,90	1,02	386	71,2	2,06	1,08
	—	2,93	1540	3280	2,13	0,99	430	69,6	2,08	0,98
	—	2,76	1630	3230	1,98	1,02	360	71,9	2,04	1,03

Таблица 3

Функциональность олигобутадиенполиолов

ОН-группы, вес. %	ЭВ	\bar{M}_n	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	f_n	f_E	$\frac{f_E}{f_n}$	f_E (по результатам фракциониро- вания)
1,55	1095	2300	2,02	2,10	3,43	1,63	—
2,07	822	2275	2,33	2,77	3,96	1,43	2,85
2,80	608	1730	—	2,86	4,61	1,61	—
2,90	586	2000	—	3,41	5,15	1,51	—
1,63	1042	2400	2,13	2,30	5,61	2,44	2,96
1,70	1000	2800	2,01	2,80	8,10	2,89	3,38

Определение f_E этих полимеров проводили при 60° с использованием в качестве отвердителя 1,6-гексаметилендиизоцианат.

В процессе получения таких олигомеров происходит, по-видимому, реакция переноса активного центра от радикала 'ОН и OH $\sim R'$ на полимерную цепь с отрывом атома водорода; образовавшиеся полимерные радикалы могут либо инициировать дальнейший рост цепи с образованием разветвленных молекул, либо рекомбинировать с имеющимися в системе в избытке первичными радикалами 'ОН [11]. Последняя реакция приводит к повышению функциональности полимера без изменения его молекулярного веса. Интенсивность таких реакций в рассматриваемом случае подтверждается значительным увеличением функциональности при практически неизменном молекулярно-весовом распределении (табл. 3). При этом следует обратить внимание на тот факт, что величина f_E , рассчитанная по результатам фракционирования, во всех случаях значительно ниже, чем соответствующая величина, определенная для исходного полимера методом гель-точки, в то время как величины f_n , полученные для исходных образцов и по результатам фракционирования, совпадают в пределах $\pm 10\%$. Такое различие, по-видимому, связано с тем, что фракции являются дисперсными по функциональности.

Интересные результаты были получены при изучении функциональности сополимеров бутадиена-1,3 с метакриловой кислотой, полученных в процессе радикальной полимеризации с применением в качестве инициатора гидроперекиси изопропилбензола. Среднечисленная функциональность этих полимеров оказалась равной двум, в то время как средняя функциональность по гель-точке равна 5—6 (табл. 4). Такая дисперсность функциональности связана, по-видимому, с наличием в полимере как моно-, так и полифункциональных макромолекул. Эти данные хорошо иллюстрируют недостаточность оценки функциональности только по ее среднечисленной величине.

Полученные нами данные по исследованию величин f_E и f_n различных классов олигомеров приводят к заключению, что сопоставление этих

Таблица 4

Функциональность низкомолекулярных сополимеров бутадиена-1,3 с метакриловой кислотой

СООН-группы, вес. %	ЭВ	\bar{M}_n	f_n	r	p_A , %	q_E	f_E	$\frac{f_E}{f_n}$
3,76	1200	2520	2,10	1,00	37,6	2,89	4,74	2,26
3,90	1150	2310	2,01	0,99	32,5	2,89	5,94	2,95
3,90	1150	2310	2,01	1,03	45,8	2,00	5,93	2,95

величин дает важную информацию о характере функциональности олигомеров и, на этой основе, о реакциях, протекающих в процессе их получения.

Выводы

1. Метод гель-точки в сочетании с методом оценки среднечисленной функциональности применен для определения характера функциональности различных типов олигомеров.

2. Указанными методами исследована функциональность олигомерных сложных полиэфиров, полученных в процессе равновесной поликонденсации и олигобутадиенов с карбоксильными и гидроксильными группами, полученными с применением различных инициаторов процесса.

3. Показано, что сравнение величин среднечисленной функциональности с функциональностью по гель-точке дает важную информацию об этой характеристики олигомера и позволяет судить о реакциях, протекающих в процессе их получения.

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

Поступила в редакцию
1 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Furukawa, S. Jamashita, *Polymer Chemistry of Synthetic elastomers*, New-York, 1969, p. 843.
2. A. H. Muenker, D. E. Hudson, *J. Macromolec. Sci.*, A3, 1465, 1969.
3. R. A. Strecke, D. M. Frensh, *J. Appl. Polymer Sci.*, 12, 1697, 1968.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Равновесная поликонденсация*, изд-во «Наука», 1968.
5. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, изд-во «Мир», т. I, 1967, стр. 271.
6. Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, А. А. Берлин, Авт. свид. 193715, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 7.
7. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., B10, 147, 1968.
8. С. Р. Рафиков, С. П. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 212.
9. Ф. Критч菲尔д, Анализ основных функциональных групп, изд-во «Мир», 1965.
10. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Б. Белов, Высокомолек. соед., B13, 711, 1971.
11. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусламский, Т. Н. Куреньгина, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 311.

STUDY OF THE FUNCTIONALITY DISPERSION OF VARIOUS OLIGOMERS

V. I. Valuev, R. A. Shlyakhter, E. G. Erenburg, I. Ya. Poddubnyi

Summary

A study has been made of the number-average functionality (f_n) and gel-point functionality (f_E) of low-molecular polyesters obtained by equilibrium polycondensation and of oligobutadienes with carboxy and hydroxy groups obtained by radical polymerization with the use of various initiators. It has been found that the ratio f_E/f_n is a characteristic of the polymer functionality which allows to judge of its dispersion and also of the reactions occurring during preparation of oligomers.