

УДК 541(64+24) : 547(233+551)

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ТИПУ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ
ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

*Кущ П. П., Кузаев А. И., Комаров Б. А.,
Розенберг Б. А.*

Проведено исследование олигомеров фенилглицидилового эфира, образующихся при полимеризации мономера под действием диметилбензиламина как в присутствии добавок спиртов, так и без них методами колоночной адсорбционной и гель-проникающей хроматографий. Установлено, что олигомеры имеют тримодальное распределение по концевым гидроксильным группам и содержат в своем составе безгидроксильные молекулы, молекулы с одной концевой OH-группой и с двумя. Показано, что ММР олигомеров практически не зависит от условий полимеризации и находится в диапазоне 1,01–1,10. Обсужден механизм полимеризации.

При инициировании полимеризации фенилглицидилового эфира (ФГЭ) третичными аминами образуются олигомеры, молекулярная масса которых практически не зависит от соотношения исходных реагентов, температуры реакции и наличия в системе слабокислых спиртов [1–4]. Образующиеся при этом олигомеры имеют концевые гидроксильные группы, часть олигомерных молекул содержит азот [1, 5].

Важную информацию о механизме этой реакции могут дать отсутствующие до настоящего времени сведения о распределении по типу функциональности и ММР продуктов полимеризации ФГЭ под действием третичных аминов.

Нами проведено исследование свойств олигомеров, образующихся при инициировании полимеризации ФГЭ диметилбензиламином (ДМБА), методами колоночной адсорбционной хроматографии [6–8] и ГПХ [8, 9].

Реагенты очищали по общизвестным методикам [10]. Очистка ФГЭ и ДМБА описана в работе [11]. Чистоту продуктов проверяли ИК-спектроскопическим и хроматографическим методами. Полимеризацию ФГЭ проводили в запаянных стеклянных ампулах, реакционную смесь готовили в токе сухого аргона.

Полимеры выделяли вакуумной отгонкой летучих компонентов (непрореагировавший ФГЭ, ДМБА, добавки спиртов, растворитель), содержание которых контролировали методом газожидкостной хроматографии на приборе «Цвет-1». Режим работы хроматографа: детектирование катарометром, поток носителя-гелия 2,25 л/час, температура колонки 220, испарителя – 260°; колонка (медная трубка с внутренним диаметром 1,8 мм, длиной 2 м) заполнена целиком 545 mesh 60 с 20 вес. % апизона Н.

Колончатую адсорбционную хроматографию проводили на колонке с силикагелем марки АСК при 20° с использованием в качестве элюента метилэтилкетона (МЭК) и смеси его с гептаном переменного состава. Детектирование осуществляли интерферометрическим и весовым методами, как описано ранее [6].

Содержание OH-групп в олигомерах определяли ИК-спектроскопическим методом на спектрофотометре UR-20 по методике [12].

ГПХ-исследования проводили на гель-хроматографе фирмы «Уотерс» (модель 200) с тремя последовательно включенными колонками со стирогелем (размер

пор 200, 500 и $3 \cdot 10^3$ Å). Элюэнт – ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, температура 25°.

Гель-хроматограммы анализировали с помощью калибровочной зависимости логарифма молекулярной массы от объема удерживания (рис. 1), построенной по данным гель-хроматограммы «хвостовой» фракции при адсорбционном хроматографировании олигомера ФГЭ с использованием в качестве элюэнта МЭК по описанному выше методу колончатой адсорбционной хроматографии, когда наблюдается разрешение относительно j -меров [8] (рис. 2).

Погрешность, вносимую приборным уширением гель-хроматограмм, учитывали при расчете ММР олигомеров ФГЭ по методике [13].

Поправку, учитывающую влияние изменения коэффициента преломления n_D j -меров полифенилглицидилового эфира на значения средневесовой (\bar{M}_w) и среднечисленной (\bar{M}_n) молекулярных масс, определяли следующим образом. По справочным таблицам [14] рассчитывали значения удельной рефракции r_{ud} , пропорциональной величины n_D для олигомеров с разной степенью полимеризации. С помощью полученной зависимости (рис. 3) находили поправочные коэффициенты K_j для каждого j -мера по формуле

$$K_j = r_j / r_m, \quad (1)$$

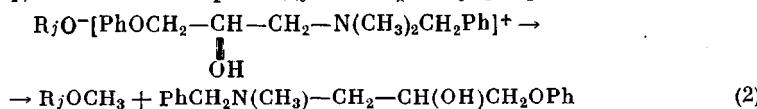
где r_j и r_m – удельная рефракция соответственно макромолекулы с числом звеньем j и раскрытым формой молекулы мономера, в качестве которой выбран фенооксиаллиловый спирт.

