

REACTIVE OLIGOMERS AND THEIR DISTRIBUTION WITH RESPECT TO THE FUNCTIONALITY TYPE

S. G. ENTELIS

Reactive oligomers (RO) contain macromolecules of different molecular masses having different functions. RO must be characterized by molecular-mass distribution as well as by functionality type distribution (FTD), i.e., the relative content of macromolecules of different functionality. The FTD is largely responsible for the chemical behavior of RO and of the polymers derived from them.

Реакционноспособные олигомеры (PCO) представляют собой макромолекулы с разной массой и разной функциональностью. Они должны характеризоваться как молекулярно-массовым распределением, так и распределением по типу функциональности (РТФ), то есть относительным содержанием макромолекул различной функциональности. РТФ во многом определяет химическое поведение PCO и свойства полученных из них полимеров.

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ТИПУ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ

С. Г. ЭНТЕЛИС

Московский физико-технический институт,
Долгопрудный Московской обл.

ВВЕДЕНИЕ

Цель статьи – ввести читателя в большую область современной полимерной химии – синтез полимерных материалов через макро-мономеры или реакционноспособные олигомеры (PCO). При синтезе реакционноспособных олигомеров ученые и технологи сталкиваются со специфической задачей: не только получить макромолекулу нужной структуры и молекулярной массы, но и обеспечить образование на концах макромолекулы заданного числа функциональных групп заданного строения. Каким бы путем не проводился синтез: катионной, анионной или радикальной полимеризацией или путем поликонденсации, процесс образования макромолекул с концевыми функциональными группами обычно состоит из многих стадий. При этом, наряду с целевыми реакциями образования макромолекул заданной структуры и молекулярной массы, идут побочные, *паразитные* реакции, генерирующие дефектные макромолекулы. Для управления такими сложными реакциями нужно досконально знать их механизм. Это проблема, которую невозможно осветить в краткой статье. Поэтому даются лишь два типичных примера: радикальная полимеризация мономеров с кратной связью и анионная полимеризация эпоксидов. Наличие в образце PCO макромолекул разной функциональности ставит две проблемы – методы анализа PCO на функциональность и способы количественного представления функциональности данного образца PCO. Поэтому кратко упоминаются такие понятия, как *среднечисленная функциональность* и введенная нами характеристика *распределение по типу функциональности*. В конце статьи даны примеры того, как наличие в PCO дефектных по функциональности макромолекул оказывает влияние на физико-механические характеристики полимерных материалов, полученных на основе PCO.

ПОЛИМЕРЫ

Полимерами называют большие молекулы или, как принято говорить, макромолекулы, состоящие из большого числа повторяющихся идентичных единиц или звеньев. Например, полиэтилен

(ПЭ) представляет собой повторяющееся звено — $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$, возникшее в результате разрыва одной из связей в этилене, который является мономером. Структура звена полимера зависит от структуры исходного мономера (табл. 1).

Число повторяющихся звеньев называется степенью полимеризации; чем больше степень полимеризации, тем больше молекулярная масса M полимера. Например, в полиэтилене со степенью полимеризации 1000 конечный продукт имеет молекулярную массу $M = 28000$. Большинство высокополимеров, образующих пластики, каучуки и волокна, имеют $M = 10000 - 100000$.

В ходе процесса полимеризации, который представляет собой как бы нанизывание мономерных звеньев, образуются макромолекулы с разной степенью полимеризации, с разной молекулярной массой. Каждый полимер состоит из набора макромолекул разной длины и характеризуется среднестатистической молекулярной массой, которая в зависимости от типа усреднения называется среднечисленной (\bar{M}_n) или средневесовой (\bar{M}_w) молекулярной массой. На рис. 1 изображена типичная кривая молекулярно-массового распределения, которая характеризует долю макромолекул $W(M)$ с данной молекулярной массой (M) в полимере. Форма кривой и, соответственно, математическая функ-

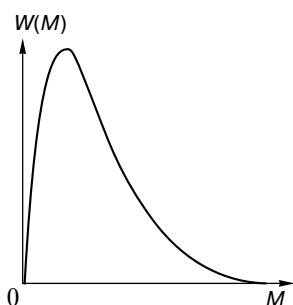


Рис. 1. Типичная кривая молекулярно-массового распределения высокополимера.

