

## КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ

*Евреинов В. В., Ольхов Ю. А., Батурина С. М.,  
Энтилис С. Г.*

На примере системы, включающей сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена, 1,4-бутандиол, 1,1,1-триметилпропан и 2,4-толуилидендиизоцианат, проанализирована возможность использования критических условий гелеобразования и концентрации межузловых цепей сетки для расчета среднечисленной и средневесовой функциональности исходного сополимера. Показано влияние реакционной способности исходных реагентов, температуры и концентрации катализатора на величины среднечисловой и средневесовой функциональности сополимера, определенных косвенными методами.

Строение, а следовательно, и свойства пространственноспиральных полимеров, получаемых на основе из олигомеров с реакционноспособными функциональными группами, во многом определяются такими характеристиками исходного олигомера, как распределение по молекулярным массам (ММР) и по типам функциональности (РТФ).

Практически все олигомеры с реакционноспособными функциональными группами, независимо от способа их получения, имеют ММР и РТФ, т. е. содержат как макромолекулы различной молекулярной массы, так и с различным числом функциональных групп.

Подробному рассмотрению количественных характеристик и экспериментального определения РТФ для олигомеров различных типов посвящена обзорная статья [1] и работы [2-8].

Для характеристики функциональности мономеров обычно используется молекулярная функциональность – число реакционноспособных функциональных групп, в принципе способных участвовать в процессе полимеризации. В случае реакционноспособных олигомеров или смесей мономеров с различными значениями  $f_i$  для количественной характеристики функциональности можно воспользоваться (по аналогии со средними молекулярными массами) значениями среднечисленной  $\bar{f}_n$  и средневесовой  $\bar{f}_w$  функциональностей

$$\bar{f}_n = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} f_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

$$\bar{f}_w = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} f_i^2}{\sum \frac{W_i}{M_i} f_i} = \frac{\sum n_i f_i^2}{\sum n_i f_i}, \quad (2)$$

где  $W_i = P_i / \sum P_i$ ,  $n_i = \frac{P_i}{M_i}$ , а  $n_i$  и  $W_i$  – соответственно число молей и весовая

молекул с молекулярной массой  $M_i$ , вес которых  $P_i$ .

Функции РТФ, так же как и ММР, могут быть представлены в виде весовых  $n_i f_i$  от  $f_i$ , числовых  $n_i$  от  $f_i$  и интегральных  $\Sigma n_i f_i$  от  $f_i$  кривых распределения.

Для олигомеров, все макромолекулы которых имеют строго определенную молекулярную функциональность,  $\bar{f}_w = \bar{f}_n$  или  $\bar{f}_w / \bar{f}_n = 1$ . При экспериментальном определении РТФ и средних функциональностей используется два подхода: а) непосредственное определение  $\bar{f}_n$  из отношения среднечисленной молекулярной массы олигомера  $\bar{M}_n$  к эквивалентной  $\bar{M}_e$ ,

$$\bar{f}_n = \bar{M}_n / \bar{M}_e, \quad (3)$$

где  $\bar{M}_e = M_{\text{рфг}} 100 / c_{\text{рфг}}$ , а  $M_{\text{рфг}}$  и  $c_{\text{рфг}}$  – молекулярная масса и концентрация (вес. %) функциональных групп в олигомере или хроматографическое разделение олигомеров по типам функциональности \* с последующим определением  $(\bar{M}_n)_i$  и  $(\bar{f}_n)_i$  от-

\* В настоящее время для разделения олигомеров по содержанию функциональных групп (ОН, COOH, CN, SH и т. д.) используется адсорбционная хроматография на силикагеле. В данном сообщении хроматографические методы не рассматриваются.

дельных фракций и расчеты функций РТФ и  $\bar{f}_n$ ,  $\bar{f}_w$  исходных олигомеров; б) косвенные методы определения  $(\bar{f}_w)_A$  и  $(\bar{f}_n)_A$  олигомеров с функциональными группами  $A$  при их превращении реакции поликонденсации или полиприсоединения в спицовый полимер. Величина  $(\bar{f}_w)_A$  — по «точке» гелеобразования в зависимости от средневесовой функциональности сивающего реагента с группами  $B(\bar{f}_w)_B$ ;  $(\bar{f}_n)_A$  — через эффективную концентрацию цепей между узлами разветвления в зависимости от  $\bar{f}_n$  участвующих в реакциях реагентов. Для определения  $(\bar{f}_n)_A$  можно использовать зависимости константы  $C_1$  Муни — Ривлина для результирующих полимеров от  $\bar{f}_n$  и мольных соотношений функциональных групп сивающих реагентов.

