

УДК 541(64+24):542.943.5

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ И ТИПАМ
ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ОЛИГОИЗОБУТИЛЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ОЗОНИРОВАНИЕМ ИЗОБУТИЛЕН-ДИЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ
В РАСТВОРЕ**

И. Н. Зарипов, В. В. Береснев, П. А. Кирпичников

Методами осадительной и адсорбционной хроматографии изучены фракционный состав и распределение по типам функциональности олигоизобутиленов с концевыми функциональными группами, полученные озонированием сополимеров изобутилена с диенами в растворе. Показано, что олигоизобутилены имеют узкое распределение как по молекулярной массе, так и по типам функциональности. Причина «дефектности» определяется структурой исходного сополимера и условиями озонирования.

Олигомеры с концевыми реакционноспособными группами зарекомендовали себя перспективным сырьем для получения различных полимерных материалов и изделий [1]. Особый интерес представляют олигоизобутилены (ОИБ) с концевыми функциональными группами, получаемые деструкцией сополимеров изобутилена с диенами в растворе под действием озона [2]. Ранее было выяснено, что природа концевых функциональных групп определяется типом диенового фрагмента и условиями озонирования [3, 4]. В настоящем сообщении приводятся результаты, полученные при изучении влияния природы исходного сополимера и условий озонирования на распределения по молекулярной массе (ММР) и типам функциональности ОИБ с концевыми функциональными группами.

Фракционированию подвергали ОИБ, полученные озонированием сополимеров изобутилена с изопреном и пентадиеном-1,3. Исходные сополимеры синтезировали гетерофазной сополимеризацией в метилхлориде при -100° на AlCl_3 [5] или сополимеризацией в изопентане на $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ [6]. Свойства исходных сополимеров и ОИБ, полученных на их основе, приведены в табл. 1.

Перед озонированием сополимеры трижды переосаждали из бензольного раствора в этанол. Озонирование проводили по методике [4] в гексане. Контроль за процессом озонирования вели спектрофотометрически при $\lambda=254 \text{ нм}$.

Фракционирование олигомеров по ММ проводили экстракцией из тонкой пленки на колонке ($h=600$, $d=20 \text{ мм}$ и $h=800$, $d=32 \text{ мм}$), заполненной стеклянной насадкой (размер частиц 0,2–0,3 мм). Подачу смеси растворитель — осадитель (гексан — этанол) проводили дискретно [7] со скоростью 0,6–0,7 $\text{мл}/\text{мин}$ при 25° . Нагрузка на колонку — 1–5 г олигомера. Анализ фракций олигомера проводили после высушивания до постоянной массы в вакууме при 60° . В ходе фракционирования выделяли 20–25 гомогенных фракций. Эффективность фракционирования проверяли на искусственной смеси ОИБ с $M_n=2900$, $M_w=3300$ и $M_n=1800$, $M_w=2100$. Расчетное значение $M_w/M_n=1,22$; при фракционировании получен бимодальный характер распределения, $M_w/M_n=1,18$. Кроме того, проводили повторное фракционирование фракций, выделенных при препаративном фракционировании. Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о хорошей эффективности колонки при делении по ММ.

Фракционирование по типам функциональности проводили на колонке ($h=600$, $d=20 \text{ мм}$) с использованием принципа Энтелиса, Мюнкера и Хадсона [8, 9]. В качестве активной насадки использовали силикагель КСК (размер частиц 0,1–0,2 мм).

На первом этапе использовали пару растворителей тетрахлорметан — хлороформ, на втором — хлороформ — этанол [10, 11]. Скорость подачи смеси 30–40 $\text{мл}/\text{час}$ при 30° . ММ олигомеров и выделенных фракций определяли эбулиоскопически и

по концевым функциональным группам: карбоксильные группы — химически, карбонильные — методом ИК-спектроскопии.

Содержание карбонильных соединений, образующихся при взаимодействии озона с боковыми винильными группами диеновых фрагментов (муравьиный и уксусный альдегиды) после разложения озонидов при 100°, определяли продуванием аргоном реакционной среды и их поглощением водным раствором солянокислого гидроксиламина [12], а содержание карбоксильных соединений (муравьиная и уксусная кислоты) — титрованием 0,05 н. раствором щелочи водной вытяжки раствора олигомера.