ция, которая ее описывает, зависят от типа и механизма процесса полимеризации.

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

В отличие от получения полимерных материалов путем нанизывания мономерных звеньев, в последнее время широкое распространение получил другой метод. Он состоит в отверждении макромономеров или реакционноспособных олигомеров, то есть низкомолекулярных полимеров с $M = 500 - 10000$ различного строения, содержащих две или несколько реакционноспособных функциональных групп (РФГ), способных к дальнейшим химическим превращениям в сравнительно мягких условиях. Такой способ производства полимерных материалов или непосредственно изделий обладает рядом преимуществ перед использованием мономеров: 1) обычно жидкие или легкоплавкие РСО можно заливать в формы и получать готовые изделия любого назначения, непосредственно отверждая их в форме при невысоких температурах и давлениях; 2) благодаря низкой удельной концентрации реакционноспособных функциональных групп разогрев и усадка при отверждении реакционноспособных олигомеров невелики; 3) используя в качестве реакционноспособных функциональных групп фрагменты, содержащие кратные связи или циклы (>C=C< , >C=C< , >C=C< , >C=C< и т.д.),

можно исключить образование при отверждении свободных низкомолекулярных продуктов, нарушающих сплошность изделия; 4) комбинируя реакционноспособные олигомеры разной природы с взаимодействующими реакционноспособными функциональными группами, можно получать сополимеры с любым соотношением и чередованием мономеров; 5) огромным преимуществом этого метода является возможность заранее создать макромономеры любого строения, чтобы обеспечить необходимые свойства материала или изделия.

Типичными представителями полимеров, получаемых таким путем, являются эпоксидные смолы, полиэфиракрилаты и полиуретаны.

Таблица 1. Некоторые линейные высокомолекулярные полимеры

| Полимер | Повторяющееся звено | Мономер |
|--------------------------|---|----------------------------------|
| Полиэтилен | $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ |
| Поливинилхлорид | $\text{—CH}_2\text{—CHCl—}$ | $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ |
| Полиизобутилен | $\text{—CH}_2\text{—C(CH}_3)_2\text{—}$ | $\text{H}_2\text{C=C(CH}_3)_2$ |
| Полистирол | $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ | $\text{CH}_2=\text{CH}$ |
| Поликапролактан (капрон) | $\text{—N—(CH}_2)_5\text{—C—}$ | $\text{H—N—(CH}_2)_5\text{—C=O}$ |

в частности, мономера следует понимать число функциональных групп, входящих в состав молекулы этого соединения. Концепция функциональности, которая ясна в случае низкомолекулярных органических соединений, для макромолекул требует специального пояснения. Наличие в одном образце полимера совокупности макромолекул разной функциональности, то есть имеющих разное число, а иногда и природу функциональных групп, требует введения нового понятия: *распределение по типу функциональности (РТФ)*, то есть относительное содержание молекул данной функциональности в полимере. [4] “Средняя функциональность” высокомолекулярных соединений – понятие статистическое, также, как и “молекулярная масса”, например, по аналогии со среднечисленной молекулярной массой \bar{M}_n , которая рассчитывается по формуле:

$$\bar{M}_n = \sum n_i M_i / \sum n_i, \quad (7)$$

где n_i – число молекул с молекулярной массой M_i . Среднечисленная функциональность рассчитывается по аналогичной формуле (8):

$$\bar{f}_n = \sum n_i f_i / \sum n_i, \quad (8)$$

где n_i – число молекул с молекулярной функциональностью f_i . Удобно вычислить среднечисленную функциональность по формуле (9):

$$\bar{f}_n = \bar{M}_n / \bar{M}_{\text{екв}}, \quad (9)$$

где $\bar{M}_{\text{екв}}$ – эквивалентная молекулярная масса, то есть средняя молекулярная масса, приходящаяся на одну функциональную группу.

Каждый тип функциональных макромолекул имеет, кроме того, свое молекулярно-массовое распределение. На рис. 2 наглядно показано различие между идеальным телехелатным олигомером, который мы ожидаем получить в синтезе, и реальным реакционноспособным олигомером. На приведенной ниже схеме в качестве примера представлено образование целевых и дефектных по функциональности олигомеров при радикальной полимеризации мономера М, обладающего кратной связью.