В литературе имеется всего несколько работ по экспериментальному определению  $\bar{f}_w$  для олигомеров с реакционноспособными функциональными группами по «точке» гелеобразования, касающихся в основном оценки точности метода на мо-

Таблица 1

Влияние суммарной доли МФМ в сополимере на значения  $\bar{f}_n$  и  $\bar{f}_w$ , определенных косвенными методами на системе сополимер ТГФ и ОП, МФМ, ТМП, БД и ТДИ; 60°

№ п/п	Концентрация функциональных групп, г-экв./л					$\rho_1$ поли- акр	$\rho_{\text{эксп}}$	$v_e \cdot 10^4$ , моль/см³	Из данных композици- онного состава (уравнения (7) и (8))		Уравнения (4) и (6)	
	* ОНМФМ	ОНСОП	ОНТМП	ОНБД	NCO				$\bar{f}_n$	$\bar{f}_w$	$\bar{f}_n$	$\bar{f}_w$
1	—	0,90	0,56	0,55	2,00	2,8	0,91	1,94	1,890	1,944	1,96	1,87
2	0,03	0,86	0,53	0,53	1,95	4,4	0,92	1,88	1,835	1,910	1,87	1,80
3	0,06	0,83	0,51	0,51	1,90	5,7	0,93	1,34	1,783	1,880	1,83	1,76
4	0,10	0,76	0,47	0,46	1,79	8,6	0,94	0,99	1,713	1,844	1,81	1,73
5	0,14	0,71	0,44	0,44	1,73	10,8	0,96	0,86	1,647	1,788	1,83	1,66

\* Концентрация ОН-групп, принадлежащих МФМ, дана без учета их содержания в исходном сополимере;  $\rho_1$  — мольная доля ОН-групп МФМ в реакционной смеси с учетом их содержания в исходном сополимере;  $\rho_{\text{эксп}}$  — экспериментально определенная [11] степень превращения NCO-групп, соответствующая точке геля;  $v_e$  — экспериментально определенная [13] эффективная концентрация цепей между узлами разветвления. Образцы эластомера предварительно набухали в ТГФ.

дельных системах [2, 6] и нахождения  $\bar{f}_w$  для олигобутадиенов с карбоксильными и гидроксильными группами [4–6].

В настоящем сообщении на примере системы, включающей сополимер тетрагидрофурана и окиси пропилена (ТГФ–ОП), 1,1,1-триметилолпропан (ТМП), 1,4-бутандиол (БД) и 2,4-толуилидендиизоцианат (ТДИ), будет рассмотрено влияние реакционной способности гидроксилсодержащих исходных реагентов, температуры, концентрации катализатора на величины  $\bar{f}_n$  и  $\bar{f}_w$  сополимера ТГФ – ОП, определенные косвенными методами, которые будут сопоставлены со значениями  $\bar{f}_n$  и  $\bar{f}_w$  средних функциональностей, полученных из данных композиционного состава реализационной смеси.

Образцы сополимеров ТГФ – ОП (15 мол.% ОП) были получены путем катионной сополимеризации [9]. Сополимеры подвергали очистке от следов катализатора. Содержание воды в образцах сополимера было не более 0,02 вес.% (контроль по Фишеру). Эквивалентная молекулярная масса двух образцов очищенных сополимеров, определенная по анализу концевых гидроксильных групп, была равна  $900 \pm 15$  и  $800 \pm 15$ ,  $M_n = 17000 \pm 50$  и  $1500 \pm 50$  соответственно (метод измерения тепловых эффектов конденсации [10]). Смешение реагентов проводили в скоростном вакуумном микросмесителе при температуре опыта и давлении 0,1 тор.

Полимеризацию осуществляли в специально изготовленной герметичной форме. Заполнение формы реакционной смесью проводили в вакууме, чтобы исключить влияние внешних факторов. Наблюдение за кинетикой полимеризации проводили химическим методом по анализу NCO-групп [11]. Точку геля в изучаемых системах определяли из кинетики накопления гель-фракции в полимерной системе [12].

Эффективную концентрацию цепей между узлами разветвления в спицом эластомере определяли по Клаффу [13].

Первая серия экспериментов была проведена на системе, включающей сополимер ТГФ – ОП ( $M_w = 900 \pm 15$ ,  $M_n = 1700 \pm 50$ ), ТМП, ТДИ и специально дозированных в сополимер ТГФ – ОП монофункциональных молекул (МФМ) с  $M_w = 1400 \pm 30$ ,  $M_n = 1400 \pm 50$  (табл. 1).