Истинные значения содержания j -мера в смеси определяли как произведение поправочного коэффициента на величину весовой доли данного j -мера, найденной из анализа гель-хроматограммы.

Использование широко применяемого в методе колончатой адсорбционной хроматографии метилэтилкетона в качестве элюэнта не позволило провести эффективное разделение по типу функциональности олигомеров. Поэтому с целью улучшения процесса разделения в качестве элюэнта была выбрана смесь МЭК – гептан переменного состава. В начале элюирования использовали смесь, соответствующую примерно θ -точке для данного олигомера (МЭК : гептан = 1 : 3), а затем состав элюэнта ступенчато обогащали МЭК. Такой прием привел к разделению олигомера на три фракции (I – 4,5 вес. %, II – 85,4 вес. % и III – 10,1 вес. %) (рис. 4).

Существенно, что значения \bar{M}_w , \bar{M}_n и ММР исходного олигомера ФГЭ и характерных проб каждой фракции практически неизменны (табл. 1). Это свидетельствует о том, что наблюдаемое фракционирование на три отдельных фракций происходит именно по типу функциональности, а не по молекулярным массам, хотя внутри каждой фракции заметно и деление по молекулярным массам. ИК-спектроскопические исследования подтвердили, что олигомеры ФГЭ разделяются по типу функциональности относительно гидроксильных групп. Оказалось, что величины среднечисленных функциональностей f_n соответствуют бесфункциональной фракции I, элюируемой в первую очередь, затем соответственно – монофункциональной II и бифункциональной III (табл. 2). Дробные величины средних значений f_n обусловлены частичным перекрыванием соседних фракций с различной функциональностью.

Появление трех фракций в олигомерах, образующихся при полимеризации ФГЭ под действие ДМБА в отсутствие специальных добавок протонодонорных соединений, может быть объяснено следующим образом. Известно, что алкоголяты тетраалкиламмония и триалкиламмония, являющиеся активными растущими центрами для рассматриваемого случая, вследствие своей малой стабильности подвергаются различным превращениям [11, 14, 15], в том числе и распаду по Гофману [16]



Наличие реакции (2) приводит к образованию безгидроксилсодержащей фракции в полимере, что и было обнаружено методом колончатой адсорбционной хроматографии. Образовавшийся аминоспирт может участвовать в зарождении новой растущей цепи и обуславливать появление азота в составе полимера. Если в системе вклад других реакций, приводящих

к появлению бесфункциональной фракции, несуществен, что, по-видимому, имеет место для данного случая, то в образующемся продукте полимеризации ФГЭ может быть равное количество молекул олигомера, не содержащих гидроксильных групп, и молекул, содержащих в цепи атом азота. Расчет по содержанию фракции I показывает, что в олигомере может быть $\sim 9 \cdot 10^{-5}$ моль/г азота.

Фактически содержание азотсодержащей полимерной фракции будет меньше этой величины из-за наличия конкурирующей реакции передачи цепи на спиртовые группы, образующиеся по реакции изомеризации в количестве более чем на порядок превосходящем концентрацию амино-

