

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64;547.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ

*P. A. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина,
С. Г. Энтелис*

Разработан метод определения концентрации активных центров в катионной полимеризации. В качестве обрызывающего агента выбран тетраэтиламмоний пикрат, который с растущими макрокатионами образует концевые группы, дающие возможность количественного определения их методом УФ-спектроскопии. Избыток тетраэтиламмоний пикрата отделяли от полимера методом бумажной хроматографии. Предложенный метод применен для изучения кинетики изменения концентрации активных центров в процессе полимеризации ТГФ.

При исследовании кинетики и механизма катионной полимеризации простых циклических эфиров было показано [1–5], что она не всегда протекает по механизму «живых» цепей и прекращается задолго до полного (или равновесного, в случае ТГФ) превращения мономеров. Очевидно, концентрация активных центров (АЦ) в подобных системах не равна концентрации введенного катализатора и может изменяться во времени.

В связи с этим значительный интерес представляет изучение кинетики реакций зарождения и гибели АЦ в полимеризационной системе методом количественного определения концентрации растущих макрокатионов.

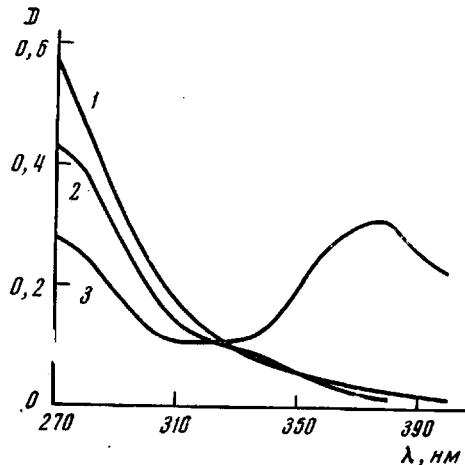


Рис. 1. УФ-спектры поглощения:

I — ТНА, ТНФ, ПТГФ с ТНФЭГ в ТГФ, $[TNA] = [TNF] = 5 \cdot 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; *2* — продуктов взаимодействия ТЭАП с BF_3 -ТГФ в ТГФ CH_3NO_2 ; общая концентрация продуктов = 2,3- $\cdot 10^{-5}$ моль/л; *3* — ТЭАП в ТГФ — CH_3NO_2 . $[TEAP] = 2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

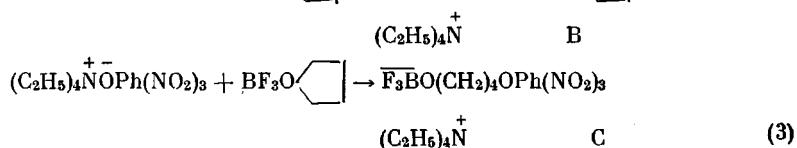
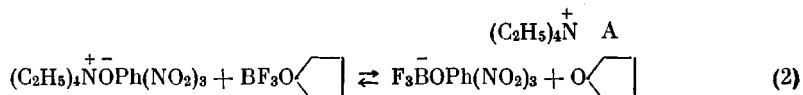
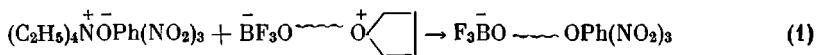
катионом образует тринитрифенилэфирную
чительным коэффициентом поглощения ($\varepsilon =$

В зоне реакции ТЭАП взаимодействует не только с растущими полимерными цепями ($F_3^-BO \sim\sim^+O-$), но и с молекулами комплекса $BF_3 \cdot TG\Phi$.

Хроматографическое определение АЦ с помощью этилата натрия [6] может быть применено лишь для полимеров, которые разлагаются при гидролизе (щелочном или кислотном). Наиболее удобным и достаточно чувствительным методом определения концентрации АЦ, по нашему мнению, является спектрофотометрия в УФ-области. Однако использование феноксида натрия [7] для введения в полимер Феноксигруппы с последующим определением концентрации ее в УФ-области спектра ограничено сравнительно небольшим коэффициентом поглощения ($\epsilon_{\text{макс}} = 1930 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ при $\lambda = 272 \text{ нм}$) и относительной неустойчивостью самого феноксида натрия.

