

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 1

1975

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА  
ПОЛИДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТОВ  
С КОНЦЕВЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

*И. П. Тютюнджан, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург,  
Н. П. Апухтина*

Исследован состав полидиэтиленгликольадипинатов различных молекулярных весов с концевыми OH-группами и показано, что они состоят из бифункциональных линейных молекул и циклических соединений. Количество циклических соединений в полидиэтиленгликольадипинатах возрастает с ростом  $M_n$  полизифиров; выделенные циклические соединения являются неоднородными по молекулярным весам.

Сложные полизифиры адипиновой кислоты и различных гликолов с концевыми OH-группами являются основными исходными компонентами для получения уретановых эластомеров. Существенное влияние на свойства полиуретанов оказывают молекулярные параметры полизифиров и в том числе наличие в них циклических соединений.

Процесс циклообразования является конкурирующей реакцией при получении линейных полизифиров в процессе поликонденсации, что было впервые отмечено еще Карозерсом [1]. Теоретическое рассмотрение вероятности образования циклических соединений и их влияние на МВР поликонденсационных полимеров было проведено Джекобсоном и Штокмайером. При этом были получены аналитические выражения для числовых и весовых функций распределения линейных и циклических молекул [2]. Экспериментально процесс образования макроциклов был наиболее подробно изучен для полисилоксанов [3, 4]. Для полизифиров имеются лишь единичные экспериментальные исследования [5, 6]. Кроме того, исследованием МВР полидиэтиленгликольадипинатов методом адсорбционной хроматографии было показано, что в полимере содержатся полимерные бифункциональные молекулы и молекулы с функциональностью <2 [7]. Однако при этом состав по функциональности этих полизифиров не был изучен.

Отсутствуют также данные по распределению макроциклов по молекулярным весам, влияние их на МВР полизифиров, а также взаимосвязь реакции циклообразования со структурой полизифиров и условиями их получения.

Цель настоящей работы — исследование циклообразования в олигомерных сложных полизифирах, полученных в процессе равновесной поликонденсации в массе. Исследование проводили на полидиэтиленгликольадипинатах различного молекулярного веса.

**Объекты исследования.** Полидиэтиленгликольадипинаты, полученные в процессе равновесной поликонденсации в массе, имели  $M_n$  900, 1500 и 2400. Реакцию осуществляли в вакууме в среде абсолютного аргона, температура в конце процесса не превышала 200°. Циклический димер адипиновой кислоты и диэтиленгликоля, т. пл. 81°,  $M=216$ .

**Методы исследования.** Фракционирование по функциональности осуществляли методом жидкостной хроматографии с использованием в качестве носителя силикагеля АСК. Элюирование проводили растворителями, полярность которых менялась дискретно по ранее подобранный программе. На первом этапе использовали систему *n*-гексан — метилэтилкетон, а затем систему метилэтилкетон — этиловый спирт. Фракционирование проводили подобно изложенному в [8] и осуществляли в термостатированной колонке при 30°. Выделенные фракции анализировали по молекулярному весу и содержанию OH-групп.

Фракционирование по молекулярному весу проводили методом градиентной экстракции из тонкой пленки в колонках с использованием в качестве носителя кварцевого песка.

Выход фракций в обоих методах составлял 95–98 %. Среднечисленные молекулярные веса, определенные по результатам фракционирования, совершенно идентичны таковым исходных полизифиров, что подтверждает отсутствие потерь при фракционировании.

Молекулярные веса полимеров и их фракций определяли эбуллиоскопически [9, 10] на эбуллиометре типа Рея с пятиаддативной термопарой и методом ИТЭК [11].

Содержание OH-групп в полимерах и во фракциях определяли методом ИК-спектроскопии по полосе поглощения в области  $3600 \text{ см}^{-1}$  в растворе безводного ТГФ по предварительно построенному градиуровочному графику.

Средневесовую функциональность находили методом гель-точки [12, 13] с использованием в качестве отвердителя биуретполиизоцианата с  $f_w = 3,68$ . Отвреждение проводили при  $80^\circ$  без катализатора. Момент гелеобразования определяли по появлению гель-фракции в реакционной пробе в растворе смеси диэтиламина и ацетона.

Конверсию функциональных групп при определении средневесовой функциональности определяли по содержанию NCO-групп в процессе отвреждения титрованием с диэтиламином.

Представленные в табл. 1 молекулярные характеристики исследованных полизифиров подтверждают сделанный ранее вывод о том, что МВР олигомерных сложных полизифиров является значительно более узким, чем

Таблица 1  
Молекулярные характеристики полидиэтиленгликольадипинатов

$\bar{M}_n$	Функциональность		Содержание циклических соединений, мол. % *	По результатам фракционирования		
	$f_n$	$f_w$		$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
С гидроксильными концевыми группами						
900	1,95	2,14	5,0	980	1300	1,33
1500	1,80	2,10	9,0	1550	2250	1,45
2400	1,69	2,04	15,0	2200	3600	1,64
С карбоксильными концевыми группами						
1500	1,76	—	18,0	1470	2530	1,72

\* Определено фракционированием по функциональности.

наиболее вероятное распределение [14]. Среднечисленная функциональность  $f_n$  исследованных полизифиров равна 1,70–1,95, в то время как функциональность, определенная методом гель-точки, равна двум. Для полизифиров, полученных на основе двухосновных кислот и гликолей, этот результат свидетельствует об отсутствии монофункциональных молекул.

Как известно, наличие в полимере молекул, не содержащих функциональных групп, не оказывает влияния на величину средневесовой функциональности  $f_w$ , определенной методом гель-точки.

Таким образом, снижение величины  $f_n$  в указанных полизифирах связано с наличием в них макроциклов, и эти полизифиры состоят из бифункциональных молекул и циклических соединений.

