

УДК 541(64+24)

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ  
В ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТАХ НА ПРИМЕРЕ  
ОЛИГО(ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТ)ДИМЕТАКРИЛАТОВ**

*Любимова Г. В., Трофимова Г. М., Новиков Д. Д.,  
Гусев М. Н.*

ММР и распределение по типам функциональности олигодиэтиленгликольадипинатов с концевыми гидроксильными и метакрильными группами исследованы методами адсорбционной хроматографии, экстракции в колонках и ГПХ. Во всех изученных продуктах обнаружено присутствие циклических эфиров, состоящих на 65–75 вес.% из димеров. ММР линейной части олигомеров обоего типа соответствует наиболее вероятному. Для анализа олигоэфиракрилатов предложено методом ГПХ определять содержание циклов и далее рассчитывать состав линейной части с помощью модифицированных уравнений Флори.

Олигоэфиракрилаты (ОЭА), получаемые взаимодействием диола, дикарбоновой и акриловой или метакриловой (МАК) кислот, представляют собой набор линейных молекул различной длины, которые благодаря неполной конверсии могут содержать кроме целевых акрильных также гидроксильные и карбоксильные концевые группы. При проведении реакции в растворе можно также ожидать образования заметных количеств циклических продуктов.

Знание состава ОЭА крайне важно, поскольку от него в значительной мере зависят как условия обработки реакционной смеси после синтеза ОЭА, так и свойства отверженных полимеров. Проведенный ранее анализ ОЭА методами адсорбционной хроматографии позволил выделить первые члены гомологического ряда [1, 2] и в некоторых случаях обнаружить присутствие циклических продуктов [1]. Однако полностью определить состав ОЭА указанными методами не удалось.

В принципе, состав ОЭА может быть рассчитан (правда без учета циклообразования) с помощью уравнений, предложенных Кейсом [3]. Эти уравнения описывают состав как сочетание наиболее вероятных распределений по степеням полимеризации и по концевым группам, т. е. применимы при соблюдении принципа неменяющейся реакционноспособности функциональных групп.

Результаты проведенного нами ранее исследования закономерностей образования ОЭА при взаимодействии диэтиленгликоля (ДЭГ), адициновой кислоты (АДК) и МАК [4] позволяют предположить, что в случае стехиометрического количества или небольших избытков МАК и конверсий, близких к 100%, функции распределения ОЭА по степеням полимеризации будут аналогичны соответствующим функциям для олигодиэтиленгликольадипинатов с концевыми гидроксильными группами (ОДЭГА), т. е. при одинаковом мольном соотношении ДЭГ и АДК мольные доли молекул со степенью полимеризации  $x$  в случае ОДЭГА и  $x+2$  в случае ОЭА также будут одинаковыми.

Хотя ОДЭГА относятся к числу олигоэфиров, исследованию полидисперсности которых посвящено наибольшее количество работ, до сих пор

Таблица 1

Теоретические молекулярно-массовые характеристики различных олигоэфиров при  $p = 1$

Мономеры			Мольное соотношение А:В:С	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Метод расчета *
А	В	С					
Этилен-гликоль	Додекандикарбоновая кислота	—	2:1	318	733	2,298	I
		—	1:2	486	756	1,556	I
	ДЭГ	АДК	2:1	322	612	1,899	I
		—	4:3	754	1490	1,977	II
		—	6:5	1186	2360	1,990	II
ОДЭГА после удаления непропеагировавшего ДЭГ							
ДЭГ	АДК	—	2:1	538	711	1,322	—
		—	4:3	970	1540	1,587	—
		—	6:5	1402	2394	1,708	—
ДЭГ	АДК	C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> COOH	2:1:2	798	914	1,158 1,181	I II
ДЭГ	АДК	МАК	2:1:2	458	662	1,445 1,436	I II
			4:3:2	886	1528	1,725	II
			6:5:2	1318	2338	1,774	II

