

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1965

Том VII

№ 1

УДК 678.01:53

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА  
И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПОЛИТЕТРАМЕТИЛЕНОКСИДА

*Н. В. Маклецова, И. В. Эпельбаум, Б. А. Розенберг,  
Е. Б. Людвиг*

В предыдущих сообщениях [1, 2] был описан механизм полимеризации тетрагидрофурана в присутствии триалкилоксониевых солей и пятихлористой сурьмы. В настоящей работе исследовали зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса политетраметиленоксида, а также молекулярно-весовое распределение образцов полимеров, полученных с катализаторами, названными выше.

Приведенные в литературе зависимости между характеристической вязкостью и молекулярным весом политетраметиленоксида не могут быть признаны удовлетворительными, так как либо эта зависимость была получена при исследовании олигомерных продуктов [3], либо в качестве растворителя применяли собственный мономер [4], который является «хорошим» растворителем в данной системе ( $\alpha = 0,8$ ).

В настоящей работе было показано, что подходящими растворителями для вискозиметрического определения молекулярного веса политетраметиленоксида являются метилэтилкетон и хлорбензол.

С целью получения зависимости между характеристической вязкостью и молекулярным весом политетраметиленоксида были исследованы вязкость и светорассеяние растворов полимеров различного молекулярного веса. Кроме того, методом турбидиметрического титрования были исследованы молекулярно-весовые распределения образцов полимеров, полученных с различными каталитическими системами, и подтверждены данные [1, 2] о механизме процесса полимеризации тетрагидрофурана, полученные кинетическим методом.

Методика исследования

Образцы полимеров получали в ампулах в условиях, описанных в [1]. Путем последовательного осаждения метиловым спиртом из толуольного раствора был получен ряд узких фракций, каждая из которых затем переосаждалась повторно.

Определение характеристической вязкости фракций полимеров проводили в метилэтилкетоне при  $25^\circ$  в модифицированном вискозиметре Девре (тип Уббелоде). Молекулярные веса фракций определяли по светорассеянию их растворов в хлорбензоле и метилэтилкетоне. Измерения проводили на визуальном нефелометре [5] под тремя углами к первому лучу. Калибровочным материалом служил очищенный бензол, интенсивность которого принимали равной  $1,65 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  [6]. Инкремент показателя преломления измеряли на дифференциальному рефрактометре, причем концентрационная зависимость  $n$  от  $c$  была линейной и соответствовала значениям  $dn/dc = 0,070$  в хлорбензоле при  $\lambda = 4360 \text{ \AA}$  и  $0,095$  в метилэтилкетоне при  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ . Растворы перед измерением очищали от механических загрязнений центрифугированием в поле ускорения  $\sim 20\,000 \text{ g}$ . Для фракций, проявляющих угловую асимметрию рассеяния ( $z$ ), по таблицам Доти и Штейнера [7] находили поправку к молекулярному весу  $P^{-1}$  (90), которая входит в расчетное уравнение светорассеяния:

$$\frac{Hc}{I_{90}} = \frac{1}{MP_{(90)}} + 2A_2c \quad (1)$$

Молекулярно-весовое распределение политетраметиленоксида изучали методом турбидиметрического титрования на фотоэлектрическом турбидиметре, описанном в [8]. В качестве растворителя применяли этиловый спирт, а в качестве осадителя — дистиллированную воду. Титрование проводили при  $35^\circ$ . Экспериментальные кривые турбидиметрического титрования методом графического дифференцирования преобразовывали в дифференциальные кривые молекулярно-весового распределения.

### Результаты и их обсуждение

В таблице представлены результаты измерений молекулярного веса политетраметиленоксида методом светорассеяния.

#### Определение молекулярного веса политетраметиленоксида методом светорассеяния

Фракция №	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$ в хлорбензоле	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$ в метилэтилкетоне	[z] в метилэтилкетоне	$[\eta], \text{dl/g}$	Фракция №	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$ в хлорбензоле	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$ в метилэтилкетоне	[z] в метилэтилкетоне	$[\eta], \text{dl/g}$
I*	—	1500	2,10	2,60	5	150	—	—	0,90
II*	—	990	1,75	2,10	6	110	120	—	0,72
1	530	480	1,20	1,45	7	89	—	—	0,68
2	—	330	—	1,20	8	—	—	—	0,47
3	213	230	—	1,00	9	40	—	—	0,43
4	180	200	—	0,95	10	17	—	—	0,30

\* Фракции I и II выделены из другого образца.