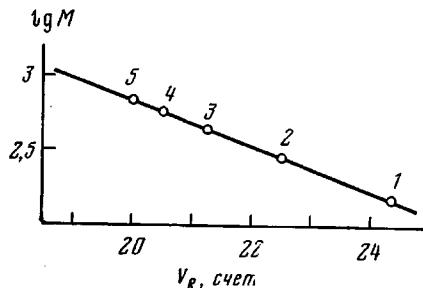


Рис. 1

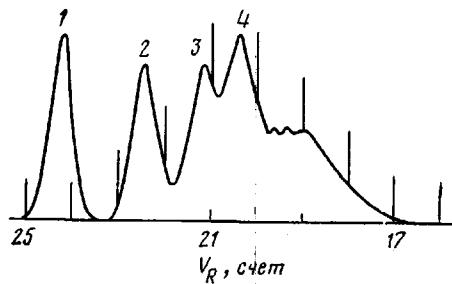


Рис. 2

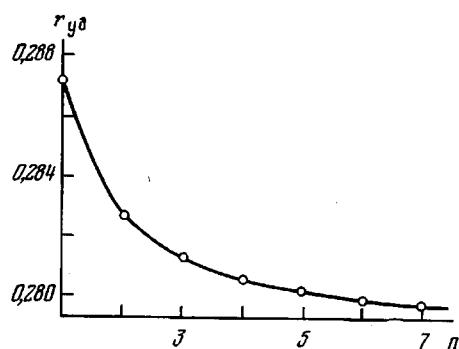


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость логарифма молекулярной массы от объема удерживания для олигомеров ФГЭ. Номера точек соответствуют степени полимеризации

Рис. 2. Гель-хроматограмма «хвостовой» фракции при адсорбционном хроматографировании олигомера ФГЭ с использованием в качестве элюента МЭК. Пояснения в тексте

Рис. 3. Зависимость удельной рефракции олигомеров ФГЭ от степени полимеризации

спирта, содержание которого рассчитано по фракции I. Действительно, ЯМР-спектроскопические исследования олигомеров ФГЭ, полученного в аналогичных условиях и тщательно очищенного от следов ДМБА, показали, что сигналы остатка ДМБА в спектрах олигомеров отсутствуют [15]. Исходя из чувствительности ЯМР-спектрометра, можно предположить, что содержание азота в олигомере не превышает $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Таким образом, реакция (2) не является определяющей в стадии обрыва активного растущего центра.

Ранее было установлено, что полимеризация ФГЭ под действием ДМБА отсутствует в условиях полного удаления протонодонорных соединений из системы, а экспериментально наблюдаемая полимеризация в этом случае обусловлена наличием остаточной влаги [11]. Участие воды в реакциях инициирования и передачи цепи должно приводить к образованию макромолекул с двумя концевыми гидроксильными группами. Результаты исследования распределения по типу функциональности олигомеров ФГЭ находятся в полном согласии с этими представлениями. Концентрация остаточной влаги в системе, найденная по содержанию в полимере бигидроксильной фракции (рис. 4, фракция III), равна $6.2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, что удовлетворительно соответствует содержанию влаги, рассчитанной кинетическим методом в работе [11] ($[H_2O] = 5.7 \cdot 10^{-2}$ моль/г).

Макромолекулы с одной OH-группой на конце цепи, составляющие основную фракцию в олигомере ФГЭ, образуются в результате обрыва растущей цепи на противоионе в результате β -эlimинирования активного растущего центра — алкоголята тетраалкиламмония [2, 3, 15], определяющего в основном как кинетические особенности процесса, так и свойства образующихся продуктов.

Результаты расчета ММР олигомеров ФГЭ, образующихся при полимеризации мономера под действием ДМБА, сведены в табл. 3 и 4. Из таблиц видно, что ММР олигомеров практически не зависит от глубины превраще-

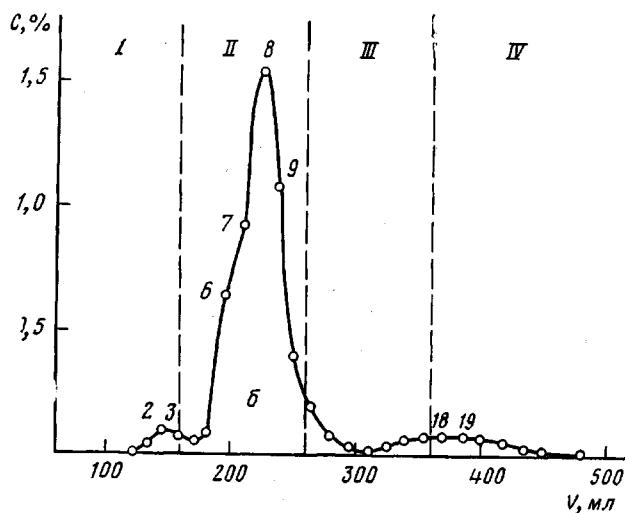


Рис. 4. Адсорбционная хроматограмма олигомера ФГЭ, полученного полимеризацией ФГЭ (2,39 моль/л) под действием ДМБА (4,5 моль/л) при 70°