Обычно инициатором служит соединение FRQRF, распадающееся под действием тепла или света на два свободных радикала (реакция 1), каждый из которых несет функциональную группу F. Такой радикал взаимодействует сначала с одной молекулой мономера М (реакция 2), а затем в реакции роста цепи со многими (реакция 3), образуя макро-радикал с одной функциональной группой. Рекомбинация двух таких радикалов (реакции 4 и 5) дает бифункциональную макромолекулу с двумя функциональными группами F.

Следует обратить внимание на “паразитные” реакции 6 – 14. Это реакции передачи цепи на растворитель (6, 7) или на полимер (8, 9), в ходе которых образуются функционально-дефектные молекулы,

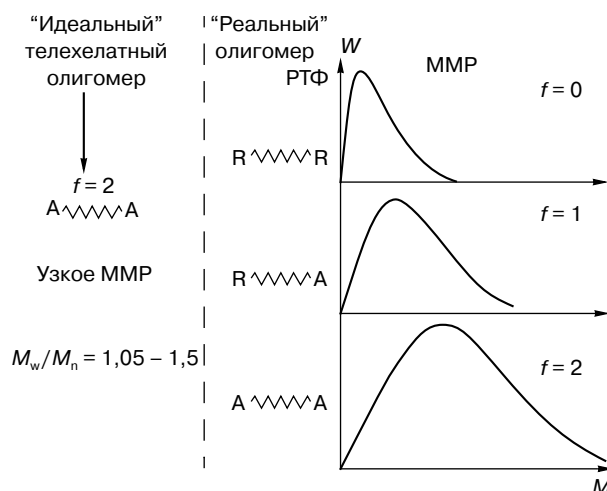


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение (ММР) и распределение по типу функциональности (РТФ) реакционноспособных олигомеров. А – РФГ, R – неактивная концевая группа.

а также соответствующие реакции (10 – 14) роста дефектной цепи. В реакциях (8, 9) зарождаются трифункциональные молекулы. Радикальным инициатором, несущим две гидроксильные группы, является, например, 4,4'-азобис (4-цианопентанол). В таблице 2 представлены данные РТФ гидроксилсодержащих олигобутадиенов, полученных радикальной полимеризацией с этим инициатором; помимо РТФ даны среднечисленные молекулярные массы макромолекул разной функциональности (\bar{M}_{nf}) [4].

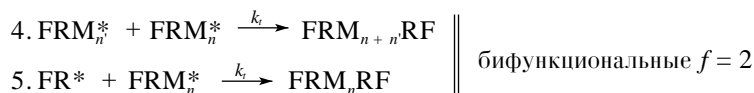
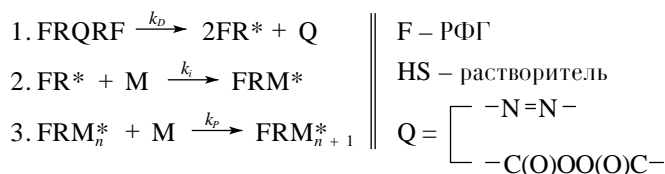
На рис. 3 показано, как в зависимости от природы инициатора меняется РТФ образующегося реакционноспособного олигомера с активными

Таблица 2. РТФ гидроксилсодержащих олигобутадиенов, полученных радикальной полимеризацией при иницировании азобисцианопентанолом ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CN})\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}=\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

