

УДК 541.64:342.954:539.107

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ТИПАМ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
ОЛИГОМЕРОВ**

*B. B. Евреинов, T. B. Еремеева, L. I. Сарынина,
C. Г. Энтелис*

Рассмотрены количественные характеристики распределения по типам функциональности (РТФ), МВР и их соотношения для олигомеров различных типов. Для поликонденсационных гидроксилсодержащих олигомеров (полиизобутенгликольадипината, политриметилолпропанадипината и сополимера на основе триметилолпропана, диизобутилгликоля и адипиновой кислоты) методом адсорбционной хроматографии на силикагеле проведено разделение по содержанию в них функциональных ОН-групп. Для исследованных образцов по данным фракционирования построены интегральные кривые РТФ и рассчитаны коэффициенты полидисперсности по функциональности.

Олигомеры, содержащие реакционноспособные функциональные группы (РФГ), находят широкое применение для получения линейных, разветвленных и спиральных полимеров [1—4].

Подавляющее большинство олигомеров с РФГ, используемых как исходные продукты в различных полимеризационных процессах, наряду с МВР, имеют распределение по типам функциональности (РТФ) *, т. е. содержат макромолекулы как разного молекулярного веса, так и различной функциональности. Определение РТФ является для химии полимеров новой проблемой, решение которой стало намечаться лишь в самое последнее время [8—10].

В настоящем сообщении рассмотрены количественные характеристики РТФ олигомеров и возможности хроматографического определения МВР и РТФ для ряда поликонденсационных гидроксилсодержащих линейных и разветвленных олигоэфиров, используемых в производстве полиуретановых материалов.

В качестве объектов исследования были выбраны полизобутенгликольадипинат (ПДЭГА), политриметилолпропанадипинат (ПТМПА) и сополимер на основе триметилолпропана, диизобутилгликоля и адипиновой кислоты (СТДА).

Прежде чем перейти к изложению и обсуждению полученных результатов, остановимся более подробно на некоторых количественных характеристиках РТФ и МВР олигомеров и их соотношениях для олигомеров различных типов.

Для характеристики функциональности индивидуальных веществ и мономеров используют молекулярную функциональность f — число функциональных групп реагента, способных участвовать в процессе полимеризации.

* Термин РТФ — относительное содержание в олигомере макромолекул различной функциональности как по числу, так и по типу функциональных групп — впервые введен в работах [5, 6]. Подробному рассмотрению РТФ для олигомеров различного типа посвящена обзорная статья [7].

В случае реакционноспособных олигомеров или смесей мономеров различной функциональности обычно пользуются понятием среднечисленной функциональности \bar{f}_n — отношением суммарного числа функциональных групп к общему числу молекул в системе, или, иначе, среднего числа функциональных групп на молекулу исходного реагента.

Экспериментально \bar{f}_n определяют из отношения \bar{M}_n к эквивалентному M_s

$$\bar{f}_n = \bar{M}_n / M_s, \quad (1)$$

а

$$M_s = M_{\text{РФГ}} \cdot 100 / c_{\text{РФГ}}, \quad (2)$$

где $M_{\text{РФГ}}$ и $c_{\text{РФГ}}$ — молекулярный вес и концентрация (вес. %) РТФ в олигомере соответственно.

Однако величина \bar{f}_n , давая информацию о средней функциональности олигомеров, совсем не характеризует их РТФ и полидисперсность по функциональности.

В настоящее время назрела необходимость использовать для характеристики полидисперсности по функциональности (по аналогии со средними молекулярными весами) значения \bar{f}_n и средневесовой функциональности \bar{f}_w

$$\bar{f}_n = \frac{\sum \left(\frac{w_i}{M_i} \right) f_i}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i} \quad (3)$$

$$\bar{f}_w = \frac{\sum \left(\frac{w_i}{M_i} \right) f_i^2}{\sum \left(\frac{w_i}{M_i} \right) f_i} = \frac{\sum n_i f_i^2}{\sum n_i}, \quad (4)$$

где $w_i = p_i / \sum p_i$, $n_i = p_i / M_i$; n_i и w_i — соответственно число молей и весовая доля молекул с молекулярным весом M_i , вес которых p_i .

