

УДК 541.64:539.199

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ
В ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРАХ**

*Шарапутдинова Д. Р., Гурылева А. А., Шляхтер Р. А.,
Тейтельбаум Б. Я.*

Исследованы изменения параметров ММР и функциональности в ходе прогревания при 80° циклических продуктов, выделенных из полисульфидных олигомеров и их смесей с фракцией линейного олигомера. Установлено явление полимеризации — деполимеризации циклов. С линейными молекулами циклы вступают в реакцию тиол-дисульфидного взаимодействия. Наблюдаются также удлинение цепей и замыкание их в циклы за счет реакций тиольных групп.

Характерной особенностью гетероцепочных олигомеров является наличие в них наряду с линейными циклических молекул [1, 2]. Вопрос о взаимодействии линейных и циклических молекул приобретает значительный интерес, поскольку этот процесс обуславливает возможность получения олигомеров с оптимальной реакционной способностью, и, в конечном счете, полимерных материалов с заданными свойствами.

Недавно нами исследован спонтанный процесс формирования равновесного распределения линейных и циклических молекул в широких фракциях полисульфидного олигомера [3]. При этом оказалось, что процесс определяется сложной совокупностью межцепных и внутрицепных реакций. В связи с этим целью настоящей работы является исследование течения процесса в выделенных циклических продуктах и в модельных бинарных смесях, приготовленных из них и линейного олигомера. Методология эксперимента подобна использованной ранее при изучении аналогичного процесса в олигоэфире [4]. Образцов, состоящих из одних лишь циклических (за исключением одного случая) или же одних линейных молекул получить не удалось, поэтому компонентами служили препараты, в достаточной мере обогащенные циклическими или линейными молекулами.

Исследовались циклические продукты, приготовленные разными способами и характеризующиеся различными значениями \bar{M}_n и функциональности f_n . Образец Ц-1 ($\bar{M}_n=400$, $f_n=0,07$, кристаллическая масса) выделен экстракцией метанолом из неразветвленного олигомера, в котором циклические молекулы являются неизбежной примесью. Ц-1 представляет собой почти чистый циклический олигомер $(R-S-S)_m$, где $R=-CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2-$; содержание линейных молекул, судя по величине функциональности 0,07, не превышает 3,5 мол. %. Значение \bar{M}_n указывает на то, что циклы содержат в основном два-три мономерных звена. Образец Ц-2 представлял собой олигомер, синтезированный в растворе, т. е. в условиях, когда, как известно [5], образуются преимущественно циклические молекулы. Он имел $\bar{M}_n=1500$ и $f_n=0,25$. Фракционирование Ц-2 на колонке показало бимодальное распределение по массе (рис. 1); фракции, отвечающие низкомолекулярным циклическим молекулам ($\bar{M}_n=400-700$, $f_n=0$), составляют ~20 вес. %. Фракции были собраны и расфракционированы вновь, однако, как оказалось, они частично заполимеризовались без изменения функциональности, по схеме