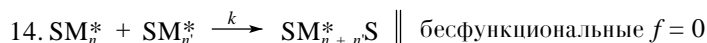
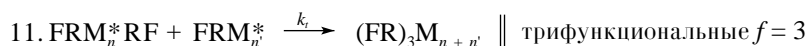
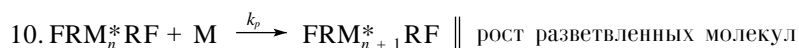
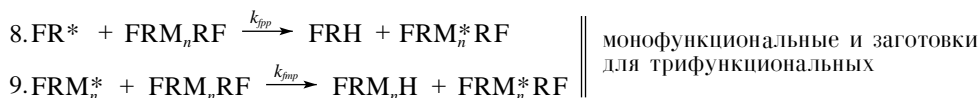
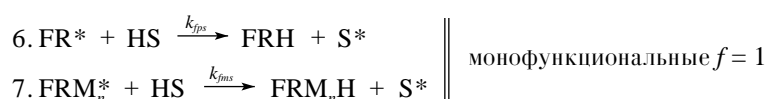
| Содержание ОН-групп, мас. % | \bar{M}_n | Содержание молекул с различной функциональностью, мол. % | | | Из РТФ \bar{f}_n | \bar{M}_{nf} компонентов | | |
|-----------------------------|-------------|--|------|-----|--------------------|----------------------------|------|------|
| | | f=1 | f=2 | f=3 | | f=1 | f=2 | f=3 |
| | | 1,70 | 2060 | 7,4 | | 90,8 | 1,8 | 1,95 |
| 1,60 | 2150 | 5,6 | 93,1 | 1,3 | 1,96 | 500 | 2400 | 3300 |
| 1,40 | 2450 | 6,3 | 90,9 | 2,8 | 1,97 | 850 | 2700 | 3300 |
| 1,22 | 2900 | 3,5 | 94,1 | 2,4 | 1,99 | 1300 | 2900 | 3500 |
| 1,09 | 3030 | 7,1 | 91,5 | 1,4 | 1,94 | 600 | 3200 | 4000 |
| 0,90 | 3760 | 5,8 | 92,8 | 1,4 | 1,96 | 1600 | 3700 | 4600 |

Схема радикальной полимеризации бутадиена (М)

Инициатор



Пути образования дефектных по функциональности макромолекул



функциональными группами (ОН, СООН, рСlСН₂). Другим примером образования функционально-дефектных макромолекул является анионная полимеризация эпоксидов. Полиалкиленэпоксидами с концевыми гидроксильными группами следует отнести к наиболее распространенным олигомерным материалам. В первую очередь это полиэтиленоксидами (ПЭО) с молекулярными массами до 40000, полипропиленоксидами (ППО) с функциональностью 1, 2, 3, 5 или 8 при молекулярных массах до 10 – 20 тысяч и их сополимеры, получаемые исключительно методами анионной полимеризации эпоксидов. Обычными инициаторами анионной полимеризации эпоксидов являются спирты с одной, двумя, тремя и более гидроксильными группами в сочетании со щелочами или соответствующие алкохоляты спиртов.

Анионная полимеризация окисей этилена и пропилена достаточно подробно исследована [5]. Ниже приведена схема ступенчатой полимеризации эпоксидов, в которую включены реакции образования функционально-дефектных молекул.

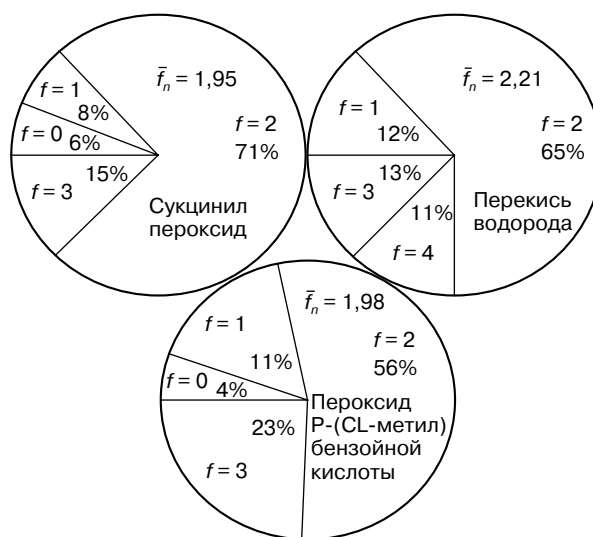
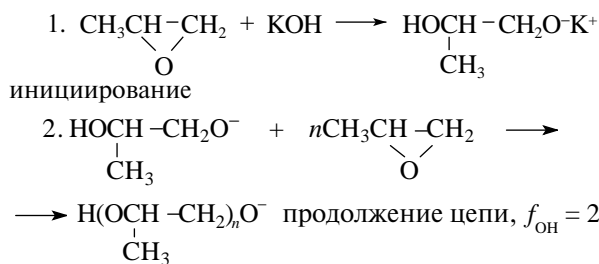