При этом функции РТФ могут быть представлены в виде «весовых» ($n_i f_i$ от f_i), числовых (n_i от f_i) и интегральных кривых ($\sum n_i f_i$ от f_i) распределения.

Для олигомеров, содержащих один тип молекул (только моно-, би- или трифункциональные и т. д.), $\bar{f}_w / \bar{f}_n = 1$. В случае набора молекул различной функциональности $\bar{f}_w / \bar{f}_n > 1$.

Одновременное использование для характеристики олигомеров РТФ и МВР позволяет отнести все известные олигомеры с РТФ к трем основным типам (табл. 1).

Тип 1 — олигомеры строго определенной целевой функциональности. Такие олигомеры в идеальном случае должны иметь $\bar{f}_w / \bar{f}_n = 1$, а $\bar{M}_w / \bar{M}_n \geq 1$. Однако практически даже специально синтезированные образцы наряду с полидисперсностью по молекулярным весам обладают полидисперсностью по функциональности, т. е. реально $\bar{f}_w / \bar{f}_n > 1$. Единственной причиной РТФ этих олигомеров является «дефектность по функциональности», которая обусловлена побочными реакциями в процессе синтеза, незавершенность процесса и т. д.

Тип 2 — полифункциональные линейные или разветвленные олигомеры с регулярным чередованием функциональных групп в цепи. Для таких олигомеров характерна линейная связь молекулярного веса M_i с функциональностью f_i и при фиксированных значениях \bar{M}_n каждому значению \bar{M}_w / \bar{M}_n соответствует определенная величина \bar{f}_w / \bar{f}_n . Наличие РТФ для олигомеров типа 2 обусловливается как дефектностью по функциональности, так и полидисперсностью олигомера.

Тип 3 – полифункциональные линейные или разветвленные олигомеры с нерегулярным чередованием функциональных групп в цепи. Такие олигомеры могут иметь самые различные значения полидисперсности по молекулярным весам и типам функциональности.

Таблица 1

Классификация олигомеров по параметрам РТФ и МВР

Тип	Общая формула	Коэффициенты полидисперсности	Причины появления РТФ
1	A — R или A — A или A — A и A т. д.	$\overline{M}_w/\overline{M}_n \geq 1$, $\bar{f}_w/\bar{f}_n = 1$	«Дефектность по функциональности»
2	$\left[\begin{array}{c} \text{—} \\ \\ \text{A} \end{array} \right]_i$ $M_i = i\bar{f}_i$	$\bar{f}_n = \psi(\overline{M}_n)$ $\bar{f}_w/\bar{f}_n = \varphi(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$	«Дефектность по функциональности»; МВР
3	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} — \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n \geq 1$; $\bar{f}_w/\bar{f}_n \geq 1$	МВР; распределение по составу

Таблица 2

Физико-химические свойства олигоэфиров

Олигоэфир	Содержание групп, вес. %		\overline{M}_n	M_Θ	$\bar{f}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_\Theta}$
	ОН	COOH			
ПДЭГА	9,65	0,04	321	176	1,82
ПТМПА	17,17	0,20	370	99	3,74
СТДА	8,05	0,20	920	206	4,47

Для олигомеров типа 3 нельзя говорить о «дефектности по функциональности» без точного знания их состава и распределения по составу.

Как видно из табл. 1, выбранные объекты исследования охватывают все три типа олигомеров: ПДЭГА – тип 1, ПТМПА – тип 2 и СТДА – тип 3.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты. Гидроксилсодержащие олигоэфиры (табл. 2) очищали от летучих примесей вакуумированием в тонком слое при 80°.

Влажность определяли по методу Фишера [11]; она не превышала 0,1 вес. %.

МЭК марки ч.д.а. использовали без дополнительной очистки в качестве растворителя при определении \overline{M}_n олигомеров и элюента для адсорбционной хроматографии на силикателе; т. кип. 79,6°, d_4^{20} 0,8047, n_D^{20} 1,0789.

