

УДК 541.(64+24) : 539.107

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ОЛИГОКАПРОЛАКТОНОВ И РЕАКЦИИ
МЕЖЦЕПНОГО ОБМЕНА В НИХ**

4. А. Гурылева, Р. А. Шляхтер, Б. Я. Тейтельбаум

Для олигокапролактонов (ОКЛ) с $M_n=660-4500$ методом турбидиметрического титрования получено уравнение растворимости, рассчитаны МВР и значения \bar{M} , которые находятся в хорошем соответствии с данными фракционирования. Показано, что отношение M_w/M_n определяется возможностью протекания в процессе синтеза межцепного обмена и возрастает с ростом M_n , приближаясь к двум. По изменению в ходе прогревания при ряде температур M_w искусственной смеси двух фракций ОКЛ, сильно различающихся M_n , оценена энергия активации обменного процесса: 14 ккал/моль в присутствии 0,1% дибутилдилаурината олова и 24 ккал/моль — без катализатора. Аналогичный результат получен и из анализа изменений первичной турбидиметрической характеристики ψ объемной доли осадителя, вызывающей выпадение из раствора половины содержащегося в нем ОКЛ.

При синтезе высокомолекулярных продуктов на основе олигомеров важное значение имеют средний молекулярный вес и МВР используемых олигомеров, а также возможность регулирования этих величин смешением образцов различных M_n с учетом возможных реакций межцепного обмена. Широкое промышленное использование олигомеров ставит перед исследователями задачу быстро и достаточно корректно характеризовать их полидисперсность по молекулярным весам. Турбидиметрическое титрование, применяемое при исследовании высокомолекулярных полимеров, является одним из экспресс-методов, дающих такую информацию. Недавно было показано [1-3], что могут быть выбраны условия, когда турбидиметрическая методика дает результаты, хорошо совпадающие с данными фракционирования и при исследовании олигомеров различной природы.

Значительный интерес представляют олигомеры с концевыми гидроксильными группами, используемые при синтезе уретановых эластомеров. К ним относятся и олигокапролактоны (ОКЛ), получаемые катионной полимеризацией ϵ -капролактона в присутствии диола [4]. Синтез ОКЛ протекает по механизму роста живых цепей, что должно обеспечивать им узкое МВР. Однако строение макромолекул ОКЛ, содержащих сложно-эфирные группировки в основной цепи и концевые гидроксильные группы, делает возможным межцепной обмен, который является характерным для гетероцепных полимеров, независимо от метода их получения. Естественно, что реакция межцепного обмена должна менять характер МВР. Если она протекает до равновесия, то полимер приобретает наиболее вероятное распределение, при котором отношение $M_w/M_n=2$. Для олигомеров типа сложных полиэфиров это отношение существенно ниже, но приближается к указанному значению при возрастании M_n [5].

В данном сообщении излагаются результаты исследования МВР ОКЛ (с $M_n=660-4500$) и реакций межцепного обмена.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали фракционирование и турбидиметрическое титрование. Турбидиметрические кривые записывали на автоматической регистрирующей установке [6]; исходный объем раствора 10 мл, скорость подачи осадителя 0,32 мл/мин, скорость перемешивания 240 об/мин. Растворителем служил бензол, осадителем — петролейный эфир. Растворитель и осадитель очищали согласно [7]. Титрование проводили при 25°; при более низких температурах происходила кристаллизация ОКЛ, вследствие чего нарушалась основная предпосылка фракционирования — выделение полимера в виде жидкой фазы [8]; при более высокой температуре он осаждался с трудом.