Цифрами обозначена очередность отбора проб. Области, выделенные пунктирными линиями, соответствуют объемному соотношению гептан : МЭК = 3 : 1 (I), 2 : 1 (II), 1 : 1 (III), 0 : 1 (IV)

ния мономера, концентрации реагентов, наличия добавок спиртов и температуры полимеризации. Так как для случая анионной полимеризации эпоксидных соединений под действием третичных аминов характерно наличие в системе процессов передачи цепи и обрыва цепи на противоионе, следовало ожидать, что получаемые олигомеры будут иметь большую полидисперсность. В действительности же образуются олигомеры с весьма узким ММР, что может быть объяснено увеличением вероятности ограничения роста цепи с увеличением ее длины [17]. Рост этой величины возможен при условии существенного увеличения скорости обрыва активных растущих центров и при относительно слабом увеличении или уменьшении скорости роста цепи по мере увеличения длины цепи.

Как вытекает из исследований, проведенных нами ранее [11, 14, 15], а также в данной работе, основной из возможных реакций обрыва активного растущего центра может быть разложение алкоголята тетраалкиламмония путем β -элиминирования, являющегося частным случаем широко известных в органической химии реакций отщепления с образованием олефинов [18, 19]. Известно, что скорость различных реакций отщепления с участием аналогичных по природе алкооксианионов может увеличиваться в 10²—10³ раз с ростом длины цепи от 1 до 7—8 [20—22].

В исследуемом нами случае превращение активных растущих центров может протекать по двум путям: реакция (2) и β -элиминирование.

Отметим, что изменение активности алкооксианионов с увеличением длины цепи, по-видимому, происходит одинаково для этих реакций, так

Таблица 1

Молекулярные характеристики проб из фракций олигомера ФГЭ

Фракция, №	Проба, №	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n
Исходный	0	590	580	1,02
	2	460	455	1,01
	3	500	485	1,03
II	6	440	430	1,02
	7	465	460	1,01
	8	540	535	1,01
	9	635	625	1,02
III	18	675	620	1,06
	19	600	575	1,05

Таблица 2

Среднечисленная функциональность характерных проб каждой фракции олигомера ФГЭ

Фракция, №	Проба, №	\bar{M}_n (ГПХ)	\bar{M}_α (ОН)	$\bar{f}_n = \bar{M}_n / M_\alpha$
I	2	455	—	0
	3	485	—	0
II	6	430	500	0,86
	7	460	460	1,00
	8	535	480	1,11
	9	625	580	1,08
III	18	620	320	1,95
	19	575	350	1,70

как все фракции олигомеров ФГЭ имеют практически одинаковые значения \bar{M}_w , \bar{M}_n и ММР (табл. 1 и 2).

Подобное изменение реакционной способности растущих алкооксанионов с увеличением длины цепи в различных реакциях обрыва будет обуславливать специфические особенности как процесса превращения мономера, так и молекулярных характеристик образующихся продуктов при полимеризации ФГЭ под действием третичных аминов. Существенно отметить, что если использовать в качестве противоиона катион щелочного металла, когда нет обрыва на противоионе, то наблюдается характерная для случаев отсутствия обрыва обратно пропорциональная зависимость между величинами молекулярных масс полимера и концентрацией катализатора с учетом количества примесей протонодонорной природы в исходной системе [3, 14]. Это прямо свидетельствует о том, что при полимеризации ФГЭ под действием системы третичный амин — тетраалкиламмониевый противоион играет определяющую роль в ограничении роста цепи, в том числе при значительных добавках спирта.

В стадии роста цепи подобное увеличение реакционной способности алкооксаниона с ростом длины цепи, по-видимому, не наблюдается.

При исследовании взаимодействия ФГЭ с третичными аминами в спиртовых средах обнаружено [3], что константа скорости реакции ФГЭ с алкооксанионом при переходе от $n\text{-BuO}^-$ и $втор\text{-BuO}^-$ к алкоголям 1-фенил-3-алкиловых эфиров глицерина уменьшается в 6—7 раз, т. е. есть предпосылки, что с увеличением длины цепи полимерного алкооксаниона может происходить понижение скорости роста цепи. Это может быть объяснено увеличением степени ассоциации активного растущего центра вследствие роста основности алкооксанионов [23, 24].