ТГФ марки ч. применяли в качестве растворителя при определении M_Θ исходных олигоэфиров и их фракций методом ИК-спектроскопии. ТГФ освобождали от перекисей и других примесей обработкой щелочью и окисью алюминия, высушивали гидридом кальция и перегоняли на ректификационной колонке; т. кип. 65,6°, d_4^{20} 0,8890, n_D^{20} 1,4050.

Силикагель марки АСК с размером частиц 0,250–0,315 мм; $r_{\text{эфф}}=80$ Å, $S_{\text{уд}}=-280$ м²/г; состав, %: SiO₂ – 94,2, Al₂O₃ – 0,4; Fe₂O₃ – 0,1; Ca, Mg, Ti – следы предварительно активировали и использовали в качестве твердой фазы при хроматографировании по функциональности [8].

Фракционирование олигоэфиров проводили при 30±0,5° на стеклянных колонках ($h=500$, $d=20$ мм), заполненных силикагелем АСК. Использование элюентной адсорбционной хроматографии на силикагеле для исследования РТФ олигомеров было

независимо предложено нами [8, 9] и Мюнкером и Хадсоном [10]. Так как в основе разделения по типам функциональности лежит селективное адсорбционное взаимодействие функциональных групп с твердой фазой, метод позволяет проводить разделение олигомеров близких молекулярных весов по содержанию в них функциональных групп.

Выбранный силикагель дополнительно характеризовали числом теоретических тарелок по инертному в адсорбционном отношении бензолу, которое для используемых колонок было равно 180–200.

Образцы полизифиров (1,5–2,0 г) вводили в колонку в виде 30–40%-ных растворов в МЭК. В ходе функционирования отбирали 30–50 фракций (через каждые 5 мл). Скорость подачи элюента через колонку составляла 0,5–0,6 мл/мин.

Концентрацию олигомера во фракциях определяли интерферометрически [8], а среднечисленные молекулярные веса как исходных олигомеров, так и их фракции — методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [12].

M_0 исходных олигомеров определяли химическим методом [13], фракций — методом ИК-спектроскопии.

В последнем случае использовали зависимость оптическая плотность полосы поглощения OH-группы — весовое содержание OH-групп в олигомере.

Так как в изучаемой области длины волн часто наблюдается составная полоса поглощения частично или полностью связанных гидроксильных групп, использование в качестве растворителя электронодонорного ТГФ дало возможность в широком диапазоне концентраций (0,5–5,0 вес.-%), с достаточной степенью точности определить концентрацию OH-групп, учитывая только один тип водородной связи $\sim\text{OH} \dots \text{O}$ (рис. 1).

При этом наблюдалось полное комплексообразование OH-групп олигомера с ТГФ, отсутствие полосы поглощения не вовлеченных в водородную связь OH-групп (3610 cm^{-1}), постоянная форма линии полосы поглощения и положение ее максимума, соблюдение в широком диапазоне концентраций олигомера закона Ламберта — Бера.

Для навесок образцов 0,05–0,1 г точность спектрального определения концентрации OH-групп (M_0) составляла 5–15%.

Результаты и их обсуждение

Элюентные кривые, полученные при фракционировании исследованных образцов олигомеров методом элюентной адсорбционной хроматографии на силикагеле (элюент МЭК), приведены на рис. 2, а, а данные по их фракционному составу сведены в табл. 3.

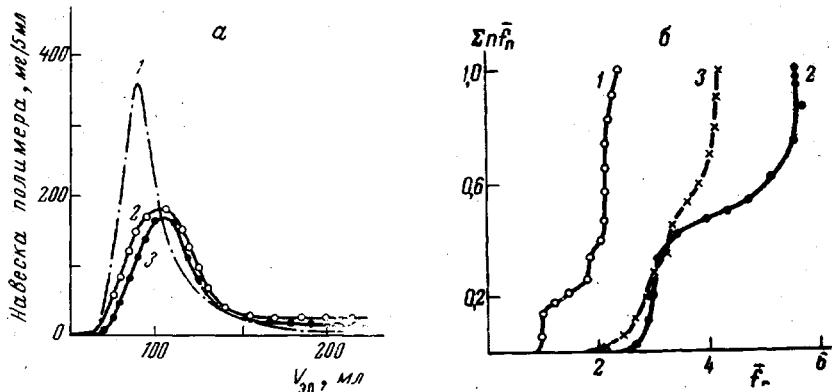


Рис. 2. Элюентные кривые фракционирования олигомеров на силикагеле (а) и интегральные кривые РТФ (б) для ПДЭГА (1), ПТМПА (2) и СТДА (3)