Смешение реагентов в этой серии и полимеризацию осуществляли при температуре 60°, когда реакционная способность ОН-групп сополимера и ТМП одинакова [12].

Вторая серия экспериментов была проведена на системе, включающей сополимер ТГФ – ОП ( $M_n=800\pm 15$ ,  $M_w=1500\pm 50$ ), ТМП, ТДИ в интервале температур от 30 до 80° [14] (табл. 2).

В третьей серии экспериментов исследовали вторую систему, отверженную при температуре 30° в присутствии катализатора – дигидриодиаурипата олова (ДБДЛО) в интервале концентраций  $(3,4-26)\cdot 10^{-5}$  моль/л (табл. 3). Во второй и третьей сериях концентрации ОН-групп сополимера ТГФ – ОП, ТМП и NCO-групп ТДИ были постоянны и составляли 0,93, 0,40 и 1,33 г-экв/л соответственно.

Таблица 2

**Влияние температуры на рассчитанные и экспериментально определенные параметры системы, включающей сополимер ТГФ – ОП, ТМП и ТДИ**

T, °C	Из данных композиционного состава (уравнения (7) и (8))		эксп $\eta_{\text{кр}}$	$v_e \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	Уравнения (4) и (6)	
	$\bar{f}_n$	$\bar{f}_w$			$\bar{f}_n$	$\bar{f}_w$
30			–	–	–	–
40			0,95	0,37	1,89	1,72
50	1,875	1,933	0,93	0,65	1,90	1,79
60			0,92	1,25	1,93	1,83
70			0,91	1,10	1,92	1,87
80			0,90	1,37	1,94	1,91

Среднечисленная функциональность  $\bar{f}_n$  исходного олигомера может быть определена из плотности спшивки трехмерного полимера с использованием следующего выражения [3]:

$$X_D = \sum_{i=1}^m \frac{[(\bar{f}_n)_i - 2]W_i}{(\bar{f}_n)_i(M_0)_i}, \quad (4)$$

где  $X_D$  – плотность спшивки (в молях узлов разветвления на 1 г полимера);  $m$  – число реагентов различного типа;  $i$  – индивидуальные реагенты, значения от 1 до  $m$ ;  $(\bar{f}_n)_i$  – среднечисленные функциональности реагентов;  $W_i$  – весовые доли реагентов;  $(M_0)_i$  – эквивалентные массы реагентов.

Таблица 3

**Зависимость рассчитанных и экспериментально определенных параметров системы: сополимер ТГФ – ОП, ТМП и ТДИ от концентрации катализатора; 30°**

$c_{\text{кат}} \cdot 10^{-5}$ , моль/л	Из данных композиционного состава (уравнения (7) и (8))		эксп $\eta_{\text{кр}}$	$v_e \cdot 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	Уравнения (4) и (6)	
	$\bar{f}_n$	$\bar{f}_w$			$\bar{f}_n$	$\bar{f}_w$
0,0			1,00	0,00	–	1,57
3,4			0,97	0,28	1,88	1,66
5,6	1,875	1,933	0,95	0,50	1,89	1,71
7,2			0,94	0,80	1,90	1,75
11,3			0,93	0,90	1,91	1,79
26,1			0,92	1,09	1,92	1,83

Для расчета необходимо знать состав композиции и величины  $\bar{f}_n$  входящих в нее компонентов. Предполагается, что пространственно-сшитый полимер синтезируется при эквимольном соотношении функциональных групп различного типа, и их конверсия 100%.

Определение средневесовой функциональности  $\bar{f}_w$  исходного олигомера проводили по точке геля и степени превращения функциональных групп, соответствующее моменту гелеобразования [2, 5]. В основе этого метода лежат теоретические работы по трехмерной поликонденсации [15]. В частности, авторы работы [2] воспользовались модифицированным уравнением Штокмайера [15], которое при

некотором изменении обозначений имеет следующий вид:

$$(\eta_A \eta_B) = [(\bar{f}_w)_A - 1]^{-1} [(\bar{f}_w)_B - 1]^{-1}, \quad (5)$$

где

$$(\bar{f}_w)_A = \frac{\sum A_i (\bar{f}_i)_A^2}{\sum A_i (\bar{f}_i)_A} \quad \text{и} \quad (\bar{f}_w)_B = \frac{\sum B_i (\bar{f}_i)_B^2}{\sum B_i (\bar{f}_i)_B}$$

( $A$  и  $B$  – число молекул с функциональными группами  $A$  и  $B$ ;  $(\bar{f}_i)_A$ ,  $(\bar{f}_i)_B$  – их молекулярные функциональности).

