

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЦИКЛООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛИДИЭТИЛЕНАДИПИНАТАХ

Тютюнджан И. П., Зачеславская Р. Х., Шляхтер Р. А.

Равновесная реакция поликонденсации бифункциональных соединений, приводящая к образованию линейных полимеров, как правило, сопровождается побочными реакциями циклизации [1, 2]. Джекобсон и Штокмайер теоретически рассмотрели вероятность образования циклических соединений и влияние их на ММР линейных олигомеров [3]. Экспериментально эти теоретические предположения были проверены в основном на полисилоксанах [4, 5].

Процесс циклообразования в олигомерных сложных полизэфирах мы исследовали на полидиэтиленадипинатах (ПДЭА) различных молекулярных масс.

ПДЭА с концевыми гидроксильными группами получали равновесной поликонденсацией диэтиленгликоля и адипиновой кислоты в массе в отсутствие катализаторов в соответствии с работой [6]. Реакцию проводили в вакууме в среде абсолютного аргона, температура в конце процесса не превышала 200°.

Фракционирование олигомеров по молекулярным массам осуществляли дробной экстракцией из тонкой пленки в колонке по методу Доро [7]. Образцы полизэфиров наносили из растворов в метилэтилкетоне на инертную насадку (кварцевый песок) с диаметром частиц 0,2–0,3 мм. Покрытую полимером насадку загружали в терmostатированную колонку, заполненную *n*-гексаном. В качестве растворителя применяли метилэтилкетон, осадителем служил *n*-гексан. Состав смеси растворитель–осадитель меняли дискретно по линейному закону. Фракционирование осуществляли при температуре 23±0,1° со скоростью 3–4 мл/мин.

Фракционирование полизэфиров по функциональности методом адсорбционной жидкостной хроматографии проводили в соответствии с методикой [8] и осуществляли в хроматографических колонках, терmostатированных при 30±0,1°. В качестве адсорбента использовали силикагель АСН с размером частиц 0,1–0,3 мм и удельной поверхностью 140 м²/г. Полизэфир вводили в колонку в виде раствора в элюенте. В качестве элюента использовали метилэтилкетон, ацетон и смесь ацетона с 10% этанола.

Среднечисленные молекулярные массы полизэфиров и их фракций определяли эбуллиоскопией в толуоле на эбуллиометре типа Рей с 10-спайнной термопарой [9].

Содержание ОН-групп в олигомерах определяли методом ИК-спектроскопии в растворе ТГФ, предварительно очищенном от перекисей и влаги.

Ранее было показано, что сложные полизэфиры адипиновой кислоты характеризуются достаточно широким ММР и отсутствием монофункциональных молекул [10]. Результаты, подтверждающие отсутствие в этих полизэфирах монофункциональных молекул, были получены благодаря использованию метода жидкостной адсорбционной хроматографии. Предварительно полученные узкие по ММР фракции были разделены по функциональности на зоны с индивидуальной функциональностью. Сочетание двойного фракционирования позволило отделить нефункциональные циклические от линейных бифункциональных молекул и показать, что олигомерные сложные полизэфиры характеризуются не только равновесным ММР, но и равновесным содержанием циклических соединений, количество которых зависит от молекулярной массы олигомера [10]. Входящее в состав полизэфира равновесное количество макроциклов вызывает некоторое уменьшение среднечисленной функциональности и определяет ее величину для олигомера соответствующей молекулярной массы. Распределение полидиэтиленадипинатов представлено в табл. 1.

Циклические соединения, выделенные из полизэфиров, представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в ацетоне, бензоле, толуоле, спирте, CCl₄, и хлороформе. В ИК-спектрах этих соединений имеются характерные частоты 2850 (CH₂), 1720 (>C=O), 1250–1265

($-C-O-$), 1140 cm^{-1} ($C=OC$) и отсутствует полоса, отвечающая OH -группам. В качестве примера на рис. 1 приведен ИК-спектр циклического мономера.