Результаты и их обсуждение

Значительная разница в растворимости ОКЛ с изменением \bar{M}_n обеспечивает хорошее разделение образцов на фракции в процессе титрования при выбранных условиях опыта (рис. 1). Для установления зависимости

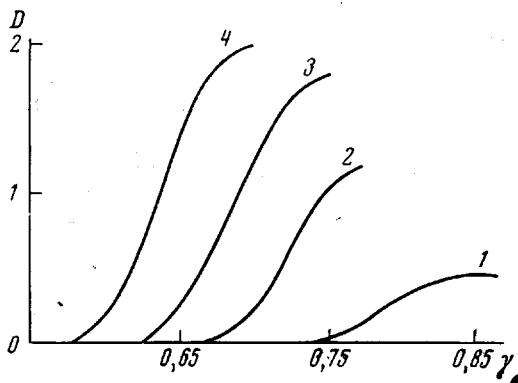


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования ОКЛ с $\bar{M}_n=660$ (1); 1560 (2); 1900 (3) и 2300 (4), $c=0,05$ г/дл

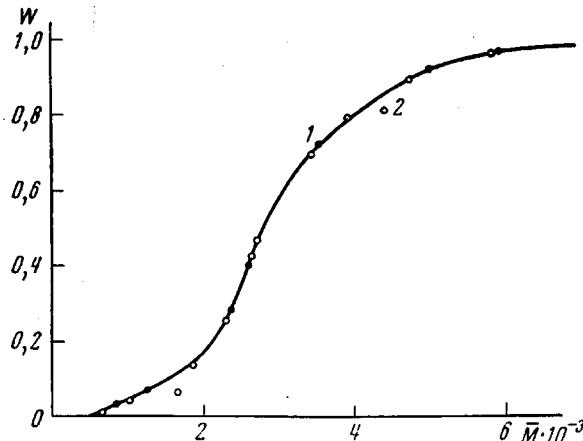


Рис. 2. Интегральная кривая МВР ОКЛ с $\bar{M}_n=2300$ по данным фракционирования (1) и турбидиметрического титрования (2) (W — интегральная весовая доля)

турбидиметрических характеристик от величины M были оттитрованы растворы отдельных фракций (или образцов узкого МВР) при нескольких концентрациях (от 0,01 до 0,15 г/дл). На основании обсчета экспериментальных кривых согласно [9] получено уравнение растворимости, связывающее объемную долю γ осадителя в любой точке кривой с концентрацией раствора c и молекулярным весом M

$$\gamma = 1,15 - 0,35 \lg c - 0,19 \lg M + 0,08 \lg c \lg M$$

По этому уравнению для любого образца ОКЛ находили M расчетных фракций, соответствующие определенным значениям γ , и строили кривую распределения. Достоверность полученных методом турбидиметрического титрования данных оценивали сравнением их с результатами фракционирования на колонке.

Для этого образцы ОКЛ с $\bar{M}_n=2300$ и 660 фракционировали методом экстракции из тонкой пленки [5] при 30° , используя ту же систему растворитель — осадитель, что и для титрования. Молекулярные веса выделенных фракций определяли эбулиометрическим методом в бензole. Представленная на рис. 2 интегральная кривая МВР для образца с $\bar{M}_n=2300$, построенная по данным фракционирования и турбидиметрического титрования, демонстрирует хорошее соответствие результатов обеих методик.

Объективность полученных данных подтверждена результатами фракционирования исследуемых образцов в аналогичных условиях с исполь-

Таблица 1

Значения средних молекулярных весов и коэффициентов полидисперсности ОКЛ

Образец, №	Экспериментальные значения		Рассчитано по данным									
			фракционирования в системе				турбидиметрии в системе бензол — петролейный эфир					
	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$ (эбулиометрия)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ (спектроскопия)	метилэтилкетон — n -гексан		бензол — петролейный эфир		\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
			\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	
1	6,6	—	780	1200	1,54	720	1080	1,50	750	1160	1,55	
2	15	—	1560	2550	1,63	—	—	—	1470	2300	1,56	
3	19	—	1900	3000	1,58	—	—	—	1790	2690	1,50	
4*	23	5	2600	4900	1,88	2470	4520	1,83	2200	4070	1,85	
5	45	—	4300	8600	2,00	—	—	—	—	—	—	
6**	18	—	2190	2300	1,05	—	—	—	—	—	—	
7***	18,5	3	2400	2550	1,06	—	—	—	—	—	—	

* Фракционирован дважды в системе бензол — петролейный эфир.