Так как в ходе реакции исчезает равное количество групп  $A$  и  $B$ , то уравнение (5) можно записать в виде

$$(\bar{f}_w)_A = 1 + \frac{(B_0/A_0)}{\eta_A^2[(\eta_w)_B - 1]} = 1 + \frac{1}{\left(\frac{B_0}{A_0}\right) \eta_B^2 [(\bar{f}_w)_B - 1]}, \quad (6)$$

где  $\eta_A$  и  $\eta_B$  – степень превращения функциональных групп  $A$  и  $B$  в точке геля. Для определения  $(f_w)_A$  по уравнению (6) необходимо знать средневесовую функциональность спивающего агента, отношение  $B_0/A_0$  и степень превращения  $\eta_A$  или  $\eta_B$  в точке геля.

Строго говоря, уравнения (4–6) справедливы для реагентов с  $f \leq 3–5$  при равной реакционной способности групп одного типа, когда  $A$  и  $B$  реагируют между собой с константой скорости, не зависящей от глубины превращения, и когда нет побочных реакций с участием групп  $A$  и  $B$ , в частности реакции циклизации.

Проиллюстрируем общий метод расчета  $\bar{f}_n$  и  $\bar{f}_w$  на примере конкретной системы (табл. 1).

Значения  $\bar{f}_n$  и  $\bar{f}_w$  для сополимера, содержащего монофункциональные молекулы, могут быть найдены из данных композиционного состава

$$\bar{f}_n = \frac{n_1'' \bar{f}_{n_1} + n_2 \bar{f}_{n_2} + n_1' \bar{f}_{n_1}}{n_1'' + n_2 + n_1'}, \quad (7)$$

$$\bar{f}_w = \frac{n_1'' \bar{f}_{w_1}^2 + n_2 \bar{f}_{w_2}^2 + n_1' \bar{f}_{w_1}^2}{n_1' \bar{f}_{w_1} + n_2 \bar{f}_{w_2} + n_1' \bar{f}_{w_1}^2}, \quad (8)$$

где  $n_2$ ,  $n_1''$ ,  $n_1'$  – мольная доля бифункциональных, монофункциональных молекул, принадлежащих сополимеру, и мольная доля монофункциональных молекул, специально вводимых в систему, соответственно.

$$\bar{f}_{n_1} = \bar{f}_{w_1} = 1, \quad \bar{f}_{n_2} = \bar{f}_{w_2} = 2$$

Величины  $n_1$  и  $n_2$  могут быть определены из  $M_n$  и  $M_0$  сополимера

$$n_1'' = [\text{OH}]_{\text{соп}} \left( \frac{2M_0}{M_n} - 1 \right)$$

$$n_2 = [\text{OH}]_{\text{соп}} \left( 1 - \frac{M_0}{M_n} \right)$$

При расчете средних функциональностей сополимеров  $\bar{f}_n^{\text{соп}}$  и  $\bar{f}_w^{\text{соп}}$  из зависимости  $v_e$  и  $\eta_{kp}^{\text{эксп}}$  от мольной доли МФМ  $\rho_1$  в сополимере (табл. 1), температуры полимеризации (табл. 2) и концентрации катализатора (табл. 3) уравнения (4) и (6) могут быть записаны в следующем виде:

$$\bar{f}_n^{\text{соп}} = \frac{X_D - (W_{\text{тр}}/M_{\text{тр}})}{W_{\text{соп}}/M_n(\text{соп})} + 2, \quad (9)$$

где  $X_D = v_e \cdot 2/d$ ;  $d$  – удельный вес сшитого полимера,  $W_{\text{тр}}$  и  $W_{\text{соп}}$  – доли (по массе) триола и сополимера соответственно.

Для реакционной системы, включающей диизоцианат  $(\bar{f}_w)_B = 2$

$$(\bar{f}_w)_A = 1 + \frac{1}{r \eta_B^2} = \frac{[\text{OH}]_{\text{соп}} (\bar{f}_w)^{\text{соп}} + \bar{f}_{\text{ТМП}}^2 n_{\text{ТМП}} + n_{\text{БД}}^2 / \text{БД}}{\sum [\text{OH}]_0} \quad (10)$$

$$(\bar{f}_w)^{\text{соп}} = \frac{(1 + 1/r \eta_B^2) \sum [\text{OH}]_0 + 9n_{\text{ТМП}} - 4n_{\text{БД}}}{[\text{OH}]_{\text{соп}}}$$

где  $n_{\text{ТМП}}$ ,  $n_{\text{БД}}$  – число молей ТМП и БД соответственно.  $\Sigma \text{ОН}$  – суммарная начальная концентрация ОН-групп в реакционной системе.