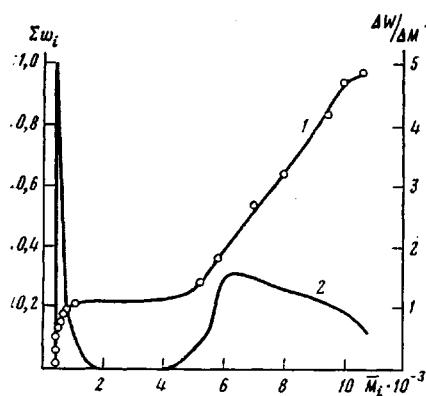


Рис. 1

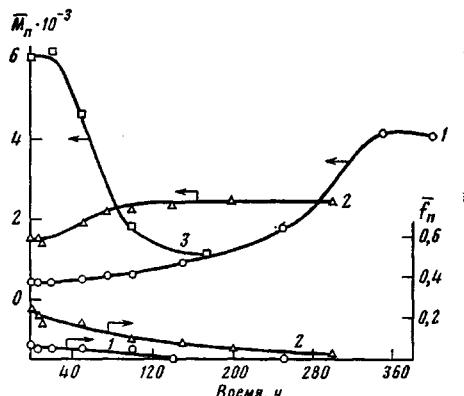


Рис. 2

Рис. 1. Кривые интегрального (1) и дифференциального (2) ММР образца Ц-2, $M_n=1900$, $M_w=6300$ Рис. 2. Изменение M_n и f_n образцов Ц-1 (1), Ц-2 (2) и Ц-3 (3) в ходе прогревания при 80° . Для Ц-3 значение $f_n=0$ при прогревании постоянно

$n(R-S-S)_m \rightarrow (R-S-S)_{mn}$ ¹. Выделенная при этом фракция, имевшая $M_n=600$ и $f_n=0$, взята в качестве препарата Ц-3.

Исследование проводили методами фракционирования, турбидиметрического титрования, эбулиометрии, титрометрии тиольных групп для проб, отбиравшихся в ходе прогревания образцов при 80° , как это описано в предыдущей статье [3]. Результаты, полученные для Ц-1, Ц-2, Ц-3 представлены на рис. 2. Они свидетельствуют о том, что при прогревании Ц-1 и Ц-2 происходит увеличение M_n , тогда как при прогревании Ц-3 M_n понижается. Таким образом, в олигомерах протекают соответственно полимеризационные и деполимеризационные процессы. Но увеличение M_n Ц-1 и Ц-2 нельзя объяснить только полимеризацией циклических молекул, поскольку при этом наблюдалось бы увеличение f_n образцов ввиду возрастания доли в них линейных молекул. На деле же происходит уменьшение f_n во всех случаях и даже приближение ее к нулю. Это объясняется протекающими одновременно с полимеризацией процессами, связанными с расходованием концевых SH-групп линейных молекул.

Преобладание тех или иных процессов зависит от ММ циклических молекул, а также от примеси линейных молекул. Так, в Ц-1, содержащем в основном низкомолекулярные циклы, преобладающим является процесс их полимеризации — укрупнения циклов (увеличение M_n при сохранении значения f_n , близкого к нулю). В отличие от этого в Ц-2, где содержание низкомолекулярных циклов сравнительно невелико (~ 20 вес. %) и имеется достаточное число линейных молекул, увеличение M_n происходит в основном благодаря реакциям, связанным с расходованием тиольных групп — окислительному удлинению цепей, сопровождающему замыканием их в циклы. Это следует из факта понижения функциональности до нуля.

В препарате Ц-3, состоящем из образовавшихся в растворе термически мало устойчивых высокомолекулярных циклов и в котором отсутствуют линейные молекулы, при прогревании преобладает деполимеризация: $(R-S-S)_n \rightarrow k(R-S-S)_{n/k}$. Можно полагать, что механизм деполимеризации включает внутримолекулярные дисульфид-дисульфидные взаимодействия с образованием из исходного цикла двух циклов меньшего размера

¹ О том, что полимеризация происходит в процессе фракционирования, свидетельствует тот факт, что полученное с учетом данных для всех фракций значение $M_n=1900$ намного выше определенного эбулиометрически исходного значения $M_n=1500$.