\* I —  $\bar{M}_n = \sum M_x N_x$ , где  $M_x$  — ММ  $x$ -мера,  $N_x$  — мольная доля  $x$ -мера, определяемая по формуле

$$N_x = r^{\frac{x-1}{2}} (1-r); \bar{M}_w = \sum M_x \frac{M_x N_x}{\bar{M}_n} \quad (\text{для ОЭА вместо } x \text{ берут } x-2); \text{ II — комбинация уравнений Кейса и (1).}$$

не существует единого мнения о характере их ММР. Так, в работе [5] методом ГПХ было показано, что ММР ОДЭГА с  $M=300-1000$  соответствует наиболее вероятному. В противоположность этому, согласно данным работ [6-9], в которых в основном был использован метод экстракции в колонке, ММР ОДЭГА с молекулярными массами в интервале от нескольких сот до 2000 оказывается значительно уже наиболее вероятного. Авторы объясняют этот факт уменьшением реакционноспособности концевых функциональных групп олигоэфиров с увеличением его длины.

В настоящей работе сделана попытка выяснить причины указанных выше расхождений и оценить возможность проведения полного анализа состава ОЭА сочетанием экспериментальных и расчетных методов.

ОДЭГА и ОЭА получали в растворе по методике, описанной в работе [4]. Их фракционирование по функциональности проводили согласно методике [10], фракционирование ОДЭГА по молекулярным массам — согласно [11], ОЭА — на колонках, заполненных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с активностью по Брокману II, пропитанной 10 вес.% смеси (по объему) 0,61 гептана, 0,33 ацетона и 0,06 метанола, которая далее служила элюентом. Заполнение колонок осуществляли сухим способом.

ГПХ — прибор «Waters G-200»; колонки 60, 100, 250 и 500 Å; растворитель ТГФ; скорость подачи  $1,7 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/с. Для калибровки прибора от продуктов реакции ДЭГ и АДК, взятых в мольном соотношении 4-10:1, отгоняли в вакууме свободный ДЭГ, часть из них метакрилировали избытком МАК, после чего указанными выше препаративными методами выделяли индивидуальные гомологи ОДЭГА и ОЭА. Расчет частично разрешенных перекрывающихся пиков на хроматограммах вели методом [12], расчет неразрешенной части хроматограмм — согласно методике [5].

**Специфика ММР низших олигоэфиров.** Обычно экспериментальное исследование полидисперсности олигоэфиров сводится к нахождению по результатам фракционирования соотношения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ . Поэтому прежде чем перейти к обсуждению полученных результатов, следует уточнить — какое, собственно, значение этого параметра следует считать соответствующим наиболее вероятному ММР для данного олиго-

Таблица 2

**Экспериментально найденные молекулярно-массовые характеристики исследованных олигоэфиров**

Олигоэфир	$\bar{M}^* n$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
		по данным ГПХ без учета циклического димера		
ОДЭГА-1	316	320	600	1,88
ОДЭГА-3	720	740	1440	1,95
ОДЭГА-5	1070	1170	2320	1,98
ОЭА-1	430	440	620	1,42
ОЭА-3	840	870	1480	1,70
ОЭА-5	1190	1295	2260	1,75

\*  $\bar{M}_n$  исходных образцов определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации.

эфира. Поскольку представляющие практический интерес ОЭА имеют среднюю степень полимеризации  $x_n$  блока между акрильными группами в основном равную 3 (реже 5), то упор будет сделан на соответствующих характеристиках именно низших олигоэфиров.