** Получен без катализатора при 60° .

*** Получен при той же температуре в присутствии 0,1% дибутилдилауринат а олова.

зованием системы метилэтилкетон — n -гексан. Эта система является более «мягкой» и лучше разделяющей, поскольку она характеризуется более широким интервалом объемных долей осадителя, в котором происходит осаждение (либо растворение) ОКЛ. При этом, однако, полное осаждение низкомолекулярных фракций достигается при столь больших объемных долях добавленного осадителя, что турбидиметрическое титрование в кювете ограниченного объема становится невозможным. Поэтому титрование проводили в системе бензол — петролейный эфир. В то же время, как можно видеть из сравнения результатов фракционирования, для обеих систем получены вполне согласующиеся значения молекулярно-весовых характеристик (табл. 1). Это позволило считать надежными расчеты МВР и его изменений по данным турбидиметрического титрования.

Данные табл. 1 обнаруживают зависимость величины коэффициента полидисперсности от молекулярного веса, в общем, подобную той, которая найдена для полиэтилен-, полидиэтилен-, политриэтиленгликольадипинатов [5]. Эти результаты свидетельствуют о наличии процессов межцепного обмена, протекающих при синтезе исследованных ОКЛ*.

* В ОКЛ, как и в большинстве олигомерных полизифиров [10, 11], могут присутствовать циклические продукты, которые должны расширять существующие МВР, однако этот вопрос нами не исследовался.

Большая разница в значениях \bar{M}_n по эбулиометрическим измерениям и по данным фракционирования для образцов 6 и 7 (табл. 1) объясняется, по-видимому, присутствием в них некоторого количества исходного лактона. Необычно узкое МВР этих образцов ($M_w/M_n=1,05$ и $1,06$) позволяет предположить, что при их синтезе межцепной обмен не имел места. Этот факт можно связать с низкой температурой ведения процесса (только эти образцы получены при 60° , остальные — при 150°). Поскольку один из них (образец 7) синтезирован в присутствии катализатора, а другой

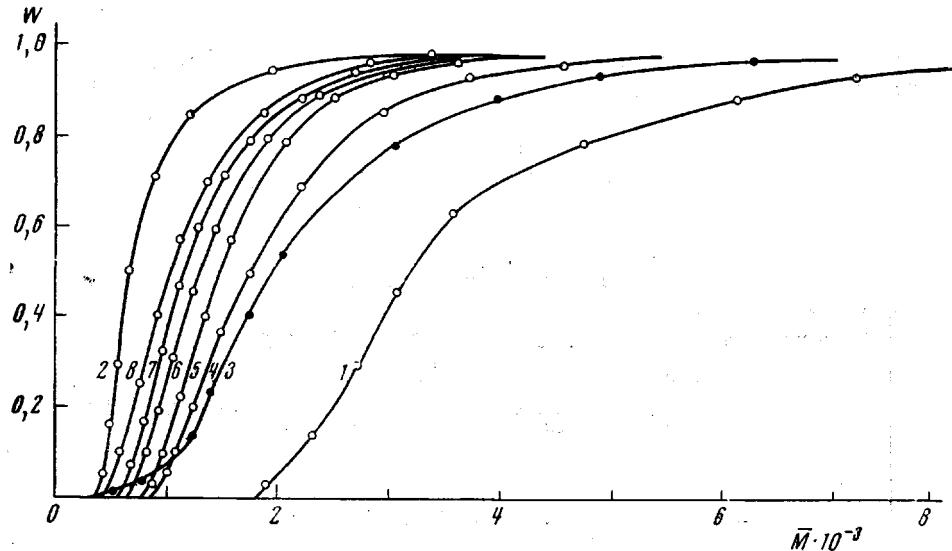


Рис. 3. Влияние межцепного обмена на МВР:

1 — ОКЛ с $M_n = 4860$; 2 — ОКЛ с $M_n = 730$, 3—8 — смесь ОКЛ 1 и 2 в соотношении 1 : 2 ($\bar{M}_n = 1090$) после прогревания при 100° в течение 15(3); 31(4); 50(5); 76(6); 100(7) и 150 час. (8)

(образец 6) — без него, можно заключить, что при указанной температуре катализатор — дигидроцианин олова — на межцепной обмен практически не влияет.

