

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что основным фактором, определяющим скорость реакции ацилирования аминов, является основность растворителя. Переход от высокополярного ацетонитрила с низкой основностью к высокоосновным растворителям приводит к значительному увеличению константы скорости.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
2 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., *A14*, 2028, 1972.
2. M. Peover, Trans. Faraday Soc., *58*, 2370, 1962.
3. Е. В. Пыхтина, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, *215*, 380, 1974.
4. К. Д. Риче, У. Р. Сэджер, Сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», 1967, стр. 508.
5. Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов, А. В. Иванов, Высокомолек. соед., *B16*, 532, 1974.
6. И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, *20*, 14, 1975.
7. Е. В. Пыхтина, Л. В. Чередниченко, И. Е. Кардаш, Т. И. Евлашова, В. В. Сорокин, В. К. Поганов, А. Н. Праведников, Химия высоких энергий, *8*, 307, 1974.

УДК 541.(64+24)

ВЛИЯНИЕ МАКРОЦИКЛОВ НА ММР СЛОЖНЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

И. П. Тютюнджан, И. Б. Цветковский, Р. А. Шляхтер

Вопрос о ММР олигомерных сложных полиэфиров, полученных в процессе равновесной поликонденсации, продолжает оставаться дискуссионным до настоящего времени. Исследованием ММР различных типов сложных полиэфиров адипиновой кислоты методом ступенчатой экстракции из тонкой пленки в колонке было установлено, что полиэферы характеризуются равновесным, но более узким по сравнению с теоретическим ММР. Коэффициент полидисперсности зависит от молекулярной массы и структуры полиэфира [1, 2]. Характеристики ММР этих олигомеров, полученные методами адсорбционной и гель-проникающей хроматографии, различны и отличаются также как от данных, полученных в работах [1, 2], так и от теоретического распределения Флори [3, 4].

Известно, что в процессе равновесной поликонденсации наряду с линейными молекулами образуется равновесное количество макроциклов [5]. Наличие этих соединений в полиэфирах должно привести к расширению ММР по сравнению с распределением Флори. Однако уменьшение реакционной способности концевых функциональных групп олигомеров с ростом молекулярной массы должно привести к сужению ММР этих олигомеров [6, 7]. Казалось бы, что эти два противоположных фактора должны компенсировать друг друга и уменьшить отклонение от распределения Флори.

Экспериментальные данные, полученные с применением различных методов исследования, не позволяют сделать окончательного вывода о полидисперсности олигомерных сложных полиэфиров. В связи с тем, что методом жидкостной хроматографии удается с достаточной точностью выделить и идентифицировать циклические соединения, содержащиеся в полиэфирах, в настоящей работе сделана попытка исследовать ММР линейной части олигомеров и установить влияние циклообразования на их полидисперсность.

Молекулярные параметры ПДЭА

Образец, №	\bar{M}_n	Содержание ОН-групп, вес. %	\bar{i}_n	Количество цикли- ческих соединений		\bar{M}_w/\bar{M}_n	
				мол. %	вес. %	олигомера	линейной части
1	700	4,7	1,90	4,3	2,2	1,27	1,26
2	900	3,8	1,95	6,0	2,2	1,34	1,28
3	1450	2,1	1,80	9,2	2,4	1,50	1,40
4	1500	2,1	1,85	8,0	1,8	1,60	1,50
5	2000	1,5	1,70	15,0	2,3	1,60	1,45
6	2400	1,2	1,60	14,9	3,9	1,65	1,45

Объектами исследования были выбраны сложные полиэфиры адипиновой кислоты и диэтиленгликоля с концевыми гидроксильными группами и $\bar{M}_n=800-2500$, полученные в процессе равновесной поликонденсации. Среднечисленные молекулярные массы определяли эбуллиоскопическим методом в бензоле; содержание ОН-групп находили методом ИК-спектроскопии. Фракционирование по молекулярным массам и функциональности проводили в соответствии с методиками [8, 9]. Фракционирование олигоэфиров методом ГПХ осуществляли на гель-хроматографе фирмы «Уотерс» в ТГФ. Основные характеристики исследованных олигомерных полидиэтиленадипинатов (ПДЭА) приведены в таблице.

Циклические соединения, выделенные методом адсорбционной хроматографии, были охарактеризованы по молекулярным массам, что позволило рассчитать коэффициенты полидисперсности линейной части полиэфира.

