

УДК 547.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛООБРАЗОВАНИЯ
В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРАХ

Шарафутдинова Д. Р., Шляхтер Р. А., Гурылева А. А.,
Тейтельбаум Б. Я.

Методами турбидиметрии, эбуллиометрии и др. исследованы процессы формирования ММР в неравновесных фракциях полисульфидных олигомеров при 80° на протяжении 250 ч. Установлено, что количество циклических молекул, образующихся наряду с линейными продуктами межцепного обмена в процессе достижения образцом равновесного ММР, убывает с ростом ММ образца. В низкомолекулярных фракциях протекают процессы, ведущие к увеличению длины цепей и дальнейшему понижению функциональности олигомеров.

Известно, что в гетероцепных олигомерах с реакционноспособными концевыми группами наряду с процессами межцепного обмена идут реакции циклообразования [1, 2]. Обмен между линейными макромолекулами в полисульфидных олигомерах достаточно изучен [3-5]. Цель настоящей работы — характеристика менее изученных реакций образования и превращений циклических молекул. Для количественного исследования этих процессов наблюдали изменения, происходящие при нагревании равновесных образцов полисульфидных олигомеров (ПСО), различающихся по ММ и содержанию циклов, в течение длительного времени.

Исследовали фракции, выделенные из неразветвленного олигомера $\bar{M}_n=2000$ и функциональностью $\bar{f}_n=1,4$.

Для получения образцов было испытано два метода. Образцы получали методом элюирования и осаждения из раствора; в обоих случаях растворителем служила система бензол — метанол. При элюировании использовали колонку длиной 1000 и диаметром 40 мм, заполненную диспергированным стеклом с размером частиц ~0,15 мм, на поверхность которых наносили исходный олигомер из 10%-ного бензольного раствора; температура фракционирования 20°. Этим методом были получены узкие фракции ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,1-1,3$), содержащие значительное количество низкомолекулярных циклических продуктов, о чем свидетельствовали значения $\bar{f}_n=1,0-1,4$. Циклические продукты, как известно, особенно легко образуются в разбавленных растворах, причем имеются сведения, что содержание их может достигать 100% [6]. Поэтому элюирование на колонке, связанное с использованием таких растворов, непригодно для получения фракций с малым содержанием циклов. По этой причине предпочтение было отдано образцам, полученным методом осаждения: в нем используются концентрированные растворы (~30%) и донная фаза содержит сравнительно небольшое количество растворителя и осадителя. Выделенные при этом фракции характеризуются более широким распределением ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,5-1,7$), но содержание циклов в них ниже, чем во фракциях, полученных методом элюирования. Лишь для осаждения наиболее низкомолекулярной части олигомера потребовался значительный объем метанола, и в этом случае образцы, полученные как из донной фазы, так и из маточного раствора с $M=1900$ и 850 соответственно, имели большое содержание циклов.

Для исследования использовали фракции со следующими исходными параметрами: $\bar{M}_n=850$, $\bar{f}_n=0,95$ (ПСО-1), $\bar{M}_n=1900$, $\bar{f}_n=1,17$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2,40$ (ПСО-2); $\bar{M}_n=2550$, $\bar{f}_n=1,6$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,50$ (ПСО-3), $\bar{M}_n=3000$, $\bar{f}_n=1,5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,55$ (ПСО-4), $\bar{M}_n=4200$, $\bar{f}_n=1,7$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,7$ (ПСО-5).

Отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n для образца ПСО-1 определить не удалось из-за большого содержания не осаждаемых метанолом низкомолекулярных циклических молекул.

Нагревание образцов вели в закрытых бюксах в термостатированном шкафу; через фиксированные промежутки времени отбирали пробы и определяли \bar{M}_n , \bar{f}_n и ММР.