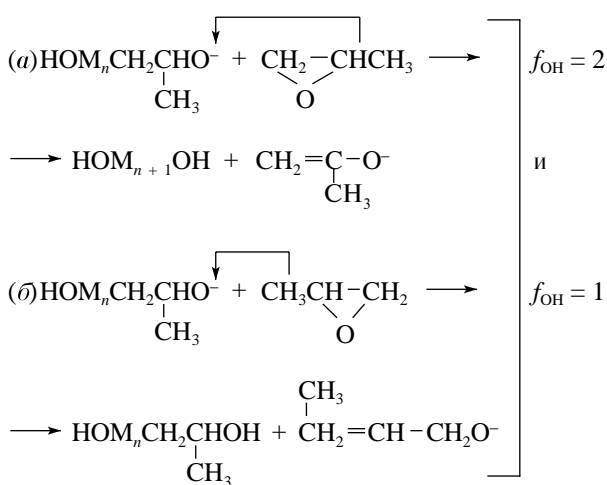
Рис. 3. Диаграмма, демонстрирующая зависимость РТФ олигобутадиенов, полученных радикальной полимеризацией, от типа инициатора. Указаны мольные проценты.

Схема анионной полимеризации эпоксидов

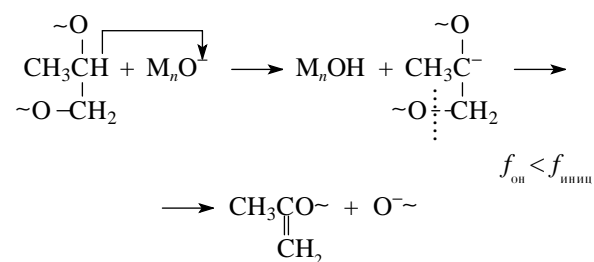


Пути образования функционально-дефектных молекул

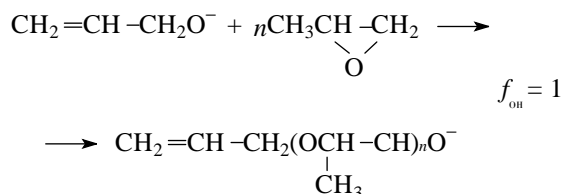
3. Передача цепи с образованием активного центра с двойной связью.



4. Передача цепи с разрывом – путь к образованию двойной связи на конце разорванной цепи.



5. Рост цепи монофункциональной макромолекулы.



В стадии инициирования (1) происходит образование активного центра полимеризации – алколятаниона. Стадия (2) – это рост линейной цепи бифункциональной по гидроксилу макромолекулы

($f_{\text{OH}} = 2$). Реакции (3), (4), (5) ведут к образованию ФДМ. Реакция (3) является главным путем появления монофункциональных макромолекул в случае пропиленоксида. Происходит передача цепи на номер с отрывом протона, в результате чего образуется новый анионный активный центр с двойной связью, причем может образоваться как цис-пропенильная (а), так и аллильная (б) концевые группы. В реакции (4) полимерная цепь атакуется растущим макроанионом, в результате происходит реакция передачи с разрывом цепи, при этом также появляется концевая двойная связь и функциональность по гидроксилу (f_{OH}) синтезированного полипропиленоксида окажется меньше ожидаемой, если исходить из функциональности спирта-инициатора. По реакции (5) происходит рост цепи дефектной макромолекулы. Дефектность по РТФ растет с увеличением молекулярной массы олигомера. При целевом синтезе полипропилендиола доля моноола составляет 2,5 мас. %, при синтезе триола – 3,5 мас. %, при синтезе пентола – 3,7 мас. %. Интересно, что из-за наличия реакции (4) доля диола в полипропилендиоле достигает 14 мас. %, а в полипропиленпентоле более 20 мас. %.

