

УДК 541.64:547.315

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ
ОЛИГОБУТАДИЕНОВ С КАРБОКСИЛЬНЫМИ
И ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

*В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Л. Павлова,
О. А. Розинова*

Распределение по типам функциональности олигомеров с карбоксильными и гидроксильными группами исследовано с применением метода жидкостной хроматографии на силикагеле. Показано, что распределение по типам функциональности определяется природой инициатора процесса полимеризации.

Олигомеры с функциональными группами приобретают большое значение в химии и физике полимеров. Применение олигомеров обеспечивает расширение ассортимента уретановых полимеров и развитие новых прогрессивных методов получения высокомолекулярных соединений с заданным комплексом свойств.

Одной из основных характеристик олигомеров является величина функциональности, которая определяется методом синтеза полимера; в свою очередь, функциональность олигомера характеризует процесс его превращения в высокомолекулярные соединения и, следовательно, оказывает влияние на свойства последних.

С целью получения более полной информации о функциональности олигомеров, было предложено определение ее дисперсности сравнением средневесовой функциональности \bar{f}_w , определяемой методом гель-точки, со среднечисленной функциональностью \bar{f}_n [1]. Однако подобно тому, как отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n дает представление о ширине МВР, но не описывает функции МВР, отношение \bar{f}_w/\bar{f}_n не содержит сведений о распределении по типам функциональности (РТФ) в олигомерах. Первыми работами в области исследования РТФ олигомеров были недавно опубликованные работы Мюнкера и Лоу [2, 3].

В данной работе приведены результаты исследования РТФ ряда олигомеров бутадиена-1,3 с различными функциональными группами, полученных в процессах радикальной полимеризации.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали: 1) олигобутадиены с карбоксильными и гидроксильными функциональными группами, полученные с применением в качестве инициаторов процесса соответственно γ,γ' -азо-бис-(γ -цианвалериановой кислоты) и δ,δ' -азо-бис(б-цианпентанола) [4, 5]; 2) олигобутадиены с карбоксильными группами, полученные под влиянием перекиси сукцинила [4]; 3) олигобутадиены с гидроксильными группами; инициатор процесса — перекись водорода [6]; 4) статистические сополимеры бутадиена-1,3 с нитрилом акриловой кислоты (НАК) или с метакриловой кислотой (МАК), полученные в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты и гидроперекиси изопропилбензола соответственно.

Фракционирование олигомеров по молекулярным весам проводили методом ступенчатой экстракции из тонкой пленки в колонке [7].

\bar{f}_n рассчитывали как отношение \bar{M}_n^i , определенного эбулиоскопически, к эквивалентному весу (ЭВ), который определяли по содержанию соответствующих функциональных групп химическими или спектральными методами [8, 9]; \bar{f}_E определяли методом гель-точки [10].

Фракционирование олигомеров по функциональности проводили с использованием принципа Мюнкера и Лоу, но методом, отличным от описанного этими авторами. Фракционирование осуществляли в термостатируемой колонке диаметром 20 и длиной 700 мм. В качестве активной насадки использовали силикагель КСК или АСК. Полимер наносили на всю массу насадки из раствора; растворитель удаляли в вакууме, и насадку с полимером вносили в колонку, заполненную четыреххлористым углеродом. Объем насадки составлял 120 см³; объем жидкой фазы в колонке — 100 мл. Фракционирование осуществляли ступенчатой десорбцией полимера посредством элюирования смесью растворителей с возрастающей полярностью; состав смесей изменяли дискретно. Для каждого типа исследуемого полимера эмпирически подбирали элюирующие составы и температуру фракционирования. На первом этапе фракционирования использовали пару растворителей: четыреххлористый углерод — хлороформ; на втором — хлороформ — этанол. Обычно соотношение полимер : силикагель составляло 1,5–2,0 г полимера на 100 г силикагеля. В процессе фракционирования через колонку пропускали 14–20 составов элюирующей смеси (каждый по 100 мл). Выделенные фракции свободождали от растворителей отгонкой в вакууме; фракции массой менее 0,05 г объединяли; после этого, как правило, получали 8–12 фракций, которые характеризовали по молекулярному весу и содержанию функциональных групп.

Как показывают данные табл. 1, при описанном методе фракционирования разделение осуществляется в соответствии с числом функциональных групп, приходящихся на молекулу олигомера. Однако ввиду того, что исследованные олигомеры являются дисперсными по молекулярному весу, эффективному разделению по функциональности может препятствовать такая дисперсность, так как полимер может содержать молекулы с одной и той же функциональностью, но с различным молекулярным весом.

Таблица 1
РТФ олигобутадиена с COOH-группами

Элюирующая смесь (состав, об. %)	x_i , вес. %	\bar{M}_n^i	ЭВ	\bar{f}_n^i
CCl ₄ (100, 80, 60)	2,1	220	Стабилизатор	
CHCl ₃ (60, 80, 100)	9,3	1510	1570	0,96
C ₂ H ₅ OH (1)	14,8	3360	1610	2,09
(2)	9,3	3300	1800	1,84
(4)	27,2	3450	1690	2,04
(7)	10,4	2680	1290	2,08
(10)	7,6	1580	720	2,20
(15)	10,5	2560	1050	2,44
(20, 25, 30)	8,8	2270	758	2,99
Σ	100,0	2580	1310	1,97
Исходные	—	2690	1360	1,98

П р и м е ч а н и е. x_i — содержание фракции, \bar{M}_n^i — среднечисленный молекулярный вес и \bar{f}_n^i — среднечисленная функциональная фракция.