Из рис. 1 следует, что точки, соответствующие молекулярным весам в двух различных растворителях в интервале молекулярных весов от  $17 \cdot 10^3$  до  $15 \cdot 10^5$  принадлежат одной прямой, описываемой уравнением:

$$[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-3} M^{0.5}. \quad (2)$$

На рис. 2, а приведены результаты турбидиметрического титрования образца полимера, полученного при полимеризации тетрагидрофурана с триэтилоксонийтетрафтороборатом в качестве катализатора. Как видно из дифференциальной кривой, молекулярно-весовое распределение носит унимодальный характер и соответствует наиболее вероятному распределению (распределение Флори). Сопоставление этих результатов с найденным значением полимолекулярности для этого образца  $\bar{M}_w / \bar{M}_N = 2$  ( $\bar{M}_w$  — измерено методом светорассеяния,  $\bar{M}_N$  — осмометрически) дает возможность заключить, что данная система является равновесной, причем молекулярные цепи представляют собой «живущие» полимеры [9].

Учитывая, что исследованный образец полимера был дезактивирован тотчас же после установления термодинамического равновесия, можно сделать еще один важный вывод: равновесное молекулярно-весовое распределение в данной полимеризационной системе наступает к моменту достижения термодинамического равновесия, что говорит в пользу отсутствия стадии инициирования при рассмотрении кинетической схемы реакции.

Эти выводы хорошо согласуются с ме-

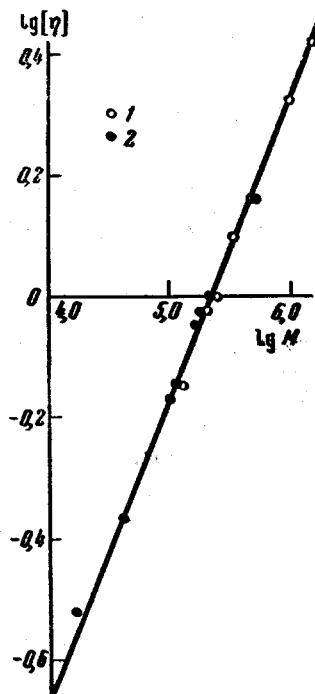


Рис. 1. Зависимость  $\lg [\eta]$  —  $\lg M$  для фракций политетраметиленоксида:

1 —  $M_w$  измерен в метилэтилкетоне, 2 — в хлорбензоле

низмом полимеризации тетрагидрофурана в присутствии триалкилоксивых солей, выведенным на основании кинетических данных [2].

На рис. 2, б представлено молекулярно-весовое распределение образца полимера, полученного при полимеризации тетрагидрофурана под действием пятихлористой сурьмы. Как видно из рисунка, полимолекулярность этого образца несколько больше, чем образца политетраметиленоксида, полученного в присутствии триалкилоксониевой соли, причем значительную долю полимера составляет низкомолекулярная часть. Это подтверждает также значение отношения  $\bar{M}_w / \bar{M}_N = 2,8$ .