Количество циклических соединений, определенных при фракционировании полизифиров по функциональности, соответствует доле циклических соединений, найденных по величине среднечисленной функциональности полизифиров. Следует отметить, что полизифиры того же строения, но с концевыми карбоксильными группами содержат несколько большее количество циклических соединений и имеют более широкое МВР, чем полизифиры того же молекулярного веса, но с концевыми OH-группами.

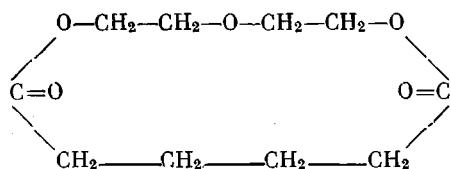
Для решения вопроса, является ли выделенное количество циклических соединений равновесным и участвуют ли эти соединения в процессе обме-

Таблица 2

## Характеристика гомогенных фракций полиэфиров и их смесей с циклическим соединением

Фракции полиэфира				Смесь фракции и циклического димера				Равновесная смесь после прогревания			
$\bar{M}_n$	$\bar{f}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\eta_{25^\circ}$ , пазы	$\bar{M}_n$	$\bar{f}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\eta_{25^\circ}$ , пазы	$\bar{M}_n$	$\bar{f}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\eta_{25^\circ}$ , пазы
700	1,99	1,10	8,9	600	1,72	1,12	8,3	700	1,91	1,27	9,8
1500	2,01	1,10	15,9	1200	1,42	1,16	14,0	1500	1,84	1,58	26,2
2400	2,00	1,08	54,6	1500	1,28	1,49	39,2	2000	1,70	1,68	89

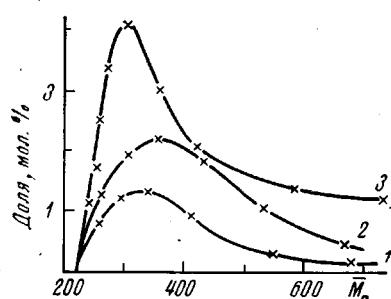
на, нами были составлены искусственные смеси гомогенных бифункциональных фракций полиэфиров, выделенных preparативным фракционированием, с 5 вес. % циклического соединения, образованного из 1 молекулы adipиновой кислоты и 1 молекулы диэтиленгликоля следующего строения:



Молекулярные характеристики фракций полиэфиров, их смесей с циклическим димером до и после достижения равновесной вязкости приведены в табл. 2.

Прогревание смеси проводили в запаянных ампулах в среде аргона при  $180^\circ$  в течение 5–10 суток.

В результате процесса межцепного обмена при достижении равновесия молекулярные веса смесей несколько возрастают, а количество циклических соединений падает. При этом оказывается, что равновесные смеси содержат то же количество циклических соединений и характеризуются таким же значением  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , что и полиэфиры соответствующего молекулярного веса, полученные в процессе равновесной поликонденсации (табл. 3).



Распределение макроциклов по молекулярным весам  $M_n$ : 1 – 700, 2 – 1500, 3 – 2400

Однако найденное нами равновесное количество циклических соединений значительно превышает величины, рассчитанные по уравнению Штокмайера по значению среднечисленных молекулярных весов.

Расхождения, по-видимому, связаны с тем, что расчеты Штокмайера основаны на предположении равной реакционной способности функциональных групп независимо от молекулярного веса, обеспечивающей наиболее вероятное МВР по Флори.

В то же время для олигомерных сложных полиэфиров, как было показано ранее [15], предположение о равной реакционной способности функциональных групп не выполняется, что и приводит к существенному сужению ширины МВР.

На рисунке представлены МВР циклических соединений, выделенных из равновесных искусственных смесей. При всех молекулярных весах

Таблица 3

## Содержание макроциклов в полизэфирах и в равновесных искусственных смесях

$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$		Содержание макроциклов		
	полиэфир, полученный при равно- весной поли- конденсации	равновесная искусствен- ная смесь	полиэфир, полученный при равно- весной поли- конденсации, мол. %	равновесная искусствен- ная смесь, мол. %	смесь фрак- ций и цик- лического димера
700	—	1,27	—	4,3	14,0
900	1,34	—	5,0	—	—
1500	1,46	1,58	9,2	8,0	28,8
2400	1,64	1,68	15,0	15,0	35,6

максимум распределения находится в области 300; общее содержание и доля высокомолекулярных циклических соединений возрастает с ростом молекулярного веса полизэфира.

МВР циклических соединений, выделенных из полизэфиров, полученных методом равновесной поликонденсации, аналогично приведенному.

Научно-исследовательский институт  
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
30 VII 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc., 51, 2548, 1929.
2. H. Jakobson, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600, 1950.
3. Г. Олкок, Гетероциклические соединения и полимеры на их основе, «Мир», 1970.
4. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1972, стр. 407.
5. H. Jakobson, Ch. O. Beckman, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 19, 1607, 1950.
6. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966, стр. 78.
7. В. В. Евренинов, В. И. Гербин, Л. И. Сарынина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A12, 829, 1970.
8. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Л. Павлова, О. А. Розинова, Высокомолек. соед., A15, 2728, 1973.
9. Д. Рашиан, в кн. Методы исследования полимеров, под ред. П. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 154.
10. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 212.
11. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
12. R. A. Strecke, D. M. French, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1697, 1968.
13. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A14, 2291, 1972.
14. Р. А. Шляхтер, В. И. Валуев, Н. П. Апухтина, Л. В. Мозжухина, Сб. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), «Наукова думка», 1968, № 5, стр. 174.
15. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Р. П. Тигер, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A9, 200, 1967.