Можно показать, что в случае системы из двух бифункциональных реагентов, один из которых взят в избытке, известное уравнение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1 + pr^{0.5}$  [13] ( $p$  – степень завершенности реакции,  $r$  – стехиометрический разбаланс между реагентами) не является достаточно точной мерой полидисперсности низших олигоэфиров, поскольку не учитывает различия в ММ обоих реагентов. В качестве примера в табл. 1 приведены рассчитанные значения  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$  олигоэфиров на основе этиленгликоля и додекандикарбоновой кислоты для наиболее интересующего нас случая  $r=0.5$  ( $p=1$ ). Из табл. 1 видно, что их отношение может принимать значения 1,5 или 2,3 в зависимости от того, какой из мономеров взят в избытке. По мере увеличения  $r$  значение этого параметра в обоих случаях будет асимптотически приближаться к двум. В случае же олигоэфиров на основе глутаровой кислоты и избытка этиленгликоля величина  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  будет равна ~2 при любых значениях  $r$  в интервале 0,5–1.

Присутствие концевых групп должно увеличивать весовую долю компонентов смеси с низшими степенями полимеризации и, следовательно, приводить к сужению ММР, причем тем в большей степени, чем больше их ММ (табл. 1).

Таким образом, в каждом конкретном случае анализу экспериментальных данных должен предшествовать теоретический расчет молекулярно-массовых характеристик исследуемого олигоэфира. Расчет может быть проведен с достаточной точностью путем вычисления сначала величины  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  олигоэфира без учета концевых групп с использованием уравнения Кейса для системы из двух бифункциональных мономеров [3] и далее расчета ширины ММР для олигоэфиров, содержащих концевые группы  $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$  ( $\kappa$ ) по уравнению [14]

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}(\kappa) = \frac{\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} + \frac{2\alpha}{\bar{x}_n} + \left(\frac{\alpha}{\bar{x}_n}\right)^2}{1 + \frac{2\alpha}{\bar{x}_n} + \left(\frac{\alpha}{\bar{x}_n}\right)^2}, \quad (1)$$

где  $\alpha = \frac{\bar{M}_\kappa}{M_0}$ ;  $M_0 = \frac{\bar{M}_n - \bar{M}_\kappa}{\bar{x}_n}$ ,  $\bar{M}_\kappa$  – средняя ММ концевых групп на молекулу.

В тех случаях, когда использованные методы анализа позволяют с достаточной точностью оценить содержание первых нескольких членов гомологического ряда низших олигоэфиров (в частности, метод ГПХ), определение характера ММР упрощается и сводится к сравнению экспериментально найденных величин с рассчитанными, исходя из конкретной функции распределения.

**Олигоэфиры с концевыми гидроксильными группами.** Нами были исследованы образцы ОДЭГА, полученных при мольном соотношении АДК : ДЭГ = 1 : 2, 3 : 4 и 5 : 6 (ОДЭГА-1, 3 и 5 соответственно). Конверсия карбоксильных групп составляла 98,5–99%, так что образцы должны

были содержать некоторое количество «дефектных» линейных молекул. Однако фракционирование по функциональности позволило выделить лишь «дефектные» циклические продукты в количестве 4–5 вес.%. Это больше, чем в работах [7, 8], что можно объяснить проведением в нашем случае реакции в растворе. Анализ циклических продуктов методом ГПХ показал, что они на 65–75 вес.% состоят из циклического димера, что, в принципе, согласуется с данными работ [7, 8] и с теоретическими расчетами Джэксона и Штокмайера.

На рис. 1, а приведены хроматограммы этих же образцов ОДЭГА. Следует обратить внимание на тот факт, что метод ГПХ позволяет определить содержание циклического димера и, следовательно, примерно оценить суммарное содержание циклических продуктов в ОДЭГА. Расчет  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$  из хроматограмм проводили без учета циклического димера. Результаты приведены в табл. 2. Из сравнения экспериментальных данных с соответствующими теоретическими величинами (табл. 1) следует, что ММР линейной части ОДЭГА является наиболее вероятным. Это подтверждают выводы работы [5].