\bar{M}_n измеряли эбуллиометрически в бензоле, \bar{f}_n рассчитывали по соотношению $\bar{f}_n=\bar{M}_n/M_{эки}$; $M_{эки}$ находили по содержанию концевых групп SH путем иодометри-

ческого титрования растворов в бензоле [7]. ММР вычисляли на основе данных турбидиметрического титрования с использованием уравнения насыщения, полученного нами по данным для достаточно узких фракций.

Для исследованного модельного неразветвленного олигомера, синтезированного на основе $\beta\beta'$ -дихлордиэтилформала, уравнение насыщения в системе бензол — метанол имело вид

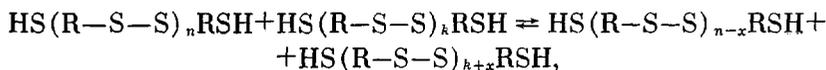
$$\gamma_i = 1,60 - 0,05 \lg c_i - 0,30 \lg M_i,$$

где γ_i — объемная доля осадителя; c_i — концентрация олигомера (г/дл); M_i — молекулярная масса олигомера, осаждаемого в i -й точке. Кривые турбидиметрического титрования записывали на автоматической регистрирующей установке [8]. Начальная концентрация растворов составляла $(1-3) \cdot 10^{-2}$ г/дл, скорость подачи осадителя 0,32 мл/мин, скорость перемешивания 240 об/мин.

Функции ММР и значения средних ММ, рассчитанные по кривым турбидиметрического титрования, сравнивали с данными, полученными независимыми методами — эбуллиометрией и фракционированием. Эбуллиометрические определения проводили на модифицированном приборе Рея с сорокаспайной термобатареей. Следует отметить, что наличие в олигомере низкомолекулярных циклических соединений обуславливает расхождения в значениях \bar{M}_n , определенных эбуллиометрически и путем турбидиметрического титрования, поскольку эти компоненты системы в ходе титрования не осаждаются.

Изучение процессов, происходящих в образцах, вели при 80°. Обменные процессы идут уже при этой температуре достаточно интенсивно, однако она недостаточно высока, чтобы вызывать деструкцию олигомера.

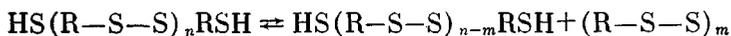
Анализ результатов, представленных в табл. 1—5, приводит к заключению, что в олигомерах имеет место сложная совокупность взаимно связанных процессов. Фракции различных ММ приходят при прогревании к состояниям, характеризующимся, по данным турбидиметрии, равновесным значением $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,0$, независимо от того, было ли первоначальное значение \bar{M}_w/\bar{M}_n меньше или больше этой величины. Это объясняется обменным взаимодействием, осуществляемым в результате атаки концевой SH-группы одной линейной молекулы на какую-либо из связей S—S другой (тиол-дисульфидный обмен)



где $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_4-$.

В соответствии с механизмом таких процессов значение \bar{M}_n должно оставаться неизменным [1]. В нашем же случае, по данным эбуллиометрии, наблюдается уменьшение этой величины в самом начале прогревания для образцов 3—5 и постепенное возрастание для образцов 1 и 2. Эти изменения происходят наряду с изменениями значений $M_{\text{эвк}}$, что позволяет отнести их на счет превращений других типов. Состояния равновесия следует считать, таким образом, относительными, они характеризуются завершением лишь одного определенного типа реакций. На рисунке приведены зависимости среднечисленной функциональности от длительности прогревания при 80° различных образцов.

Представляется очевидным, что во фракциях 3—5 с относительно невысоким содержанием циклических молекул происходят реакции циклообразования — отщепление низкомолекулярных циклов от линейных молекул. Образование циклов $(\text{R}-\text{S}-\text{S})_m$ возможно в результате атаки концевой SH-группы на одну из связей S—S той же самой молекулы



При этом в ходе прогревания убывают значения \bar{M}_n и \bar{f}_n .