ВЛИЯНИЕ РТФ ИСХОДНОГО РЕАКЦИОННОСПОСОБНОГО ОЛИГОМЕРА НА СВОЙСТВА РЕЗУЛЬТИРУЮЩЕГО ПОЛИМЕРА

Свойства полимерных материалов полученных из РСО, во многом зависят от РТФ исходного олигомерного сырья. Особенно чувствительны физико-механические характеристики к наличию в РСО монофункциональных олигомеров, которые создают дефекты в пространственной структуре сетчатого полимера. На рис. 4 представлены зависимости некоторых физико-механических свойств шитого полиуретана, полученного на основе сополимера тетрагидрофурана и окиси пропилена. Как видно, с увеличением содержания монофункциональной фракции в РСО падает модуль упругости E , прочность на разрыв σ_r и плотность пространственной сетки полиуретана $v_e/V[4]$.

Интересно отметить, что при содержании более 20 мол. % монофункциональной добавки уже не удастся создать сетчатый полимер даже ценой увеличения концентрации триола вплоть до 70 мол. %. Отсюда возникает представление о предельно допустимом содержании монофункциональных групп в сырье $\rho_1^{\text{np}} \approx 20$ мол. %. Для технолога, который должен получить полимерный материал с определенными физико-механическими характеристиками, нужно знать распределение по типу функциональности олигомерного сырья. Обычно в технические условия на олигомерное сырье входит такой параметр, как гидроксильное число, который характеризует суммарную концентрацию активных гидроксильных групп. Однако необходимость знать реальное содержание моно-, би- и трифункциональных

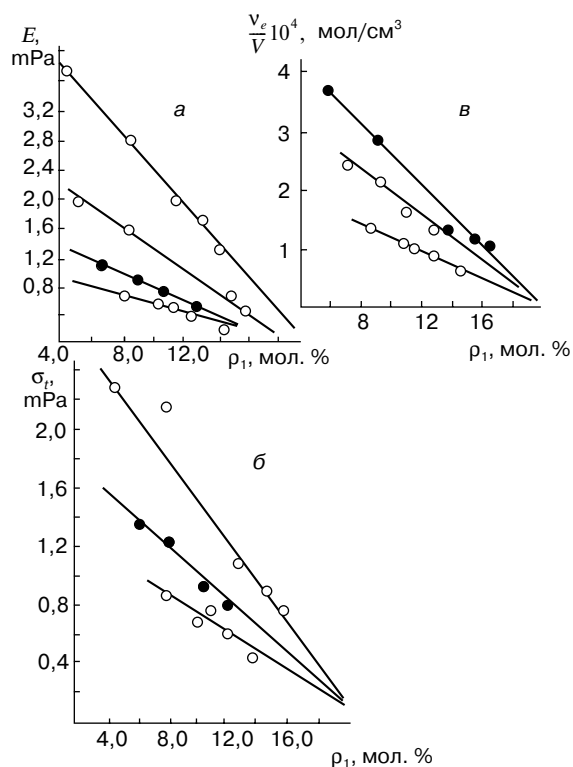


Рис. 4. Свойства полиуретанов, полученных из гидроксилсодержащего сополимера тетрагидрофурана с окисью пропилена ($M_n = 1340$) как функция содержания монофункциональной добавки ρ_1 . Разветвляющий агент – (1, 1, 1) триметилпропан $C_2H_5C(CH_2OH)_3$, его концентрация ρ_3 , мол. %; сшивающий агент – 2,4-толуилдиизоцианат; ρ_1^{np} – предельное значение концентрации монофункциональной добавки, мол. %. a – Модуль эластичности E , $\rho_1^{np} = 19 - 20$ мол. %; b – разрывное напряжение, $\rho_1^{np} = 20$ мол. %; v – плотность сетки, $\rho_1^{np} = 19 - 20$ мол. %. $\rho_1^{np} \cong 20$ мол. % – Предельное значение; выше нет гелеобразования вплоть до ρ_3 (триола) ≤ 70 мол. %. Нет компенсации триолом!

компонентов в смеси требует проведения специального анализа методом хроматографии в критических условиях [4]. Приведу простой пример: при анализе только на ОН-группы смесь эквимолекулярных количеств трифункционального и монофункционального реакционноспособного олигомера имитирует стопроцентное содержание бифункционального олигомера.

СТРУКТУРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОЛИГОМЕРОВ

Проблема определения структуры цепи гетерополимера – это классическая проблема полимерной химии. Важно то, что кроме традиционных структурных различий, макромолекулы могут отличаться последовательностью расположения мономерных звеньев в цепи. На рис. 5 показаны ти-

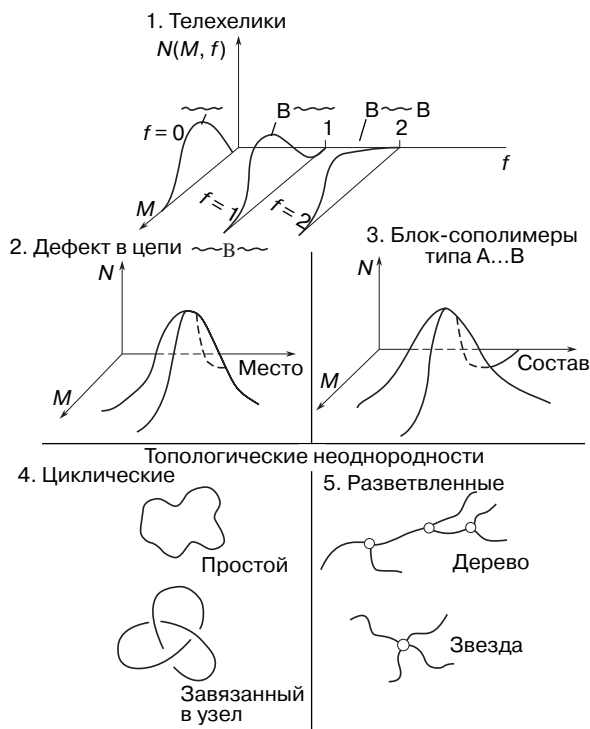


Рис. 5. Типы гетерополимеров, имеющих различные структурные неоднородности.

пы гетерополимеров, различающихся характером структурных неоднородностей. Для наглядности каждый тип неоднородности можно представить в виде поверхности в пространстве трех координат, одна из которых N – число макромолекул, обладающих комбинацией характеристик, представленных положениями на двух других координатных осях.

1. Простейший тип: гетерополимеры различаются числом и природой концов. Каждый вид имеет свое ММР, поэтому для описания следует использовать поверхность с координатами: число частиц N , функциональность f , молекулярная масса M_b .

2. Гомополимер с “примесью” звеньев В. Координаты поверхности на чертеже: число частиц N , M_b , место звена В в цепи.

3. Блок-сополимеры: поверхность в координатах: число частиц N , M_b , состав.

4, 5. Топологические неоднородности: циклы, разветвления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В школьной программе по химии существует раздел, посвященный химии высокомолекулярных соединений. Ученикам должны быть известны такие понятия, как мономер, полимер, степень полимеризации. Эта статья призвана расширить представления о полимерах и методах получения полимерных

материалов через макромономеры — реакционно-способные олигомеры. Совершенно новое понятие — распределение по типу функциональности — (РТФ) должно стать привычной характеристикой макромолекул. Далеко не полный перечень проблем, связанных с использованием РСО при получении полимерных материалов с заданным комплексом свойств, освещен в настоящей статье. Получение каждого из типов материалов, как то: эластичных и жестких полиуретанов, полиуретановых и эпоксидных покрытий, стеклопластиков с использованием в качестве связующего полиэфиракрилатов, жестких и эластичных полиуретановых пен и многих, многих других, требует особого подхода. Этот подход заключается в выборе олигомера с нужным строением цепи, природой и числом функциональных групп, в химических способах отверждения РСО и условиях отверждения (температура, характер смешения компонентов).

Приведенные примеры говорят о том, что любой метод синтеза РСО должен сопровождаться анализом РТФ. Это нужно не только для охарактеризования продукта, но также для оптимизации процесса

получения олигомера. Проблеме количественного анализа РТФ и других типов молекулярной неоднородности будет посвящена следующая статья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология пластических масс / Под ред. В.В.Коршака. М.: Химия. 1985. С. 367, 375.
2. Там же. С. 360.
3. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1986. С. 49, 50.
4. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционно-способные олигомеры. М.: Химия, 1985.
5. Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. М.: Мир, 1965.

* * *

Сергей Генрихович Энтелис, профессор, доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химической физики Российской Академии наук, профессор кафедры химической физики Московского физико-технического института. Соавтор 4 монографий и более 500 научных статей по различным вопросам химии полимеров, химической кинетике и физической химии.