Выход олигомеров из колонок при выбранных условиях составлял 97–99% для ПДЭГА и ПТМПА и ~90% для СТДА. Однако при использовании больших объемов элюента (до 2,5 л) выход СТДА удавалось довести практически до 100%.

Как и в случаях деления олигомеров по молекулярным весам, недостаточно высокая эффективность разделения используемых методов при хроматографировании по типам функциональности не позволяет провести четкое разделение полифункциональных макромолекул по содержанию в них функциональных групп.

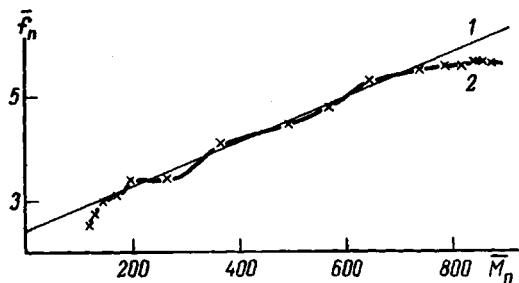


Рис. 3. Зависимость \bar{f}_n от \bar{M}_n для ПТМПА: 1 – рассчитана исходя из структурной формулы, 2 – измерена экспериментально

На рис. 2, б представлены интегральные кривые РТФ* для исследованных образцов, построенные по данным табл. 3, а в табл. 4 значения их средних молекулярных весов, функциональностей и коэффициентов полидисперсности.

За исключением отдельных случаев для олигомеров типа 1 при разделении без-, моно- и бифункциональных макромолекул [7], низкая эффективность разделения не дает возможности непосредственно получать весовые и числовые функции РТФ, и, как правило, приводит к несколько заниженным значениям \bar{f}_w/\bar{f}_n , определенным из данных фракционирования. В подобных случаях данные по РТФ (по аналогии с МВР) удобно представлять в виде интегральных кривых распределения.

Таблица 3
Данные по фракционированию олигоэфиров

Фракция, №	ПДЭГА			ПТМПА			СТДА					
	w_i , %	\bar{M}_i	M_o	f_i	w_i , %	\bar{M}_i	M_o	f_i	w_i , %	\bar{M}_i	M_o	f_i
1	0,096	256			6,05	868	158	5,51	1,29	432	--	—
2	0,132	392			2,41	858	155	5,55	2,23	620	295	2,10
3	0,132	440	479	1,33	10,99	826	152	5,44	4,03	844	281	3,00
4	0,728	717			10,99	776	136	5,72	5,43	958	292	3,28
5	2,923	776	442	1,76	14,90	773	132	5,56	6,21	1035	270	3,83
6	4,293	719	306	2,35	10,90	644	126	5,11	8,17	1070	257	4,16
7	5,274	691	296	2,33	9,09	560	119	4,71	7,01	1013	248	4,09
8	7,271	707	354	2,00	6,08	365	92	3,95	8,79	907	223	4,06
9	8,171	708	337	2,10	4,74	261	80	3,27	6,43	783	217	3,61
10	9,349	680	321	2,12	4,46	193	61	3,16	4,11	673	218	3,09
11	8,758	690	309	2,23	3,92	167	57	2,95	2,75	645	193	3,35
12	9,208	692	304	2,28	0,50	157	52	3,00	3,39	540	170	3,17
13	8,368	646	347	1,86	1,77	151	52	2,88	2,70	483	171	2,83
14	7,130	562	262	2,14	3,03	149	52	2,85	1,91	444	168	2,65
15	5,678	473	238	1,99	0,78	144	52	2,75	1,66	455	170	2,68
16	4,116	426	196	2,17	0,84	142	51	2,79	2,15	467	177	2,64
17	2,978	325	216	1,22	1,32	135	52	2,60	1,19	504	--	--
18	2,109	267	185	1,44	--	--	--	--	2,47	501	204	2,46
19	1,694	237	133	1,78	--	--	--	--	10,38	1158	281	4,12
20	9,187	166	166	1,00	--	--	--	--	6,85	1662	--	--
	Σw_i	97,6			99,7				89,5			

* Интегральные кривые РТФ построены в порядке возрастания \bar{f}_n .