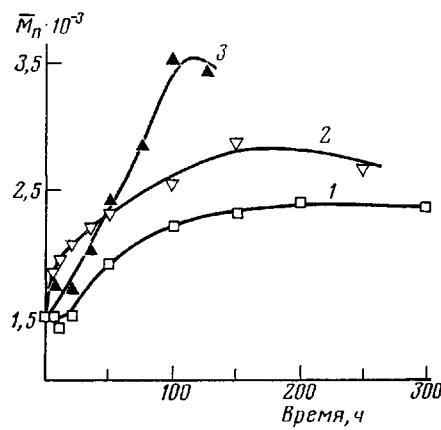
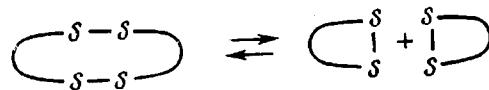


Рис. 3

Рис. 3. Изменение \bar{M}_n образца Ц-2 в ходе прогревания при 80° : в обычных условиях (1), с примесью 1% H_2O_2 (2) и при действии УФ-излучения (3)

Рис. 4. Изменение \bar{M}_n и f_n смесей С-1 (1), С-2 (2) и С-3 (3) в ходе прогревания при 80°

в результате перераспределения дисульфидных связей в четырехатомном реакционном центре



Обратный процесс полимеризации должен происходить в результате подобных взаимодействий пар циклов.

Полимеризационные процессы в полисульфидных олигомерах протекают, по-видимому, по радикальному механизму, о чем свидетельствуют опыты, проведенные в условиях, способствующих инициированию радикальных процессов. Так, возрастание \bar{M}_n образца Ц-2 происходит быстрее и до более высоких значений при добавлении 1% перекиси водорода или при воздействии в течение прогревания УФ-излучением ртутно-кварцевой лампы (рис. 3). Можно заметить, что по достижении максимальных значений величина \bar{M}_n начинает уменьшаться вследствие развития деструктивных процессов. Последнее наблюдалось и для образца Ц-1 при очень больших временах прогревания (400–500 ч).

Отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n изученных продуктов, как и следовало ожидать [6], оказалось больше значения 2,0 и остается практически неизменным при прогревании. При введении в циклические олигомеры линейного компонента с концевыми тиольными группами большое значение приобретают тиол-дисульфидные взаимодействия, ведущие к понижению \bar{M}_w/\bar{M}_n .

Для приготовления модельных смесей циклических продуктов с линейным олигомером весового состава 1:1 (образцы С-1, С-2, С-3 соответственно) в качестве линейного компонента использовали неравновесную фракцию ($\bar{M}_n=2550$, $f_n=1,6$) неразветвленного полисульфидного олигомера. Изменения молекулярных характеристик этой фракции в ходе прогревания при 80° подробно исследованы ранее [3]. Соответствующие данные для смесей представлены на рис. 4.

Интерпретация полученных результатов требует анализа особенностей тиол-дисульфидного взаимодействия в изучаемых смесях. В качестве дисульфидного агента здесь (наряду с линейными дисульфидами) выступают циклические молекулы. Следует иметь в виду различия в реакционной способности дисульфидных связей по отношению к атаке тиольных групп в зависимости от размеров цикла. Результатом взаимодействия (бимолекулярная реакция) является уменьшение числа частиц вследствие присоединения разомкнувшихся циклов к цепям. При внутрицепных (моно-

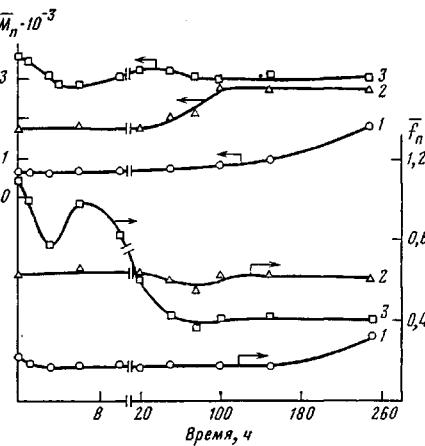
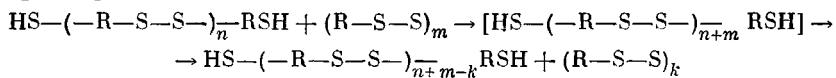


Рис. 4

молекулярных) реакциях, ведущих к отщеплению циклов, число частиц увеличивается. Не исключены случаи, когда общее число молекул сохраняется неизменным, например при присоединении цикла к линейной молекуле и последующем отщеплении от образовавшейся цепи нового цикла иного размера