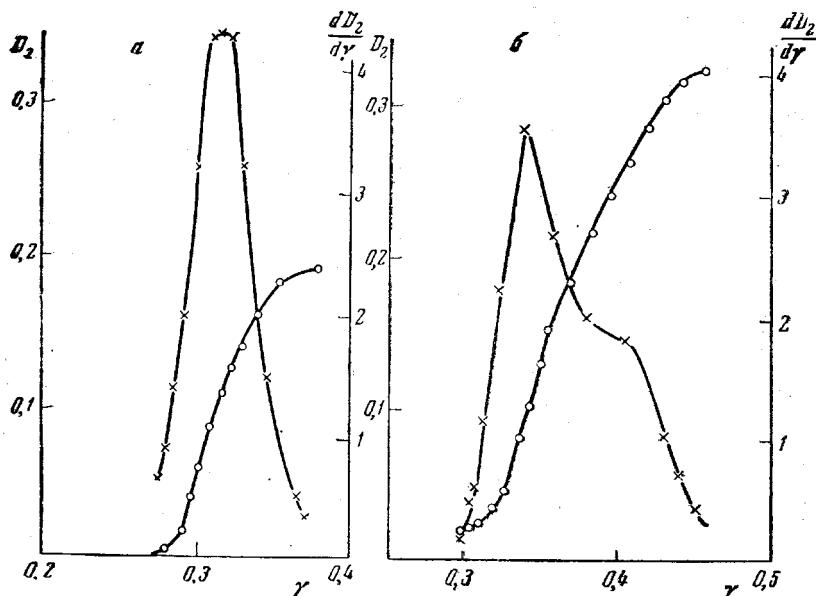


Рис. 2. Молекулярно-весовое распределение политетраметиленоксида:  
а — катализатор  $[(C_2H_5)_3O]^+BF_4^-$ , б — катализатор  $SbCl_5$

Такое отличие молекулярно-весовых распределений двух образцов полимеров свидетельствует о появлении в системе тетрагидрофуран — пятихлористая сурьма во все время роста полимерных цепей новых активных центров, т. е. о параллельном протекании реакций инициирования и роста цепей. Этот же вывод является результатом кинетического исследования данной системы.

Следует отметить, что достижение равновесного молекулярно-весового распределения при инициировании полимеризации тетрагидрофурана под действием  $SbCl_5$  очень затруднено, так как, с одной стороны, после установления термодинамического равновесия еще протекает реакция инициирования, что вызывает увеличение полимолекулярности; с другой стороны, даже после полного исчерпания катализатора, т. е. после его превращения в активные центры, стремлению системы прийти в равновесное состояние ( $\bar{M}_w / \bar{M}_N = 2$ ) будет препятствовать чрезвычайно высокая вязкость. ( $\bar{M}_N = 2$ ) будет препятствовать чрезвычайно высокая вязкость.

Представляет интерес получить информацию о влиянии различных факторов при полимеризации на характер молекулярно-весового распределения в данной системе, что является предметом наших дальнейших исследований.

В заключение выражаем благодарность за обсуждение настоящей работы С. С. Медведеву и А. Р. Гантмакер.

## Выходы

1. Исследована вязкость и молекулярный вес политетраметиленоксида в двух растворителях (метилэтилкетон и хлорбензол) и получено соотношение  $[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-3} M^{0.5}$ .
2. Методом турбидиметрического титрования исследовано молекулярно-весовое распределение двух образцов полимера, полученных с различными катализаторами, и показано их существенное различие, связанное с различными механизмами инициирования.
3. Полученные результаты согласуются с кинетическими данными о полимеризации тетрагидрофурана [2].

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
4 III 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2030, 1964.
2. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2035, 1964.
3. W. J. Miltbach, A. Adicoff, Industr. and Engng. Chem., 52, 772, 1960.
4. K. C. Burrows, B. E. Crowe, J. Appl. Polymer Sci., 6, 465, 1962.
5. И. Г. Соболева, Приборы и стенды, Тр. ин-та технико-экономической информации АН СССР, 1956, стр. 499.
6. D. K. Carpenter, W. R. Krigbaum, J. Chem. Phys., 24, 1041, 1956.
7. P. Doty, R. F. Steiner, J. Chem. Phys., 18, 1211, 1950.
8. Н. А. Правикова, Л. Г. Рябова, Ю. П. Вырский, Высокомолек. соед., 5, 1165, 1963.
9. W. Brown, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., 54, 416, 1958.

## DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT AND MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYTETRAMETHYLENOXIDE

N. V. Makletsova, I. V. Epstein, B. A. Rosenberg, E. B. Lyudvig

### Summary

The molecular weights of polytetramethylenoxide in chlorobenzene and methyl ethyl ketone solutions have been determined by the light scattering method and an empirical relation has been derived for the intrinsic viscosity and molecular weights in these solutions at 25°  $[\eta] = 2,1 \cdot 10^3 \cdot M^{0.5}$ . The molecular weight distribution of two polytetramethylenoxide specimens obtained with different catalysts ( $(R_3O)^+BF_4^-$  and  $SbCl_5$ ) has been investigated. A considerable difference in the polydispersity of the two specimens has been revealed. It has been suggested that this difference is associated with different initiation mechanisms.