По природе взаимодействующих групп эта реакция не отличается от обычного тиол-дисульфидного обмена, однако представляет собой внутримолекулярный процесс. Она оказывается самой быстрой из рассматриваемых реакций, о чем можно судить по росту содержания циклических молекул, наибольшее значение которого достигается уже за первый час прогревания. Обращает на себя внимание некоторое понижение в большинстве случаев содержания циклов в последующие часы, что можно объяснить сравнительно медленным нарастанием скорости обратной реакции раскрытия циклов и присоединения их к линейным молекулам, в результате чего значения \bar{M}_n и \bar{f}_n возрастают. Вследствие этого поначалу успевает образо-

Таблица 1

Влияние продолжительности прогрева при 80° на характеристики ПСО-1

| Время, ч | \bar{M}_n | $M_{\text{экв}}$ | [Циклы], мол. % | Время, ч | \bar{M}_n | $M_{\text{экв}}$ | [Циклы], мол. % |
|----------|-------------|------------------|--------------------|----------|-------------|------------------|--------------------|
| 0 | 850 | 900 | 52 | 30 | 950 | 1150 | 59 |
| 1 | 900 | 860 | 48 | 50 | 1050 | 1420 | 63 |
| 3 | 850 | 1020 | 57 | 100 | 1050 | 1640 | 72 |
| 6 | 800 | 950 | 57 | 150 | 1100 | 2330 | 77 |
| 10 | 950 | 1060 | 55 | 250 | 1450 | 2740 | 77 |

Таблица 2

Влияние продолжительности прогрева при 80° на характеристики ПСО-2

| Время, ч | \bar{M}_n | $M_{\text{экв}}$ | [Циклы], мол. % | \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
|----------|-------------|------------------|--------------------|-------------|-------------|-----------------------|
| 0 | 1900 | 1620 | 41 | 2750 | 6550 | 2,40 |
| 1 | 1850 | 1750 | 47 | 2050 | 5200 | 2,08 |
| 3 | 1830 | 1700 | 46 | 2600 | 5240 | 2,02 |
| 6 | 1850 | 1650 | 44 | 2750 | 5300 | 1,92 |
| 10 | 2050 | 1870 | 43 | 2800 | 5550 | 1,96 |
| 30 | 2100 | 2730 | 62 | 2850 | 5600 | 1,96 |
| 50 | 2500 | 4200 | 70 | 2900 | 5650 | 1,95 |
| 100 | 2750 | 5880 | 80 | 3800 | 7400 | 1,96 |
| 150 | 2800 | 6500 | 79 | 3800 | 7800 | 2,04 |
| 250 | 2800 | 6500 | 79 | 3750 | 7800 | 2,08 |

Таблица 3

Влияние продолжительности прогрева при 80° на характеристики ПСО-3

| Время, ч | \bar{M}_n | $M_{\text{экв}}$ | [Циклы], мол. % (вес. %) | \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
|----------|-------------|------------------|-----------------------------|-------------|-------------|-----------------------|
| 0 | 2550 | 1600 | 20 (2,3) | 3100 | 4650 | 1,50 |
| 1 | 2100 | 1800 | 41 (6,2) | 3050 | 5900 | 1,94 |
| 3 | 2300 | 1720 | 33 (4,2) | 3600 | 7200 | 2,00 |
| 6 | 2150 | 1650 | 35 (4,9) | 3000 | 6000 | 2,00 |
| 10 | 2000 | 1480 | 33 (4,9) | 3300 | 6300 | 1,91 |
| 30 | 2100 | 1700 | 38 (5,5) | 2900 | 6300 | 2,19 |
| 50 | 2050 | 1580 | 35 (5,1) | 2600 | 5800 | 2,22 |
| 100 | 2000 | 1610 | 36 (5,4) | 2600 | 5300 | 2,06 |
| 150 | 2050 | 1670 | 38 (5,6) | 2700 | 5350 | 1,98 |
| 250 | 2050 | 1640 | 37 (5,4) | 2650 | 5400 | 2,03 |