Для исследования реакции межцепного обмена наблюдали изменение M_w специально приготовленных смесей ОКЛ. Использовали выделенные из образцов 1 и 4 (табл. 1) фракции с $\bar{M}_n \approx 750$ и 5000 (точные значения: 730 и 4860 при изучении некатализированного обмена и 780 и 5260 при исследовании обмена в присутствии катализатора — 0,1 вес. % дигидроцианина олова). Фракции смешивали в соотношении 1 : 2 по весу, смеси запаивали в стеклянные ампулы при остаточном давлении не более $6 \cdot 10^{-3}$ тор и нагревали при 100 , 120 , 150 , 180° для некатализированного обмена и при 60 , 90 , 120 , 150° в присутствии катализатора. Через определенные интервалы времени отбирали пробы и готовили растворы нужных концентраций. Растворы титровали, как указано выше, по кривым титрования на основе приведенного уравнения растворимости рассчитывали МВР каждой из проб.

Как видно из рис. 3, по мере возрастания длительности нагревания кривая распределения смеси, прогретой при 100° без катализатора, смещается в сторону низкомолекулярного компонента до достижения некоторого равновесного состояния. Аналогичные результаты характерны и для остальных температур прогревания. По кривым МВР рассчитывали \bar{M}_w и строили кинетические кривые, представленные на рис. 4, а. Соответствующие данные получены и для катализированного обмена.

Реакция межцепного обмена в ОКЛ может быть прослежена и по изменениям такой первичной турбидиметрической характеристики, как γ (рис. 4, б).

С течением времени в результате прогревания значения γ_{v} увеличиваются, а \bar{M}_{w} убывают, достигая предела, одинакового для всех исследованных температур. Уже это обстоятельство свидетельствует о том, что изменение этих величин не связано с деструкцией или гидролитическим процессом, течение которых не исключено при достаточно высоких температурах опытов [12].

Эти выводы подтверждены специально поставленными контрольными опытами: исходные компоненты прогревали, после чего проводили

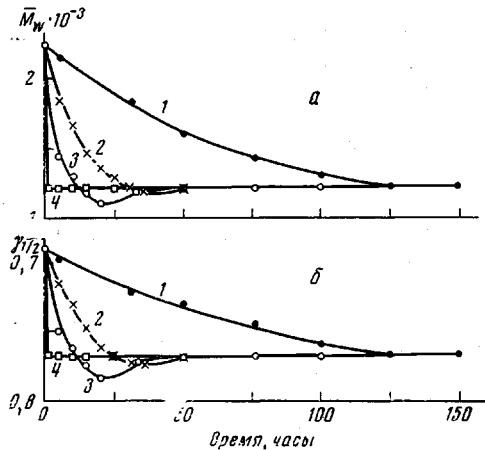


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые изменения \bar{M}_{w} (а) и γ_{v} (б) для смеси ОКЛ при 100 (1); 120 (2); 150 (3) и 180° (4)

Рис. 5

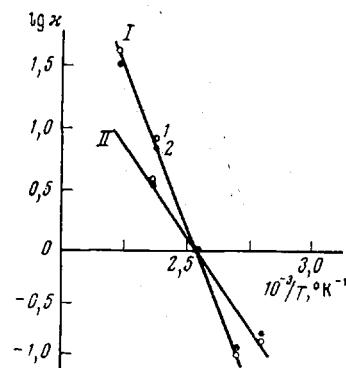


Рис. 5. Зависимость $\lg x$ кинетических кривых типа рис. 4 от $1/T$:

I — некатализированный обмен; II — обмен в присутствии 0,1% дибутилдилеурина олова по изменению M_w (1) и $\gamma_{\text{v}}/2$ (2)

эбулиометрическое определение \bar{M}_n (табл. 2), а также турбидиметрический анализ по описанной выше процедуре.

Как видно из табл. 2, значения \bar{M}_n , как высокомолекулярного, так и низкомолекулярного компонентов остаются неизменными в пределах точности эбулиометрической методики; турбидиметрические кривые также свидетельствуют об отсутствии изменений. Приведенные данные позволяют заключить, что в условиях опытов процессы деструкции и другие побочные реакции, приводящие к изменению \bar{M}_n и сказывающиеся на растворимости образца, отсутствуют.