На рис. 1, б приведена хроматограмма ОДЭГА с  $\bar{M}_n=130$ , полученного при мольном соотношении ДЭГ : АДК = 10 : 1. Хроматограмма содержит практически только три пика, причем полностью разрешенных, что позволяет с высокой точностью оценить содержание каждого из гомологов в смеси. Результаты приведены на рис. 2, б в сравнении с соответствующими величинами, рассчитанными для случая наиболее вероятного ММР. Аналогичное сравнение для ОДЭГА-1 приведено на рис. 2, а и также достаточно убедительно свидетельствует в пользу сделанного выше вывода.

При оценке полидисперсности ОДЭГА методом экстракции в хроматографической колонке найденные значения  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  были значительно меньшими по сравнению с данными ГПХ. Исследование этого метода, основанного на постепенном увеличении доли растворителя в его смеси с осадителем для экстракции все более высокомолекулярных фракций, показало, что ДЭГ не подчиняется этой зависимости. При исследовании же данным методом образцов ОДЭГА, от которых предварительно был отогнан свободный ДЭГ, были получены результаты, близкие к результатам работ [7, 8]. Условия получения ОДЭГА, использованные в указанных работах (температура до 200°, вакуум), могут приводить к частичной или полной потере ДЭГ, что вызывает резкое увеличение  $\bar{M}_n$  и в гораздо меньшей степени  $\bar{M}_w$ . Приведенные в табл. 1 величины  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , рассчитанные для ОДЭГА, освобожденных от непрореагировавшего ДЭГ, близки к экспериментально найденным.

**Олигоэфирыакраты.** Были исследованы образцы ОЭА, полученных при мольном соотношении ДЭГ : АДК : МАК = 2 : 1 : 2,2, 4 : 3 : 2,2 и 6 : 5 : 2,2 (ОЭА-1, 3 и 5 соответственно). Конверсия МАК в расчете на стехиометрическое количество составляла ~99%. На рис. 1, в приведена хроматограмма наиболее интересного для нас ОЭА-1. Можно видеть, что в случае ОЭА циклический димер проявляется в виде полностью разрешенного пика. Это позволило примерно оценить суммарное содержание циклических продуктов (~5 вес.%) и не прибегать к фракционированию по функциональности. Определенные из хроматограмм основные параметры ММР всех исследованных ОЭА (табл. 2), а также сравнение найденного экспериментально и рассчитанного содержания первых нескольких гомологов в ОЭА-1 (рис. 2, в) позволяют утверждать, что и в случае ОЭА ММР линейных продуктов является наиболее вероятным.

В настоящей работе при исследовании как ОДЭГА, так и ОЭА не делалось попыток сравнить найденное содержание циклических продуктов с рассчитанным по методу Джэксона – Штокмайера. Следует упомянуть, что для случая полиэфиров этот метод пока не получил достаточного экспериментального подтверждения [7, 15]. Как и следовало ожидать, содержание циклов в исследованных продуктах недостаточно для

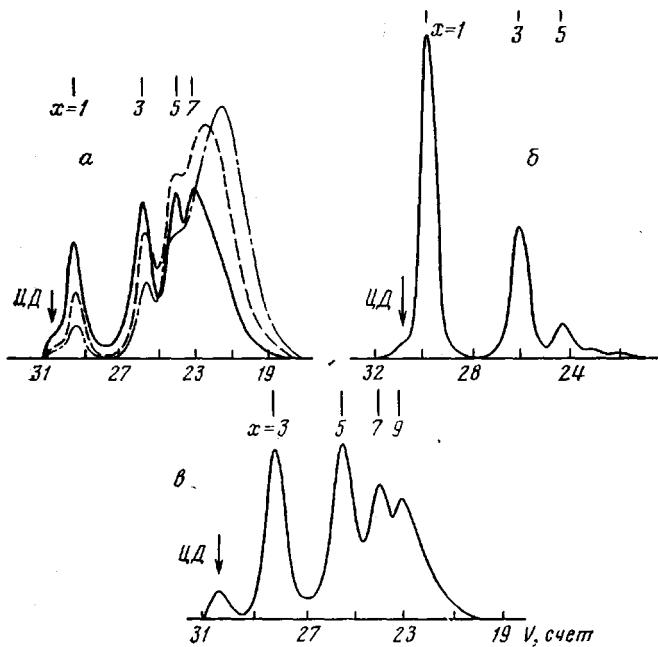


Рис. 1. Гель-хроматограммы: а — ОДЭГА-1, ОДЭГА-3 и ОДЭГА-5; б — ОДЭГА с  $M_n = 130$ ; в — ОЭА-1 (ЦД — циклический димер)