С целью исключения влияния указанного фактора нами было проведено фракционирование по функциональности фракций олигомера, предварительно выделенных при фракционировании по молекулярным весам (табл. 2). Распределения по типам функциональности, полученные для одного и того же образца одно- и двухактным фракционированием, несколько отличаются. Однако средние величины функциональности, рассчитанные по этим результатам, практически одинаковы (табл. 3). Следовательно, примененный метод фракционирования олигомера на активной насадке позволяет достаточно корректно определить распределение по типам функциональности олигомеров с реакционноспособными группами.

Таблица 2

Двухактное фракционирование олигобутадиена с COOH-группами

M_i	x_i	Состав фракции, вес. %			Состав полимера, вес. %		
		моно-	би-	три-	моно-	би-	три-
1022	6,2	6,0	64,5	5,2	0,4	4,0	0,3
1715	7,8	5,0	73,6	21,4	0,4	5,7	1,7
2600	9,6	0,6	55,1	44,3	0,1	5,3	4,2
2980	11,6	—	67,1	32,9	—	7,8	3,8
3840	13,2	—	90,4	9,6	—	11,9	1,3
4090	18,6	7,0	75,9	17,1	1,3	14,1	3,2
6430	20,8	22,2	37,4	40,4	4,6	7,8	8,4
12 300	12,2	11,2	23,1	65,7	1,4	2,8	8,0

Таблица 3

РТФ олигобутадиенов с COOH-группами, полученное одно- и двухактным фракционированием

Тип фракционирования	Содержание полимера с разной функциональностью, вес. %			\bar{f}_n	\bar{f}_E			
	моно-	би-	три-		по РТФ	исходный	по РТФ	исходный
Одноактное	6,2	69,0	22,9	2,43	2,12	2,28	2,31	2,30
Двухактное	8,2	59,4	30,9	2,48	—	—	—	—

Приложение. Выход полимера из колонки практически составляет 100%. Отклонение от 100%-ного состава полимера связано с наличием в нем стабилизатора (неозона Д), содержание которого составляет 1,5—2,0%.

Обсуждение результатов

Проведенное нами ранее исследование молекулярных характеристик олигобутадиенов с карбоксильными и гидроксильными группами, полученных в процессе радикальной полимеризации в присутствии азодинитрильных инициаторов, показало, что они являются бифункциональными; на это указывает отсутствие процессов передачи цепи и реакций диспропорционирования при их синтезе; обрыв растущих цепей осуществлялся лишь за счет реакций рекомбинации [1, 11]. Действительно, фракционирование по типам функциональности указанных олигомеров показало, что все выделенные фракции являются бифункциональными (табл. 4).

Применение в процессе получения олигобутадиенов с карбоксильными группами перекиси сукцинила в качестве инициатора коренным образом изменяет функциональность олигомеров. Олигомеры, полученные с этим инициатором, характеризуются дисперсностью по функциональности и наличием в них моно-, би- и трифункциональных молекул (табл. 5).

Как известно, при распаде перекиси сукцинила образуются два типа радикалов, проявляющих значительную активность в реакциях передачи цепи на полимер и диспропорционирования, что и обеспечивает наличие в полимере поли- и монофункциональных молекул. Однако основная масса олигомера (60—75%) содержит бифункциональные молекулы, что свидетельствует о превалирующем рекомбинационном механизме обрыва растущих цепей в этом процессе.

Интересными объектами для исследования молекулярных характеристик являются олигобутадиены с гидроксильными OH-группами, полученные в процессе радикальной полимеризации с применением перекиси водорода в качестве инициатора. Как было показано ранее, эти олигомеры характеризуются большой дисперсностью по функциональности ($\bar{f}_v/\bar{f}_n \approx 1,5—3,5$) [1]. Фракционирование по функциональности демонстрирует возможность применения данного метода для разделения полимеров, со-

Таблица 4

Фракционирование по функциональности олигобутадиенов,
полученных в присутствии азодинитрильных инициаторов

δ,δ' -Азо-бис-(δ -цианпентанол)				γ,γ' -Азо-бис-(γ -цианвалериановая кислота)			
x_i	M_n^i	ЭВ	f_n^i	x_i	M_n^i	ЭВ	f_n^i
1,5	Стабилизатор «2246»			29,6	5500	2790	1,97
44,8	3030	1590	1,91	12,0	4080	1990	2,05
31,5	2360	1215	1,96	9,6	3640	1790	2,03
9,3	1590	763	2,08	11,2	3130	1480	2,11
6,0	1300	654	1,99	27,8	2920	1390	2,10
6,9	2380	1300	1,84	9,6	2420	1100	1,93
Σ 100,0	2370	1230	1,93	Σ 100,0	3050	1490	2,05
Исходный	2320	1230	1,89	Исходный	3090	1500	2,07