В общем случае число частиц может изменяться (в отличие от систем с одними линейными молекулами, где число частиц в результате обменного взаимодействия постоянно). В конечном счете достигается равновесное состояние, отражающее взаимосвязанные распределения линейных и циклических молекул по массе. Равновесная величина показателя полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n может превышать значение 2,0, характерное для обменных реакций в системе линейных макромолекул. На молекулярные параметры смесей влияют также полимеризационные и деполимеризационные процессы, выявленные для циклических компонентов, и реакции, приводящие к дезактивации SH-групп.

Для С-1 изменения \bar{M}_n и f_n в начале прогревания незначительны. Со временем эти величины растут, что является следствием полимеризации. Однако присутствие линейного компонента тормозит процесс вследствие вовлечения циклов в тиол-дисульфидные взаимодействия; значение \bar{M}_n , достигаемое за сравнимое время при прогревании С-1, оказывается намного ниже, чем в случае Ц-1. Реакция за время наблюдения не завершается. Некоторое возрастание функциональности при больших временах прогревания может свидетельствовать о циклоприсоединении. (Так, в образце Ц-1, где такой процесс практически невозможен, значение f_n , весьма малое по величине, не возрастало, а приближалось к нулю.) Тем не менее в обоих случаях преобладающей является полимеризация циклов.

При прогревании С-2 идут те же процессы, что и в случае прогревания Ц-2. При этом достигаются даже более высокие значения \bar{M}_n . В отличие от С-1 процессы в С-2 завершаются уже за 100–150 ч.

В случае С-3 в начале прогревания происходит довольно быстрое понижение \bar{M}_n и f_n , свидетельствующее о деполимеризации циклов большого размера, характерных для компонента Ц-3. Однако на фоне ниспадающих кривых появляется участок, где эти величины растут, вероятно, вследствие присоединения образовавшихся малых циклов к цепям. (Эта особенность кривых проявляется на рисунке достаточно наглядно благодаря растянутому масштабу времени от 0 до 10 ч.) При дальнейшем прогревании начинают сказываться процессы отщепления циклов, в результате чего \bar{M}_n вновь понижается. Сильное уменьшение величины f_n по сравнению с исходным обязано главным образом возрастанию общего числа частиц в результате деполимеризации; понижают ее, видимо, и окислительные процессы. Обращает на себя внимание тот факт, что в присутствии линейных молекул становится невозможной столь глубокая деполимеризация образца, как в Ц-3. Это объясняется тем, что к образующимся малым циклам присоединяются линейные молекулы. Достигаемые значения \bar{M}_n для С-2 и С-3 довольно близки, несмотря на большую разницу в исходных величинах \bar{M}_n , одно из которых ниже, а другое – выше \bar{M}_n линейного компонента, что свидетельствует о достижении равновесия в реакции полимеризации и деполимеризации. Вероятно, к близкому значению \bar{M}_n подойдет и кривая для С-1 при более длительном нагревании. Разница равновесных значений f_n для С-2 и С-3 обусловлена тем, что число функциональных групп, приходящихся на единицу массы компонентов Ц-2 и Ц-3, – неодинаково.

Показателем протекания обменных процессов является сужение ММР – уменьшение отношения \bar{M}_w/\bar{M}_n вплоть до равновесия [7]. Для исследованных смесей соответствующие величины, вычисленные по данным турбидиметрии, представлены на рис. 5, а. Понижение значений \bar{M}_w/\bar{M}_n наблюдается, действительно, для всех трех смесей, причем С-2 и С-3 приходят к состоянию равновесия, при котором эта величина ста-