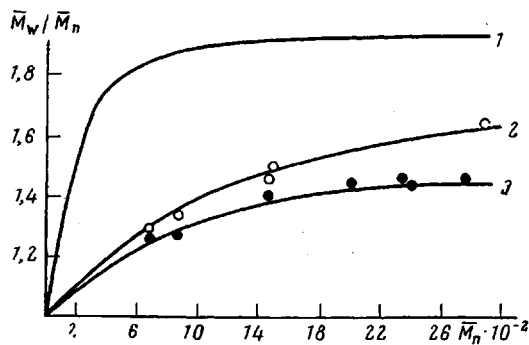


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость коэффициента полидисперсности от M_n полиэтиленадипинатов:

1 — теоретическая зависимость, 2 — исходные олигомеры, 3 — линейная часть олигомеров

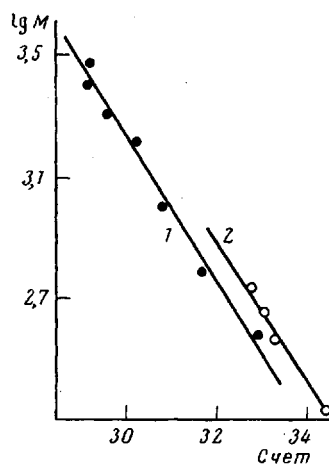


Рис. 2

Рис. 2. Калибровочные зависимости для линейных (1) и циклических молекул (2) (1 счет соответствует объему элюента 5 мл)

На рис. 1 приведены зависимости коэффициента полидисперсности от \bar{M}_n для исходных образцов ПДЭА и для их линейной части. Для сравнения на этом же рисунке приведена теоретическая зависимость коэффициента полидисперсности от \bar{M}_n , рассчитанная по уравнению Флори для поликонденсационных полимеров, полученных в избытке одного из компонентов [10]

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1 + Pr^{1/2},$$

где P — степень завершенности реакции; r — соотношение компонентов.

Приведенные данные отчетливо показывают, что наличие циклических соединений приводит к расширению ММР олигоэфиров. Таким образом, ММР линейной части олигоэфиров еще более отлично от распределения

Флори по сравнению с ММР олигомеров, содержащих как линейные, так и циклические молекулы. Следует отметить, что при статистическом расчете ММР поликонденсационного процесса циклообразование не учитывалось. Отклонение от наиболее вероятного распределения прежде всего связано с нарушением принципа равной реакционной способности, которое и приводит к сужению ММР. Наличие макроциклов не компенсирует этого сужения.

В связи с развитием метода ГПХ он был применен и для исследования ММР олигомерных полидиэтиленадипинатов. Однако, поскольку разделение в этом методе основано на различии в размерах молекул, можно было полагать, что получить корректные результаты при исследовании ММР полиэфиров окажется невозможным из-за наличия в них линейных и циклических молекул, размеры которых при одинаковой молекулярной массе будут различны. Для выяснения возможности применения ГПХ были получены зависимости $\lg M$ от элюентного объема для линейных и циклических фракций ПДЭА. Рис. 2 показывает, что при совместном присутствии этих молекул в полиэфирах метод ГПХ не может быть применен для определения их ММР. Значительно более широкое ММР, полученное этим методом [3, 4], можно объяснить ошибкой в расчете средних молекулярных масс из гель-хроматограмм.

Таким образом, ММР олигомерных полидиэтиленадипинатов является равновесным, но отличным от наиболее вероятного. Наличие в полиэфирах равновесного количества макроциклов приводит к незначительному увеличению коэффициента полидисперсности.

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

Поступила в редакцию
5 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Р. П. Тигер, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А9, 200, 1967.
2. Р. А. Шляхтер, В. И. Валуев, Л. В. Можжухина, Сб. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), № 5, «Наукова думка», 1968, стр. 174.
3. С. Г. Энгелис, В. В. Ереинов, А. К. Романов, Л. И. Сарынина, J. prakt. Chem., 313, 486, 1971.
4. F. W. Billmeyer, J. Katz, Macromolecules, 2, 105, 1969.
5. И. П. Тютюнджан, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., А17, 104, 1975.
6. В. И. Валуев, Н. П. Апухтина, Л. В. Можжухина, Высокомолек. соед., А9, 1871, 1967.
7. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., А14, 886, 1972.
8. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., В10, 147, 1968.
9. R. D. Law, J. Polymer Sci., 9, A-1, 589, 1971.
10. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1877, 1936.

УДК 541.64:547.253.4

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИСТИРОЛЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С *n*-БУТИЛЛИТИЕМ В СРЕДЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

З. А. Смирнова, Б. Д. Питеркин,
О. В. Федоринова, А. Ф. Докукина

Реакция непрямого металлизирования ПС комплексом *n*-бутиллития с N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамином описана в [1, 2]. Нами показано, что аналогичные химические превращения возможны при взаимодействии ПС с *n*-бутиллитием в растворе в ТГФ [3]. Ниже приводятся результаты исследования закономерностей этой реакции.