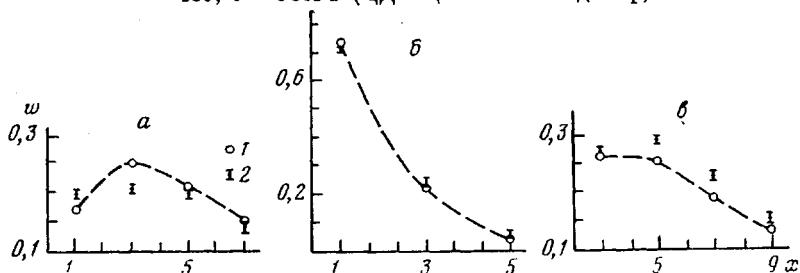


Рис. 2. Сравнение теоретического (1) и найденного экспериментально (2) содержания отдельных гомологов в ОДЭГА-1 (а), в ОДЭГА с  $M_n = 130$  (б) и в ОЭА-1 (в). Теоретические точки для большей наглядности соединены линиями;  $w$  — весовая доля гомологов в олигоэфире

того, чтобы существенно влиять на ММР линейных олигоэфиров. Величины  $\bar{M}_n$  исходных образцов ОДЭГА-1 и ОЭА-1 также практически не отличаются от теоретических значений, и влияние циклов на  $\bar{M}_n$  начинает сказываться лишь в случае более высокомолекулярных продуктов (табл. 2).

Полученные результаты показывают, что экспериментальное исследование состава ОЭА можно, в принципе, ограничить лишь определением содержания циклических продуктов (в частности, методом ГПХ) и с их учетом далее рассчитать состав линейной части. Поскольку ОЭА могут быть получены при значительных избытках одноосновной ненасыщенной кислоты, которую далее отделяют от ОЭА, то расчет, по нашему мнению, целесообразно вести с использованием не уравнений Кейса, а модифицированных уравнений Флори [13], как это показано ниже.

Обозначим А — гликоль, В — двухосновная кислота, С — одноосновная кислота,  $N_x$  — мольная доля молекул данного типа со степенью полимеризации  $x$ ,  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  — исходные мольные концентрации соответствующих мономеров,  $W_{\text{ц}}$  — найденная экспериментально весовая концентрация циклических продуктов,  $W_{\text{цд}}$  — ММ циклического димера,  $r'$  — конверсия

по группам В,  $p''$  — конверсия по группам С. Тогда

$$N_{x[C \sim B]} = N'_{(x-1)[A \sim B]} p''' \quad (2)$$

$$N_{x[A \sim B]} = N'_{x[A \sim B]} (1 - p''') \quad (3)$$

$$N_{x[A \sim A]} = N'_{x[A \sim A]} (1 - p''')^2 \quad (4)$$

$$N_{x[C \sim A]} = N'_{(x-1)[A \sim A]} 2p''' (1 - p''') \quad (5)$$

$$N_{x[C \sim C]} = N'_{(x-2)[A \sim A]} (p''')^2 \quad (6)$$

$$N_{x[B \sim B]} = N'_{x[B \sim B]}, \quad (7)$$

где:  $N'_{x[A \sim B]}$ ,  $N'_{x[A \sim A]}$ ,  $N'_{x[B \sim B]}$  по Флори выражаются через  $r$  и  $p$ :

$$r = \frac{[B] - [B']}{[A] - [A']} ; \quad p = \frac{[B] \cdot p' - [B']}{[B] - [B']} ; \quad [A'] = [B'] = \frac{[W_n]}{M_{\text{пп}}} ;$$