Таблица 1

Свойства сополимеров и ОИБ на их основе

Характеристика сополимера			ОИБ	
$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	Содержание диена в сополимере, мол. %	\bar{M}_n	\bar{f}_n^*
		Изо прен		
—	60	1,2	4800	0,81
1,8	65	1,2	4150	0,9
2,84	40	2,2	2500	0,92
—	53	6,3	1080	0,95
		Пентадиен-1,3		
—	38	2,3	2400	0,97
—	38	2,3	2350	1,85
—	40	1,8	3500	1,88
—	35	3,6	1700	1,9
2,54	45	2,0	2900	0,95
2,54	45	2,0	2900	1,9

* Функциональность по карбоксильной группе.

Таблица 2

Среднечисленные молекулярные массы фракций ОИБ

\bar{M}_n фракций	ММ по результатам фракционирования		
	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
2600	2600	2690	1,01
1450	1520	1600	1,05
3400	3460	3700	1,07

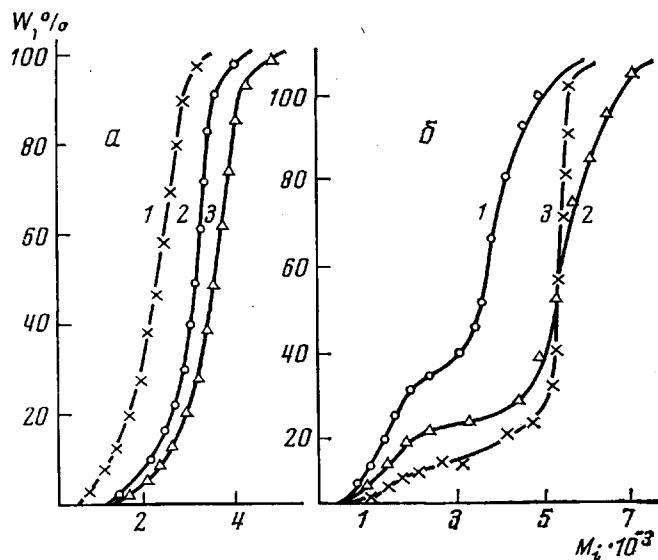
Исследовали фракционный состав ОИБ, полученных озонированием сополимеров изобутилена с изопреном и пентадиеном-1,3. Ранее было показано, что при исчерпывающем озонировании сополимера по двойным связям диенового фрагмента в первом случае образуется кетокислота, а во втором — альдегидокислота, а в присутствии пиридина — дикислота [4, 13].

Полученные результаты показывают, что ММР олигоизобутиленов является узким и отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n \rightarrow 1$ (колеблется от 1,15 до 1,40) (рисунок, а). Следует отметить, что природа диенового мономера, использованного при синтезе высокомолекулярных сополимеров, практически не сказывается на характере ММР.

Для некоторых образцов, полученных из сополимеров, синтезированых гетерофазной сополимеризацией в метилхлориде, наблюдается бимодальный характер ММР (рисунок, б), однако отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n по-прежнему близко к единице.

При сополимеризации изобутилена с диеном можно ожидать статистического и равномерного распределения диеновых звеньев в макромолекуле

сополимера. Как следует из полученных данных, присоединение диеноового мономера происходит через практически одинаковые изобутиленовые блоки, и средняя ММ олигоизобутиленов определяется содержанием диена в исходной смеси мономеров. Эти данные коррелируют с результатами, полученными Андерсоном [14] при изучении характера распределения диеновых звеньев в сополимерах изобутилена с изопреном методом гель-хроматографии. Следует отметить, что свойства олигомера зависят как от условий синтеза исходных сополимеров, так и от условий озонирования. Известно [15], что определенная часть диена при катионной сополимеризации изобутилена с изопреном присоединяется в положение 1,2- или



а — Интегральные кривые ММР образцов ОИБ: $M_n=1700$ (1); 3650 (2); 4800 (3); б — то же, полученных на основе сополимеров изобутилена гетерофазной сополимеризации; $M_n=2400$ (1); 3500 (2), 4150 (3)

3,4-. Взаимодействие озона с диеновыми фрагментами, присоединенными в положение 1,2- или 3,4- не приводит к деструкции макромолекул по этим звеньям. Нарушение эквимольности отношения $[O_3] : [\text{диен}]$ ведет к деструкции изобутиленовой цепи [4, 16] при $[O_3] : [\text{диен}] > 1$, в этом случае распределение изобутиленовых блоков (ММР полученного в этих условиях олигомера) будет стремиться к наиболее вероятному [17]; в случае $[O_3] : [\text{диен}] < 1$ полной деструкции сополимера по диеновым звеньям не происходит.