Представленные на рис. 4 кинетические кривые демонстрируют сильную зависимость скорости изменения \bar{M}_w (или γ_{v}) от температуры. Следует заметить, что при 120 и 150° значения \bar{M}_w поникаются до величины несколько ниже равновесной и лишь в дальнейшем принимают равнот-

Таблица 2

Значения \bar{M}_n исходных компонентов и их смеси, подвергнутых прогреванию

Образец	T, °C	Время прогревания, часы						
		0	20	30	50	100	150	250
Высокомолекулярный компонент	150	4860	4950	4940	4860	5000	4900	—
Низкомолекулярный компонент	150	730	740	720	780	760	740	—
Смесь компонентов (1 : 2)	180	1090	1070	1060	1080	1100	980	1070

весное значение. Подобный характер имеют и кривые для γ_{v} . Минимум, очевидно, соответствует состоянию переходного неравновесного МВР [8]. Можно полагать, что отмеченное явление связано с относительно большей скоростью взаимодействия длинных цепей (результатом чего является образование коротких молекул) по сравнению со средней скоростью установления равновесного распределения. Весьма вероятен такой же ход кривой и при 180° , однако быстрое течение процессов (равновесие в этом случае достигается уже через 1 час) не позволяет уловить минимум на этой кривой.

В присутствии катализатора обменная реакция протекает значительно легче, чем без него при соответствующих температурах. В этом случае на кинетических кривых нет минимумов, наблюдавшихся при обменной реакции без катализатора, что также может быть следствием большей скорости установления равновесия в системе. Однако при 60° реакция обмена даже в присутствии катализатора не идет, и нагревание смеси в течение 200 час. при этой температуре не вызывает изменения МВР. Это обстоятельство подтверждает высказанное выше суждение о том, что весьма узкое МВР образцов 6 и 7 обусловлено отсутствием межцепного обмена в условиях их синтеза.

На основании кинетических кривых изменения \bar{M}_{v} и γ_{v} представляется возможным получить данные для оценки энергии активации изучаемой реакции обмена, если воспользоваться методом трансформации [13]. Такая оценка, как известно, не требует выяснения детального механизма и кинетического порядка реакции. Если отвлечься от указанных особенностей кривые 2 и 3 (рис. 4), можно полагать вполне допустимой обработку данных названным методом. В самом деле, нами получено хорошее постоянство коэффициентов трансформации κ , например, при выборе в качестве реперной изотермы 120° .

Из данных рис. 5 вычислены значения энергии активации, равные 14 и 22 ккал/моль для катализированного и некатализированного обмена соответственно. Найденные величины близки к соответствующим значениям для обмена между полиэфиром и низкомолекулярным спиртом или кислотой [14].

Авторы приносят благодарность Е. Е. Сидировой за содействие в эбулиометрических определениях, Т. В. Ступаловой за участие в исследованиях катализированного обмена и Ю. П. Баучскому — за предоставленные образцы.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
26 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Таврин, А. А. Гурылева, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1300.
2. А. А. Гурылева, Б. Я. Тейтельбаум, Р. А. Шляхтер, Л. П. Москевич, Высокомолек. соед., А14, 1221, 1972.
3. Н. Г. Мальцева, И. Ф. Тибанов, Э. М. Эйзенштейн, Химич. волокна, 1971, № 1, 26.
4. Н. П. Апухтина, Л. В. Можухина, Ю. Л. Морозов, Производство и применение уретановых эластомеров, ЦНИИТЭнефтехим, 1969.
5. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., Б10, 147, 1968.
6. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Заводск. лаб., 30, 235, 1964.
7. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
8. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965, стр. 181.
9. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вирский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964.
10. J. Goodman, B. F. Nesbitt, Polymer, 1, 394, 1960.
11. J. Goodman, B. F. Nesbitt, J. Polymer Sci., 48, 423, 1960.
12. В. В. Коршак, Г. И. Тарасова, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., А13, 1047, 1971.
13. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 52.
14. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, т. 1, «Мир», 1967, стр. 462.