Как видно из табл. 1, для рассмотренной реакционной системы косвенные методы определения средних функциональностей дают несколько завышенные значения  $\bar{f}_n$  и заниженные  $\bar{f}_w$ , при этом  $\bar{f}_n > \bar{f}_w$ . Ошибка для первых четырех случаев 2–6%, для пятого – 8–10%. Следует отметить, что при такой точности определения  $\bar{f}_n$  и  $\bar{f}_w$  методы не могут быть использованы для оценки полидисперсности по функциональности, кроме того  $\bar{f}_n$  не может быть больше, чем  $\bar{f}_w$ .

В табл. 2 и 3 показано влияние температуры и катализатора на экспериментально рассчитываемые значения  $\bar{f}_n$  и  $\bar{f}_w$ , при этом, как и в первой серии,  $\bar{f}_n > \bar{f}_w$ . Изменение относительной реакционной способности, участвующих в реакции реагентов, а также механизма протекания полимеризации приводит к ошибкам в определении  $\bar{f}_n$  и  $\bar{f}_w$  – до 18%.

Данные табл. 1–3 показывают, что при использовании косвенных методов определения функциональности в олигомерах следует принимать во внимание, что в процессе полимеризации не всегда создаются условия для полной реализации исходной функциональности олигомера.

Любой косвенный метод определения среднечисленной  $\bar{f}_n$  или  $\bar{f}_w$  предполагает знание механизма протекающего процесса или наличие градиуровки, однозначность которой для анализируемых случаев должна быть специально оговорена. Кроме того, косвенные методы не дают возможности определить содержание «бесфункциональных» молекул (линейные, циклы), хотя их доля в исходных олигомерах может быть значительной.

Тем не менее в некоторых случаях эти методы могут оказаться полезными при определении практически реализуемой для каждой конкретной системы функциональности, которая дает возможность предсказать как структуру, так и физико-химические свойства конечных полимеров.

Использование косвенных методов определения  $\bar{f}_n$  и  $\bar{f}_w$  целесообразно в тех случаях, когда не удается прямыми методами определить распределение по типам функциональности.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
10 I 1978.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энтелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузав, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.
2. A. H. Strecker, D. M. French, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1697, 1968.
3. A. J. Dimilo, D. E. Johnson, J. Macromolec. Sci., A3, 1419, 1969.
4. В. И. Валуев, Р. А. Шлахтер, Е. Г. Эренбург, М. Я. Побубный, Высокомолек. соед., A14, 1972, 2291.
5. J. P. Consaga, J. Appl. Polymer Sci., 14, 2157, 1970.
6. D. M. French, A. H. Strecker, J. Macromolec. Sci., A5, 893, 1971.
7. В. В. Евреинов, В. И. Гербич, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A12, 829, 1970.
8. A. H. Muenker, B. E. Hadson, J. Macromolec. Sci., A3, 1465, 1969.
9. А. И. Кузав, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
10. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 2574, 1967.
11. Ю. А. Ольхов, А. И. Иванов, В. Б. Луговой, С. М. Батурин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A12, 1694, 1970.
12. Ю. А. Ольхов, В. Б. Луговой, С. М. Батурин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A14, 2662, 1972.
13. E. F. Cluff, E. K. Gladding, R. Pariser, J. Polymer Sci., 45, 341, 1960.
14. Ю. А. Ольхов, С. М. Батурин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A15, 2758, 1973.
15. W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 9, 69, 1952.

#### INDIRECT METHODS FOR DETERMINING THE FUNCTIONALITIES OF OLIGOMERS

*Evreinov V. V., Ol'khov Yu. A., Baturin S. M., Entelis S. G.*

#### Summary

A possibility to use the critical conditions of gel formation and concentration of internodal chains of a network to calculate the number-average and weighted average functionality of the initial copolymer has been analyzed using as an example the system involving the copolymer of tetrahydrofuran and propylene oxide, 1,4-butandiol, 1,1,1-trimethylolpropane and 2,4-toluylene diisocyanate. The effect has been shown of the reactivity of initial reagents, temperature and concentration of a catalyst on the values of the number-average and weighted average functionality of a copolymer determined by indirect methods.