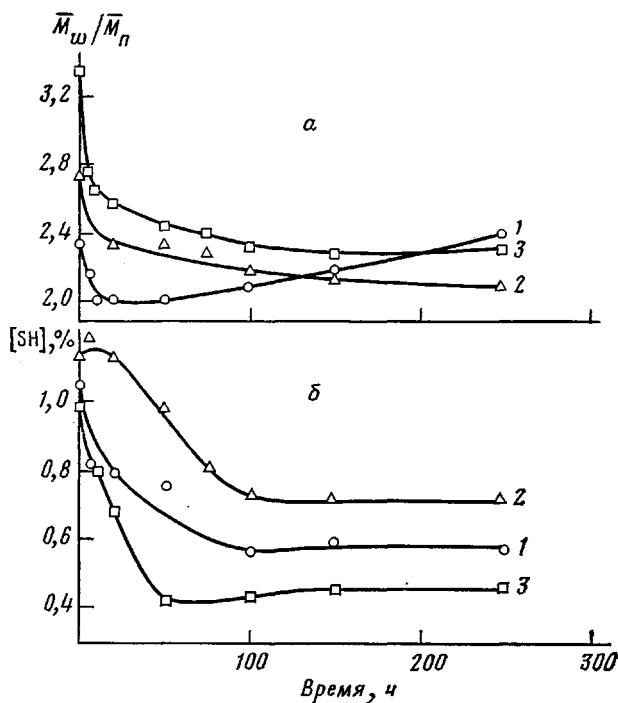


Рис. 5. Изменение значений отношения \bar{M}_w/\bar{M}_n (а) и содержания SH-групп (вес.%) (б) смесей С-1 (1), С-2 (2) и С-3 (3) при 80°

билизируется. Для С-1 вслед за падением наблюдается рост \bar{M}_w/\bar{M}_n , что является результатом продолжающейся полимеризации.

О ходе окислительных процессов, ведущих к удлинению (продольному сшиванию) цепей, можно судить по изменению содержания тиольных групп (рис. 5, б). Поведение всех смесей однотипно, поскольку в данном процессе участвует главным образом линейный компонент. В течение ~ 100 ч прогревания содержание SH-групп уменьшается, достигая определенного предела; некоторые различия обусловлены наличием примеси линейных молекул уже в исходных Ц-1 и Ц-2. Наблюдавшееся для этих компонентов снижение до нуля содержания SH-групп и функциональности в смесях не имеет места, что указывает на установление равновесия между циклическими и линейными молекулами благодаря тиол-дисульфидным взаимодействиям.

Таким образом, исследование полимерных циклов в модельных смесях с линейным олигомером позволило конкретизировать роль межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий, полимеризационно-деполимеризационных и окислительных процессов в сложном комплексе факторов, влияющих на молекулярный состав олигомерных систем, содержащих циклы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975, с. 34.
2. Semlyen J. A. Advances Polymer Sci., 1976, v. 21, p. 41.
3. Шарафутдинова Д. Р., Гурылева А. А., Шляхтер Р. А., Тейтельбаум Б. Я. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 583.
4. Гурылева А. А., Шарафутдинова Д. Р., Тейтельбаум Б. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1585.
5. Beevers M. S., Semlyen J. A. Polymer, 1971, v. 12, № 6, p. 373.
6. Ениколопян Н. С. В кн.: Химическая кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1966, с. 431.
7. Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1940, v. 62, p. 2261.

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

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

Поступила в редакцию
23.II.1984

**INTERACTIONS OF LINEAR AND CYCLIC MOLECULES
IN POLYSULFIDE OLIGOMERS**

*Sharafutdinova D. R., Guryleva A. A., [Shlyakhter R. A.],
Teitelbaum B. Ya.*

S u m m a r y

The change of parameters of MMD and functionality during heating at 80° of cyclic products obtained from polysulfide oligomers and their model blends with a fraction of the linear oligomer has been studied. The phenomenon of polymerization-depolymerization of cycles has been observed. The reaction of tiol-disulfide interaction of cycles with linear molecules proceeds. The growth of chains and their cyclization are also observed.