В табл. 2 даны характеристики циклических соединений, выделенных из ПДЭА с $M_n=2000$. ММР циклических соединений достаточно узкое,

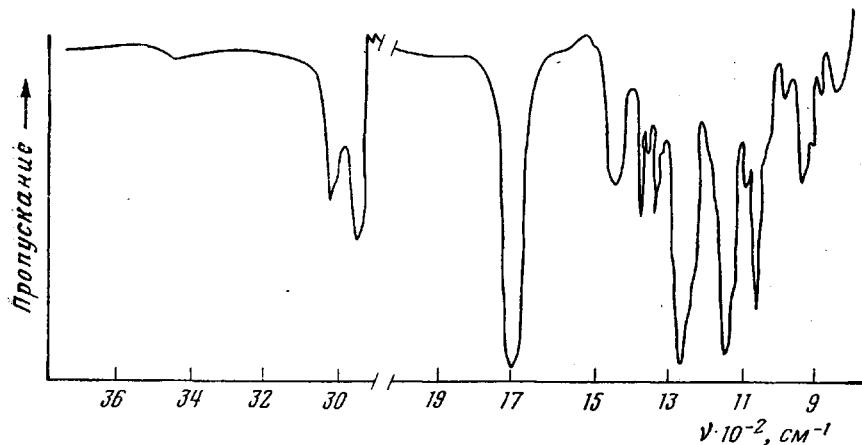


Рис. 1. ИК-спектр циклического мономера, выделенного из ПДЭА

что отвечает молекулярно-массовому распределению, предсказанному Джекобсоном и Штокмайером [3]. Однако фракции циклических соединений не являются строго индивидуальными соединениями. Благодаря этому температура плавления достаточно растянута и для соединений с $M_n > 300$ лежит в пределах $82,0-88,0^\circ$.

Показатель преломления макроциклов различных молекулярных масс, рассчитанный из величин молекулярной рефракции, равен 1,4660 и совпадает с экспериментальными результатами. Независимость величины n_D^{20}

Таблица 1

Распределение по типам функциональности в полидиэтиленадипинатах

M_n	[OH], вес. %	Среднечисленная функциональность, f	Средневесовая функциональность, f_w	Распределение по типам функциональности, мол. %	
				циклические нефункциональные соединения	линейные бифункциональные соединения
2400	1,20	1,7	2,0	15	85
1500	2,04	1,8	2,0	9	91
900	3,68	1,9	2,0	5	95

Таблица 2

Характеристика фракций макроциклов

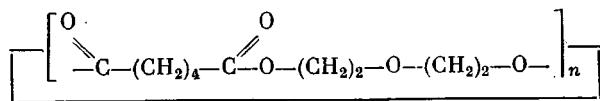
M_n	W_i , вес. %	Т. пл., $^\circ\text{C}$	n_D^{20}
220	34	81,5*	1,4463
340	37	82-88	1,4660
450	17		1,4661
540	7		1,4660
680	5		1,4662

* Т. кип. 286° .

Примечание. Для всех соединений $M_w/M_n=1,1$.

от молекулярной массы циклического соединения подтверждает отсутствие концевых функциональных групп [11].

Исследование физико-химических свойств и ИК-спектров позволило приписать этим циклическим соединениям формулу



Изучение состава равновесных смесей линейный полимер \rightleftharpoons циклическое соединение позволяет получить информацию о конформационных свойствах цепи, так как образование макроциклов прежде всего зависит

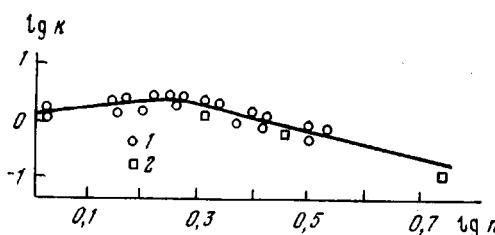


Рис. 2

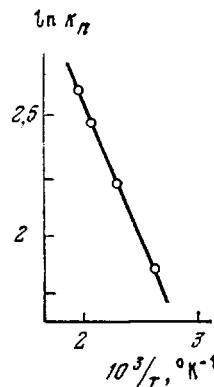


Рис. 3

Рис. 2. Логарифмическая зависимость константы циклизации полидиэтиленадипинатов от числа звеньев в цикле: 1 – экспериментальные, 2 – расчетные данные

Рис. 3. Зависимость равновесной константы образования циклического мономера от температуры прогревания смесей

от способности концевых групп цепей к сближению, что в свою очередь является функцией валентных углов скелета и длины цепи.