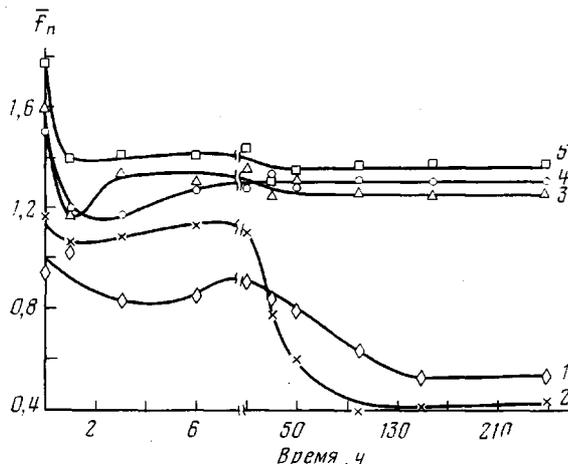
Таблица 4

Влияние продолжительности прогрева при 80° на характеристики ПСО-4

| Время, ч | \bar{M}_n | $M_{\text{экв}}$ | [Циклы], мол. % (вес. %) | \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
|----------|-------------|------------------|-----------------------------|-------------|-------------|-----------------------|
| 0 | 3000 | 2000 | 25 (2,7) | 3800 | 5900 | 1,55 |
| 1 | 2550 | 2140 | 40 (4,7) | 3600 | 6300 | 1,75 |
| 3 | 2500 | 2150 | 42 (5,0) | 3800 | 7500 | 1,97 |
| 6 | 2650 | 2100 | 37 (4,2) | 3700 | 7200 | 1,95 |
| 10 | 2650 | 2100 | 37 (4,2) | 3850 | 7800 | 2,02 |
| 30 | 2600 | 1970 | 34 (3,9) | 3900 | 7850 | 2,01 |
| 50 | 2550 | 2020 | 37 (4,3) | 3950 | 7900 | 2,00 |
| 100 | 2600 | 2010 | 35 (4,0) | 4100 | 8400 | 2,05 |
| 150 | 2600 | 2030 | 36 (4,1) | 3800 | 7900 | 2,08 |
| 250 | 2700 | 2100 | 36 (4,0) | 3900 | 8100 | 2,07 |

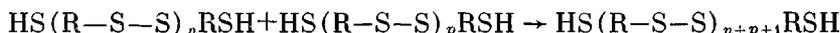
ваться количество циклов, превышающее равновесное, и лишь затем устанавливается равновесие с неизменным соотношением линейных и циклических молекул. О том, что система достигает равновесного состояния, свидетельствуют и данные измерения показателя преломления. В ходе прогрева величины n_D фракций 3–5 приходят к значениям, совпадающим с вычисленными для равновесных олигомеров, имеющих те же \bar{M}_n [9].

Во фракциях 1 и 2, отличающихся высоким содержанием циклов уже в исходном состоянии, относительное содержание циклов растет на протяжении 100 ч и более, при этом растет и значение \bar{M}_n . При очень длитель-



Зависимости среднечисленной функциональности \bar{f}_n образцов ПСО различных ММ от времени прогрева, $\bar{M}_n=850$ (1), 1900 (2), 2550 (3), 3000 (4), 4200 (5)

ном нагревании (450 ч) подобное происходит и с фракцией 3. Эти изменения не соответствуют характеристикам только что рассмотренных реакций, поэтому остается предположить, что в данном случае имеет место удлинение линейных молекул с превращением тиольных групп в дисульфидные, скорее всего под действием кислорода воздуха



Расхождение SH-групп сказывается на возрастании $M_{\text{экв}}$.