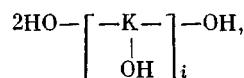
Как видно из табл. 3, для всех исследованных образцов деление практически идет с монотонным убыванием M_a *, в то время как величина \bar{M}_n для олигомеров типа 1 и 3 сначала растет, а затем, достигнув определенной для каждого олигоэфира величины, начинает уменьшаться. Для олигомера типа 2, когда деление по молекулярному весу является одновременно делением по функциональности, \bar{M}_n , как и M_a , по мере выхода фракций олигомера монотонно уменьшается.

Наблюдаемая картина изменения \bar{M}_n и M_a в ходе фракционирования для ПДЭГА, ПТМПА и СТДА свидетельствует о преобладании в рассматриваемых случаях деления по функциональности над делением по молекулярным весам. Однако полностью исключить влияние МВР на деление по функциональности, т. е. одновременного фракционирования по \bar{M}_n и M_a , в большинстве случаев не удается, особенно для полифункциональных олигомеров типа 1 и 3 [8, 14, 15].

Для олигомеров типа 1 и 2 могут быть определены и выделены в ходе разделения макромолекулы целевой функциональности (тип 1) и «бездефектные макромолекулы» (тип 2).

В первом случае это фракции, соответствующие вертикальному участку интегральной кривой РТФ (ПДЭГА, рис. 2, б) с целевой функциональностью $f_n=2$, во втором — линейному участку расчетной зависимости \bar{f}_n от \bar{M}_n (ПТМПА, рис. 3).

Для ПТМПА, ожидаемая структурная формула которого может быть представлена как



где К — фрагмент, включающий молекулу адипиновой кислоты и триметилолпропана, можно записать

$$M_i = M_0 + M_1 i \quad (5)$$

$$f_i = f_0 + i(f_1 - 2) = 3 + i \quad (6)$$

В уравнениях (5) и (6) $M_0 = 134$ и $f_0 = 3$ (молекулярный вес и функциональность триметилолпропана (ТМП) соответственно), $M_1 = 244$ — вес чередующегося звена К.

Подставляя уравнения (5), (6) в (3) и (4), получим

$$\bar{f}_n = \frac{3M_1 - M_0}{M_1} + \frac{1}{M_1} \cdot \bar{M}_n \quad (7)$$

$$\bar{f}_w = \frac{\bar{M}_w + 2(3M_1 - M_0) + \frac{3M_1 - M_0}{\bar{M}_n}}{M_1 \left[1 + \frac{(3M_1 - M_0)^2}{\bar{M}_n} \right]} \quad (8)$$

$$\bar{f}_n = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} + \frac{2(3M_1 - M_0)}{\bar{M}_n} + \left[\frac{3M_1 - M_0}{\bar{M}_n} \right]^2 \quad (9)$$

Как видно из рис. 3, некоторое отклонение экспериментально измеренной зависимости \bar{f}_n от \bar{M}_n от рассчитанной на основе ожидаемой структурной формулы олигомерного ПТМПА наблюдается в области низких и высоких молекулярных весов. Подобное отклонение, по-видимому, может

* При делении олигомеров типа 3 по типам функциональности на эффективность разделения начинает оказывать влияние не только МВР, но и распределение по составу, что может приводить к нарушению последовательности выхода фракций и по \bar{M}_n , и по M_a .

быть объяснено образованием внутримолекулярных циклов для высокомолекулярных фракций разветвленного ПТМПА и частичной дегидратацией ТМП в ходе поликонденсации [16] для низкомолекулярной фракции.