Мерой распределения конформаций цепной молекулы может служить равновесная константа циклизации [3], которую мы рассчитывали на основе определения равновесного количества макроциклов, содержащихся в олигомере и в соответствии с уравнением

$$K_n = [R_n]/P^n, \quad (1)$$

где P – степень завершенности реакции поликонденсации, R_n – мольная концентрация n -мерного циклического соединения.

Константы циклизации были рассчитаны для циклических соединений, выделенных из ПДЭА различных молекулярных масс (700, 1500, 2000). На рис. 2 приведена зависимость мольной константы циклизации полидиэтиленадипинатов от числа звеньев n в цикле (в логарифмических координатах).

Джекобсон и Штокмайер, определяя вероятность образования циклических соединений, исходили из предположений о свободном вращении звеньев с гауссовым распределением расстояний между концами цепи [3]. Если этот подход правильный, то график логарифмической зависимости равновесной константы циклообразования от n должен представлять собой прямую линию с угловым коэффициентом $-5/2$. Для ПДЭА угол наклона становится равным теоретическому, начиная с $n > 2$, что соответствует числу связей ~ 30 (рис. 2). Следует подчеркнуть, что нами получено хорошее совпадение экспериментальных констант циклообразования

и теоретических величин, рассчитанных на основе имеющихся в литературе гидродинамических характеристик полидиэтиленадипинатов [12].

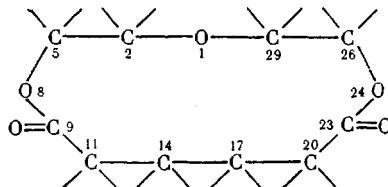
Полученные данные свидетельствуют о том, что поведение молекул этого сложного полизифира сходно с поведением гауссовых клубков.

По зависимости константы циклообразования от температуры определена теплота образования циклического мономера в соответствии с уравнением

$$\ln K_n = \frac{\Delta S_n^\circ}{R} - \frac{\Delta H_n^\circ}{RT},$$

где ΔS_n° — изменение энтропии системы; ΔH_n° — теплота реакции n -мерного циклического соединения [13].

Равновесное количество циклических соединений определяли в искусственных смесях бифункциональных фракций ПДЭА, доведенных до равновесия при различных температурах. Построение зависимости $\ln K_n$ от $1/T$ позволяет определить теплоту реакции образования циклического мономера (рис. 3), которая оказалась равной $-2,3$ ккал/моль. Квантовохимические расчеты теплот образование циклического мономера проводились методом ССП МО ЛКАО в полуэмпирическом приближении MINDO/2 [14, 15] с учетом всех валентных электронов и использованием слейтеровских орбиталей: $1s$ — для атомов водорода, $2s$ и $2p$ — для атомов углерода и кислорода. Фиксировали длины связей и валентные углы, а торсионные углы подбирали так, чтобы расстояние между концевыми атомами O_1 и C_{29} составляло равновесную длину связи $C—O$. С целью облегчения расчетов все атомы располагали в плоскости, кроме C_{29} . Подбор достигался выбором комбинации заслоненных или заторможенных конфигураций по цепи и вращением C_{29} относительно связи $O_{24}—C_{26}$.



Таким образом, была построена модель циклического соединения со стандартными углами и длинами связей, соответствующая минимуму теплоты образования, которая оказалась равной -2 ккал/моль и удивительно хорошо совпала с экспериментальной величиной.