Возможно предположение, что рост \bar{M}_n обусловлен полимеризацией циклов: $n(\text{R}-\text{S}-\text{S})_n \rightleftharpoons (\text{R}-\text{S}-\text{S})_{mn}$, однако такой процесс должен был бы сопровождаться не убыванием, а некоторым ростом \bar{f}_n . Во всяком случае в исследованных олигомерах преобладают низкомолекулярные циклические соединения, о чем свидетельствуют результаты препаративного выделения последних.

Таблица 5

Влияние продолжительности прогрева при 80° на характеристики ПСО-5

| Время, ч | \bar{M}_n | $M_{\text{экв}}$ | [Циклы], мол. % (вес. %) | \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
|----------|-------------|------------------|-----------------------------|-------------|-------------|-----------------------|
| 0 | 4200 | 2600 | 11 (0.8) | 4500 | 7600 | 1.68 |
| 1 | 3850 | 2770 | 30 (2.3) | 4450 | 8500 | 1.92 |
| 3 | 4000 | 2850 | 30 (2.3) | 4400 | 8700 | 1.98 |
| 6 | 4050 | 2900 | 30 (2.2) | 4550 | 9500 | 2.08 |
| 10 | 3800 | 2650 | 28 (2.2) | 4550 | 9500 | 2.08 |
| 30 | 3600 | 2770 | 35 (2.9) | 4600 | 9400 | 2.04 |
| 50 | 3550 | 2670 | 33 (2.8) | 4800 | 10 000 | 2.08 |
| 100 | 3700 | 2740 | 32 (2.6) | 4750 | 9800 | 2.06 |
| 150 | 3750 | 2760 | 32 (2.6) | 4800 | 9800 | 2.04 |
| 250 | 3800 | 2840 | 33 (2.6) | 4900 | 9950 | 2.03 |

Выделить низкомолекулярные циклы удалось экстракцией метанолом или смесью метанола с бензолом (10:1), с последующим отгоном растворителей под вакуумом без нагревания. Обычно при экстракции вместе с циклами захватываются и линейные молекулы с близкими ММ, поэтому выделение циклических соединений лучше вести из достаточно высокомолекулярных фракций, например фракций с $\bar{M}_n \approx 3000$. Полученные нами в этом случае продукты являлись, по-видимому, в основном димерами и имели $\bar{f}_n=0$ и $\bar{M}_n=300$. Функциональность оставшейся фракции повысилась до значений 1,9–1,95, что позволяет считать массу циклов больших размеров в олигомере пренебрежимо малой. Поэтому при расчете массового содержания циклов во фракциях 3–5 изученного олигомера в качестве \bar{M}_n циклов принимали значение 300.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколопан Н. С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975, с. 34.
2. Jacobson H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 12, p. 1600.
3. Шляхтер Р. А., Анухина Н. П., Насонова Т. П. Докл. АН СССР, 1963, т. 149, № 2, с. 345.
4. Таурин А. Е., Гурьлева А. А., Дианов М. П., Тейтельбаум В. Я. Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 1, с. 107.
5. Таурин А. Е., Гурьлева А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 6, с. 1300.
6. Setluyen J. A. Advances in Polymer Sci., 1976, v. 21, p. 41.
7. Критчфилд Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. М.: Мир, 1965.
8. Тейтельбаум В. Я., Дианов М. П. Заводск. лаб., 1964, т. 30, № 2, с. 235.
9. Гейц И. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 4, с. 642.

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
19.VIII.1982

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

CYCLIZATION IN LINEAR POLYSULFIDE OLIGOMERS

Sharafutdinova D. R., Shlyakhter R. A., Gurylyova A. A.,
Teitel'baum B. Ya.

Summary

The processes of MMD formation in non-equilibrium fractions of polysulfide oligomers at 80° during 250 hours were investigated by various methods including turbidimetry, ebulliometry etc. The number of cyclic molecules, that were formed together with the linear products of interchain exchange while equilibrium MMD was attained, was shown to decrease with the increase of MM of the sample. In low molecular fractions the processes that led to the increase in chain length and further decrease in functionality of oligomers were established to occur.