Таблица 3

ММР олигомеров ФГЭ в зависимости от степени конверсии α мономера
([ФГЭ]₀=5,22; [ДМБА]₀=1,3; [изопропиловый спирт]₀=1,3 моль/л)

α	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n	α	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n
0,10	570	545	1,05	0,76	820	785	1,04
0,36	760	730	1,04	0,98	830	780	1,06
0,58	825	785	1,05	1,00	800	750	1,07

Таблица 4

Зависимость ММР олигомеров от условий полимеризации ФГЭ под действием ДМБА

T°	[ФГЭ] ₀	[ДМБА] ₀	[РОН] ₀	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n
	моль/л	моль/л	моль/л			
25	5,22	1,3	1,3 *	705	650	1,08
50	5,22	1,3	1,3 *	680	625	1,09
70	5,22	1,3	1,3 *	655	595	1,10
70	4,65	0,93	0,09 **	640	625	1,02
70	7,0	0,23	0,22 **	735	700	1,05
70	6,82	0,55	0	740	725	1,02
70	5,57	0,11	0	690	685	1,01
70	2,39	4,5	0	590	580	1,02

* Изопропиловый; ** амиловый спирт.

Таким образом, узкое ММР олигомеров ФГЭ, образующихся при инициировании полимеризации третичными аминами, объясняется, по-видимому, увеличением вероятности гибели цепи с ростом ее длины.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. E. S. Narracott, Brit. Plast., 26, 120, 1953.
2. Y. Tanaka, H. Kariuchi, J. Polymer Sci., 4, A-1, 109, 1966.
3. А. Б. Штейнпресс, Кандидатская диссертация, Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1969.
4. М. Ф. Сорокин, А. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, Высокомолек. соед., A14, 309, 1972.
5. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.
6. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., A12, 1033, 1970.
7. С. Г. Энгелес, В. В. Евреинов, А. И. Кузнецов, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.
8. Сб. Гель-проникающая хроматография, Черноголовка, 1974.
9. Г. Детерман, Гель-хроматография, «Мир», 1970.
10. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
11. П. П. Кущ, Б. А. Комаров, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A21, 1697, 1979.
12. Н. В. Чуканов, И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., A8, 1973, 1976.
13. А. И. Кузнецов, С. Д. Колесникова, А. А. Брикинштейн, Высокомолек. соед., A17, 1327, 1975.
14. Б. А. Комаров, П. П. Кущ, Б. А. Розенберг, Труды I Всесоюзной школы-семинара по синтезу, модификации и свойствам эпоксидных полимеров, Казань, 1978.
15. П. П. Кущ, Г. В. Логодзинская, Б. А. Комаров, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., B21, 708, 1979.
16. И. Губен, Методы органической химии, Госхимиздат, т. 4, кн. 2, 1949.
17. Энциклопедия полимеров, т. 2, 1974, стр. 279.
18. Э. Илия, Пространственные эффекты в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 65, 314.

19. К. К. Ингольд, Механизмы реакций и строение органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 342.
 20. J. Ugelstad, Acta chem. scand., 17, 208, 1455, 1963.
 21. J. Ugelstad, A. Berge, H. Liston, Acta chem. scand., 19, 208, 1965.
 22. L. Tomassen, T. Ellingsen, J. Ugelstad, Acta chem. scand., 25, 3024, 1971.
 23. Д. Д. Новиков, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1970.
 24. Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., Б17, 57, 1975.
-

MOLECULAR MASS DISTRIBUTION AND A DISTRIBUTION WITH
RESPECT TO FUNCTIONALITY TYPES OF POLYMERIZATION
PRODUCTS OF PHENYLGLYCIDILIC ESTER UNDER TERTIARY
AMINES ACTION

*Kushch P. P., Kuzaev A. I., Komarov B. A.,
Rozenberg B. A.*

Summary

The study of phenylglycidilic ester oligomers which are formed from a monomer as a result of polymerization in the presence of dimethylbenzylamine as in the presence of alcohols additives as well without theirs, has been carried on using the methods of column adsorptive and gel permeation chromatographies. It was established that the oligomers have a three-modal distributions with respect to terminal hydroxyls and contain hydroxylless molecules as well as the molecules with one and two terminal OH-groups. It was shown that the MMD of the oligomers does not practically depend on the polymerization conditions and is within the range 1.01–1.10. The mechanism of the polymerization was discussed.