Таблица 5

РТФ олигобутадиенов с COOH-группами (инициатор — перекись сукцинила)

COOH-группы, %	\bar{f}_E/\bar{f}_n	Содержание полимера с различной функциональностью, вес. %				
		нефункциональный	моно-	би-	три-	неозон
3,37	1,09	—	7,2	71,0	20,0	1,8
2,90	1,09	—	1,9	75,7	20,3	2,2
2,92	1,08	—	2,4	62,6	33,0	2,0
2,69	1,17	2,0	8,0	71,5	18,5	—
2,30	1,18	—	6,1	61,3	33,2	1,4
2,00	1,28	2,5	24,6	60,0	12,9	—

Таблица 6

Разделение по функциональности олигобутадиенов
с OH-группами (инициатор H_2O_2)

Смеси, состав, об. %	x_i	M_n^i	ЭВ	f_n^i
CCl_4 (100, 90, 80)	5,1	1720	1500	1,14
(70)	6,7	2350	1730	1,36
(60)	21,5	2730	1370	2,00
(50)	23,3	2430	1185	2,05
(40)	9,8	2060	990	2,08
(20)	10,8	2320	885	2,62
$CHCl_3$ (100)	10,0	3550	955	3,72
C_2H_5OH (10, 20, 30)	12,8	6500	980	6,63
Σ	100,0	2640	1165	2,26
Исходные	—	2670	1160	2,30

дёргающих молекулы со значительной полифункциональностью; \bar{f}_n отдельных фракций достигает шести и более (табл. 6).

Эти данные полностью соответствуют результатам, полученным нами ранее при исследовании распределения функциональности по макромолекулам полимера [11]. Определение относительных долей моно-, би- и полифункциональных молекул в этих олигомерах позволит, по-видимому, количественно оценить вклад различных реакций, имеющих место в процессе их синтеза.

Таблица 7

Распределение по составу сополимеров бутадиена-1,3 с НАК и МАК

Сополимер бутадиена с НАК (27 вес.%)			Сополимер бутадиена с МАК (7,4 вес.%)			
x_i	M_n^i	НАК, вес. %	x_i	M_n^i	МАК, вес. %	f_n^i
4,3	320	0,0	1,1	820	0,2	0
7,5	520	0,4	3,1	940	0,9	0,10
6,5	840	15,9	6,9	1970	4,8	1,04
10,1	1260	23,7	19,2	1580	5,5	1,01
7,0	1360	25,6	7,2	2500	7,1	2,05
12,3	1800	28,3	13,3	3700	8,4	3,64
7,1	1920	31,2	14,0	3440	10,5	4,20
6,8	1880	30,6	13,8	4220	8,9	4,35
6,5	2320	31,2	6,5	8000	9,2	8,60
16,5	3250	34,9	4,0	7100	11,0	9,10
11,0	3820	35,5	2,8	7000	11,3	9,20
4,5	4000	36,7				
$\Sigma 100,0$	1380	26,4	100,0	2300	7,1	1,95
Исходные	1320	26,9	Исходные	2320	7,4	2,01

Метод фракционирования по функциональности может быть успешно применен для исследования композиционной неоднородности сополимеров на основе неполярных и полярных мономеров.

Нами проведено фракционирование по составу сополимеров бутадиена-1,3 с нитрилом акриловой кислоты и метакриловой кислотой (табл. 7). Деление по составу проходит по тому же принципу, что и фракционирование по типам функциональности олигомеров с концевыми функциональными группами, когда последние вводятся в олигомер в результате применения соответствующих инициаторов полимеризации. Величины функциональности фракций сополимера бутадиена-1,3 с МАК, выделенные при фракционировании на активном носителе, указывают на четкое деление этого сополимера по составу; при этом ~50% сополимера разделяется с точностью до одного звена полярного мономера на молекулу олигомера. Такой метод фракционирования по составу является достаточно эффективным и перспективным для исследования композиционной неоднородности сополимеров, благодаря ряду преимуществ по сравнению с применяемыми в настоящее время методами, основанными на различной растворимости [12].

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

Поступила в редакцию
20 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., А14, 2291, 1972.
2. А. Н. Мюнкер, Д. Е. Hudson, J. Macromolec. Sci., A3, 1465, 1969.
3. R. D. Law, J. Polymer Sci., 9, A-1, 589, 1971.
4. Р. Гобран, Химические реакции полимеров. т. I, «Мир», 1967, стр. 267.
5. И. Б. Белов, Э. В. Коваленко, З. Е. Коган, А. Е. Калаус, Авт. свид. 224069, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 25.
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., Б10, 147, 1968.
8. Ф. Критч菲尔д, Анализ основных функциональных групп, «Мир», 1965.
9. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
10. R. A. Strecker, D. M. French, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1697, 1968.
11. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Б. Белов, Высокомолек. соед., Б13, 711, 1971.
12. А. Д. Литманович, А. Л. Изюмников, Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.