Более наглядную картину о структуре сополимеров изобутилена с диенами дает изучение распределения по типам функциональности олигомеров, полученных на их основе озонированием.

Как и в случае фракционирования олигомеров по ММ, недостаточно высокая эффективность разделения при хроматографии по типам функциональности не позволяет провести четкого разделения макромолекул по содержанию в них функциональных групп. В связи с этим функциональности не имели значения целых чисел и подсчет вели усреднением [10].

Для всех исследованных образцов олигомеров распределение по функциональности идет с монотонным убыванием эквивалентной массы. На основе данных фракционирования по типам функциональности были рассчитаны содержания без-, моно-, би- и многофункциональных ОИБ относительно карбоксильных групп (табл. 3, 4) и вычислены среднечисленные и средневесовые функциональности [8, 18].

Таблица 3

Распределение по типу функциональности ОИБ

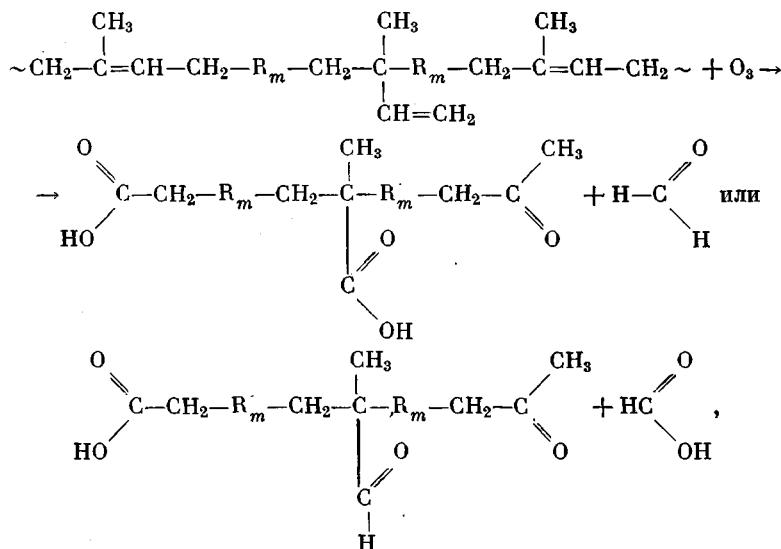
Исходные данные			Данные фракционирования			
\bar{M}_n	$M_{\text{акв}}$	\bar{f}_n	\bar{M}_n	\bar{f}_n	\bar{f}_w	\bar{f}_w/\bar{f}_n
4800	6080	0,8	4700	0,815	0,97	1,11
2300	2400	0,97	2340	1,06	1,36	1,28
2300	1250	1,85	2380	1,90	2,00	1,05

Таблица 4

Характеристика ОИБ

Образцы ОИБ	\bar{M}_n	Содержание фракций (вес. %) при f , равном					
		0	1	>1	2	2 (относительно альдегидных групп)	>2
$\text{HOOC}-R_m-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}(\text{H})-$	4800	12,48	70,0	17,5	—	—	—
$\text{HOOC}-R_m-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)-$	2300	6,23	70,63	—	5,57	17,25	—
$\text{HOOC}-R_m-\text{COOH}$	2300	6,23	18,3	—	70,85	—	4,62

Из табл. 4 видно, что в ОИБ присутствуют фракции с функциональностью >1 (кетокислота) или >2 (дикислота), что можно объяснить присоединением диеновых звеньев в положение 1,2- или 3,4-



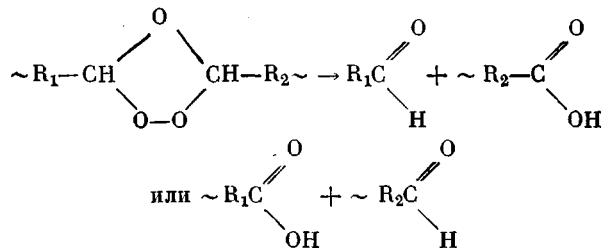
где R_m — изобутиленовый блок.