$$p''' = \frac{p'' [C]}{2(1 - rp)([A] - [A'])}.$$

Уравнения (2)–(7) полностью описывают состав линейной части ОЭА.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Коровин Л. П., Сумин И. Г. К вопросу об олигомеромологическом составе олигоэфиракрилатов.— Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 6, с. 424.
2. Абиссова Н. С., Суханова Н. А., Могилевич М. М., Коровин Л. П. О фракционном составе некоторых олигоэфиракрилатов.— Тр. Ярославского технологического ин-та, 1972, т. 22, № 2, с. 114.
3. Case L. C. Molecular Distributions in Policondensations Involving Unlike Reactions. II Linear Distributions.— J. Polymer Sci., 1958, v. 29, № 120, p. 455.
4. Любимова Г. В., Трофимова Г. М., Новиков Д. Д., Гусев М. Н., Берлин А. А. Исследование реакций образования олигоэфиракрилатов, система адипиновая кислота — диэтиленгликоль — метакриловая кислота.— Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 182.
5. Entelis S. G., Ereinov V. V., Romanov A. K., Sarynina L. I. End group distribution and relation between the molecular weight distribution function of oligomers and the polymers prepared from them.— J. prakt. Chem., 1971, v. 313, № 3, p. 484.
6. Pope M., Williams R. The kinetics of Formation of Some Polyesters.— J. Chem. Soc., 1959, № 11, p. 3579.
7. Шляхтер Р. А., Валуев В. И., Мозжухина Л. В. Молекулярно-весовое распределение олигомерных сложных полиэфиров.— В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1968, № 5, с. 174.
8. Тютюнджаев И. П., Шляхтер Р. А., Эренбург Е. Г., Анухтина Н. П. Исследование состава полиэтиленгликоладипинатов с концевыми гидроксильными группами.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 104.
9. Тютюнджаев И. П., Цветковский И. Б., Шляхтер Р. А. Влияние макропицелов на ММР сложных олигоэфиров.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 2, с. 138.
10. Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Павлова И. Л., Розинова Д. А. Распределение по типам функциональности олигобутадиенов с карбоксильными и гидроксильными группами.— Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 12, с. 2728.
11. Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Анухтина Н. П. Фракционирование олигомеров экстракцией в колонке.— Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 3, с. 147.
12. Bartlet I. C., Smith D. Determination of the areas of resolved and partially resolved chromatography peaks.— Canad. J. Chem., 1960, v. 38, № 10, p. 2057.
13. Flory P. J. Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers.— J. Amer. Chem. Soc., 1936, v. 58, № 9, p. 1877.
14. Барштейн Р. С., Вырский Ю. П., Изюмников А. Л., Петрова Л. Г., Булаев А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Я. Молекулярно-весовое распределение полиэфирных пластификаторов на основе адипиновой кислоты и гликолей.— Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 10, с. 749.
15. Burzin A., Holtrup W., Feinauer R. Cyclische Ester in Poly(alkylenerephthalaten).— Angew. Makromolek. Chemie, 1978, v. 74, № 2, p. 93.

**STUDY OF MOLECULAR DISTRIBUTIONS IN LINEAR OLIGOESTER  
ACRYLATES FOR OLIGO(DIETHYLENEGLYCOL ADIPATE)  
DIMETHACRYLATE**

***Lyutimova G. V., Trofimova G. M., Novikov D. D.,  
Gusev M. N.***

**S u m m a r y**

The molecular mass and functionality type distributions of oligodiethyleneglycol adipates with end hydroxyl and methacryl groups have been studied by adsorption chromatography, column extraction and GPC methods. The cyclic esters containing 65-75 weight % of dimers were found in all products. MMD of linear part of oligomers of both types corresponds to the most probable one. For analysis of oligoesteracrylates it is proposed to determine the content of cycles by GPC method and to calculate the content of linear part by modified Flory equations.

---