Обычно для низкомолекулярных полифункциональных олигомеров коэффициенты полидисперсности по молекулярным весам и функциональности значительно отличаются друг от друга (табл. 4).

Таблица 4

Полидисперсность олигоэфиров по функциональности и молекулярным весам, рассчитанная из данных фракционирования

Олигоэфир	\bar{f}_n	\bar{f}_w	\bar{f}_w/\bar{f}_n	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
ПДЭГА	1,73	1,88	1,09	400	560	1,40
ПТМПА	4,04	4,38	1,08	420	596	1,42
СТДА	3,39	3,51	1,03	810	909	1,12

Следует отметить, что, например, для ПТМПА $\bar{f}_w/\bar{f}_n = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ в двух случаях (уравнение (9)): когда $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1$ и $\bar{M}_n \gg (3\bar{M}_w - \bar{M}_n)$.

Результаты фракционирования различных олигомеров по типам функциональности дают возможность сформулировать наиболее рациональные, на наш взгляд, подходы к исследованию РТФ и МВР олигомеров с РФГ.

Для олигомеров типа 1 предпочтительно использование адсорбционной хроматографии в режиме высокой эффективности разделения по типам функциональности [10] и гель-проникающей хроматографии для последующего анализа выделенных фракций и расчета их функций МВР [17]. Совместное использование этих методов позволяет получить функции МВР для молекул любой функциональности, т. е. полную информацию о РТФ и МВР олигомеров. В тех случаях, когда не удается достигнуть высокой эффективности разделения по типам функциональности, могут быть рекомендованы или предварительное разделение олигомера по молекулярным весам с последующим делением по типам функциональности [14], или последовательное рефракционирование фракций по типам функциональности [15]. Оба способа являются достаточно трудоемкими и не гарантируют получения истинных функций РТФ и МВР олигомеров.

Для исследования РТФ и МВР олигомеров типа 2 целесообразно использовать традиционные методы разделения по молекулярным весам, хотя, очевидно, могут быть использованы и методы разделения по типам функциональности. Предпочтение следует отдать тем методам или комбинации методов, которые обеспечивают наиболее высокую эффективность разделения, т. е. максимальные значения \bar{M}_w/\bar{M}_n и \bar{f}_w/\bar{f}_n , рассчитанные из данных фракционирования, конечно, при условии корректных измерений \bar{M}_n и M_w фракций.

Для исследования РТФ и МВР олигомеров типа 3 необходимо использовать методы разделения и по молекулярным весам, и по типам функциональности, так как при одном методе фракционирования невозможно добиться высокой эффективности разделения и по молекулярным весам, и по функциональности.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
23 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфирацрилаты, «Наука», 1967.
3. Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
4. А. М. Пакен, Эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962.

5. С. Г. Энгелис, В. В. Евреинов, А. К. Романов, Л. И. Сарынина, J. Prakt. Chem., 313, 484, 1971.
6. А. И. Кузнецов, С. Г. Энгелис, Тезисы докладов третьего совещания по химии и физико-химии полиуретанов, «Наукова думка», 1971, стр. 13.
7. С. Г. Энгелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузнецов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
8. В. В. Евреинов, В. И. Гербич, Л. И. Сарынина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A12, 829, 1970.
9. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A12, 1033, 1970.
10. А. Н. Мюнкер, В. Е. Hudson, J. Macromolec. Sci., A3, 1465, 1969.
11. Ю. Митчел, Д. Смит, Акваметрия, Изд-во иностр. лит., 1952.
12. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A9, 2574, 1967.
13. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1959, стр. 79.
14. А. И. Кузнецов, Е. Н. Суслова, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A15, 1178, 1973.
15. R. D. Law, J. Polymers Sci., 9, A-1, 589, 1971.
16. М. П. Высоцкий, М. М. Кецилах, Д. М. Рудковский, Сб. Оксосинтез, Гостехиздат, 1963, стр. 170.
17. В. В. Евреинов, А. К. Романов, С. Г. Энгелис, J. Chromatogr., 53, 109, 1970.