В этом случае в продуктах озонолиза должны присутствовать муравьиный альдегид или муравьиная кислота (при взаимодействии озона с изопреновыми звеньями, присоединенными в 1,2-положение), а в случае присоединения диена в 3,4-положение — уксусный альдегид или уксусная кислота [19]. Действительно, в продуктах реакции после озонирования обнаружены муравьиный альдегид и муравьиная кислота, по общему со-

длжанию которых определено количество диеновых звеньев, присоединенных в положении 1,2- или 3,4-.

Так, содержание диеновых звеньев в сополимере изобутилена составляет 1,2; 2,2; 2,95; 6,2; 8,3 мол. % для изопрена и 3,6; 2,3 мол. % для пентадиена-1,3, а содержание винильных звеньев относительно общего количества двойных связей равно 20,6; 17,6; 13,2; 10,3; 10,9 вес. % для изопрена и 12,0; 10,0 вес. % для пентадиена-1,3.

Выделение бифункциональных фракций относительно карбоксильных и альдегидных групп при фракционировании ОИБ, полученных озонированием сополимеров изобутилена с пентадиеном-1,3 (табл. 4) объясняется природой диена, оказывающей влияние на свойства образующегося озона и его последующие превращения [20]



Анализ данных, полученных при изучении ММР и распределения по типам функциональности, показывает, что ОИБ, полученные озонированием изобутилендиеновых сополимеров, относятся к олигомерам первого типа, которые в идеальном случае должны иметь $\bar{f}_w/\bar{f}_n=1$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n \geq 1$ [9, 18], а причина «дефектности» обусловлена структурой исходных полимеров.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
1 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- Л. С. Кофман, Г. Н. Петров, А. Е. Калаус, ЖВХО им. Д. М. Менделеева, 19, 676, 1974.
- E. P. Baldwin, C. W. Burton, K. Criesbaum, E. Hanington, Addition and Condensation Polymerisation Processes Advances in Chemistry Series, Washington, 1969, p. 448.
- W. W. Beresnew, J. N. Saripow, P. A. Kirpitschnikov, Plaste und Kautschuk, 22, 397, 1975.
- И. Н. Зарипов, Диссертация, 1974.
- Макромолекулярные синтезы, под ред. И. Эллиотта, «Мир», 1969, вып. 2, стр. 77.
- Н. В. Щербакова, В. Д. Петрова, Х. Я. Крапивина, В. В. Береснев и др., Авт. свид. 286848, 1968; Бюлл. изобретений, 1971, № 10, 231.
- В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. П. Апухтина, Высокомолек. соед., А10, 147, 1968.
- В. В. Евреинов, Т. В. Еремеева, Л. И. Сарынина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А16, 1884, 1974.
- A. H. Muenker, B. E. Hudson, J. Macromolec. Sci., A3, 1465, 1969.
- R. P. Low, J. Polymer Sci., 9, A-1, 589, 1971.
- В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. П. Паевова, О. А. Розинова, Высокомолек. соед., А15, 2728, 1973.
- В. А. Климова, К. С. Забродина, Ж. аналит. химии, 15, 726, 1960.
- В. И. Гордченко, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Г. М. Синайский, Каучук и резина, 1975, № 1, 1.
- J. N. Anderson, J. Appl. Polymer Sci., 18, 2819, 1974.
- J. Rehner, Industr. und Engng Chem., 35, 46, 1944.
- С. Д. Разумовский, А. А. Кефели, Г. Е. Заиков, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969.
- А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А10, 1475, 1968.
- С. Г. Энгелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузнецов, В кн. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.
- А. И. Якубчик, В. К. Смирнова, Ж. прикл. химии, 35, 159, 1962.
- С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, Ж. органич. химии, 4, 1716, 1968.