Проведенное исследование показало, что образование циклических соединений в сложных полизифирах адипиновой кислоты подчиняется теоретическим закономерностям, основанным на предположении о том, что конформация молекул в условиях синтеза соответствует гауссову клубку. Исследование процесса циклообразования позволяет получить представление о гибкости цепи и конформации молекул олигомера.

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

Поступила в редакцию
28 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc., 51, 2548, 1929.
2. U. W. Suter, M. Mutter, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 98, 5740, 1976.
3. H. Jacobson, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600, 1950.
4. D. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2294, 1946.
5. M. S. Beevers, I. H. Semlyen, Polymer, 13, 385, 1972.
6. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966, стр. 83, 333.
7. V. Desreux, Rec. trav. chim., 1949, 789.

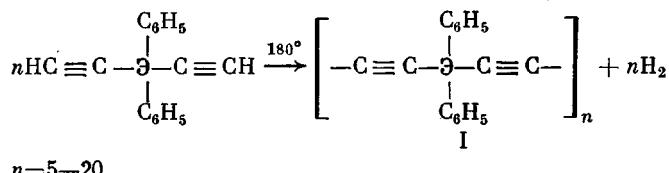
8. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Т. С. Дмитриева, И. Б. Цветковский, Ж. аналит. химии, 30, 1235, 1975.
9. Д. Рашиан, В кн. Методы исследования полимеров, под ред. Г. М. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 354.
10. И. П. Тютюнджаев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Е. Г. Эренбург, Высокомолек. соед., А17, 104, 1975.
11. И. Геци, Высокомолек. соед., 7, 642, 1965.
12. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Л. А. Осинина, Высокомолек. соед., Б10, 277, 1968.
13. Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин, Курс физической химии, т. 1, «Химия», 1970, стр. 580.
14. N. Bodor, M. G. Dewar, A. Hardet, E. Heselbach, J. Amer. Chem. Soc., 92, 3854, 1970.
15. N. C. Baird, M. G. Dewar, J. Chem. Phys., 50, 1262, 1969.

УДК 541.64 : 547.245

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИИНОВ

Васнева Н. А., Казанкова Т. А., Юркевич О. И.

Кремний- и германийорганические олигомеры с сопряженными углерод-углеродными связями в цепи получают термической дегидрополиконденсацией диэтинильных соединений по схеме работы [1]

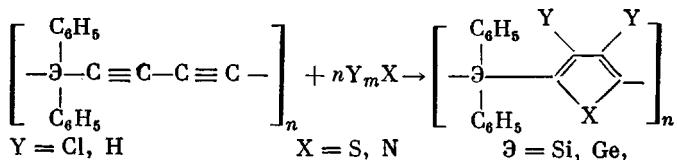


$n=5-20$

Можно было ожидать, что хорошая растворимость таких полиинов и наличие диацетиленовых группировок в цепи обеспечат возможность проведения ряда реакций и тем самым модифицировать свойства олигомеров.

В настоящей работе исследовано взаимодействие элементоорганических полиинов типа I с нуклеофильными и электрофильными реагентами, катализитическое гидрирование, а также изучено их отношение к гидролитическим агентам.

При взаимодействии соединения I с нуклеофильными агентами, такими, как двуххлористая сера, сероводород, анилин и диазометан, были получены гетероциклические кремний- и германийорганические олигомеры



которые обладают повышенной теплостойкостью, сохраняя достаточно высокую термостойкость ($300-350^\circ$), (рис. 1) [2].

С двуххлористой серой, сероводородом и анилином процесс полигетероциклизации протекает по обеим ацетиленовым группировкам, о чем свидетельствуют данные элементного анализа, ИК-спектроскопии и измерение молекулярных масс. В ИК-спектрах полученных продуктов отсутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ в области 2040 cm^{-1} . Если в качестве гетероциклизующего агента использовали диазометан, то реакция идет только по одной тройной связи, что подтверждается данными элементного анализа. На ИК-спектрах в этом