Поэтому в качестве обрывающего агента был выбран тетраэтиламмоний пикрат (ТЭАП), который достаточно устойчив на воздухе, хорошо растворим в воде и органических растворителях и при взаимодействии с растущим макро-группой (ТНФЭГ), обладающую зна-
13600 л/моль·см при $\lambda = 250$ нм).

Схематически эти реакции можно представить следующим образом:



Таким образом, после добавления ТЭАП в реакционную смесь в системе присутствуют, по крайней мере, четыре продукта: А, В, С и непрореагировавшая соль ТЭАП.

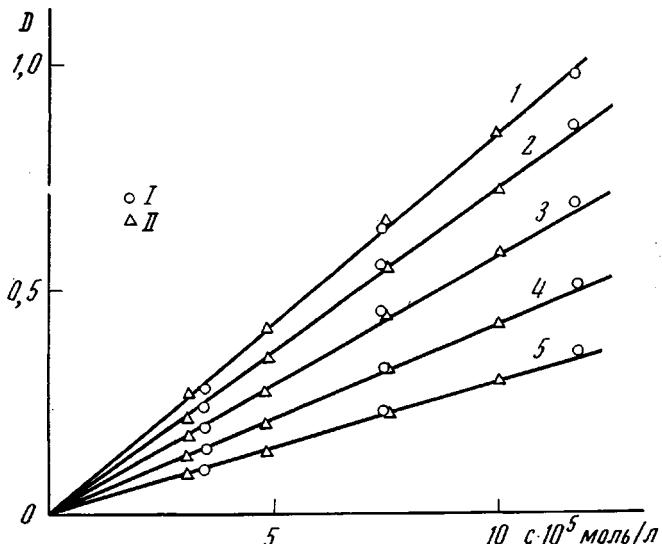


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов ТНА (I) и ТНФ (II) в ТГФ от концентрации при $\lambda=260$ (1), 270 (2), 280 (3), 290 (4), 300 нм (5)

Как видно из рис. 1, при равных концентрациях спектры продуктов А и модельных соединений ТНА и ТНФ очень близки.

Из рис. 2 видно, что для ТНА и ТНФ величина ϵ практически одинакова.

Вышеупомянутые результаты находятся в соответствии с данными работы [7], где было показано, что фенетол, ω -метоксибутилфениловый эфир, а также полимеры ТГФ с феноксильными группами имеют одинаковые спектры. Поэтому, зная коэффициенты поглощения ТНА и ТНФ, можно рассчитать концентрацию продукта А.

Небольшое отличие спектров продуктов В и С, полученных при взаимодействии ТЭАП и $BF_3\cdot TG_2$, от спектров модельных соединений и продукта А (рис. 1) связано, видимо, с близостью биполярного конца молекулы к $-OPh$ -группе.

Спектр исходной соли ТЭАП существенно отличается от спектров продуктов ее взаимодействия А, В и С наличием максимума при $\lambda=370$ нм (рис. 1).

За счет различной растворимости продуктов гидролиза А, В и С бумажная хроматография дает возможность четко разделить пробу реакционной смеси на полимер с концевыми ТНФЭГ (продукт А), продукт С и ТЭАП, вместе с которым определяется и пикрат-ион, образовавшийся при разложении В. Каждую фракцию переводили в раствор, где спектрофотометрически определяли содержание соответствующего вещества. В результате оказалось возможным удовлетворительно свести баланс по ТЭАП.

Как видно из таблицы, основное количество введенного ТЭАП после хроматографирования выделяется в неизменном виде, количество прореагировавшего ТЭАП составляет лишь несколько процентов от введенного. Определение концентрации АЦ производили по количеству ТНФЭГ, содержащихся в полимере.

Разработанный метод определения АЦ применен для изучения кинетики изменения АЦ в процессе полимеризации ТГФ под действием $BF_3\cdot TG_2$ и ОП. Как видно

**Баланс по ТЭАП при полимеризации ТГФ под действием
BF₃·ТГФ — окись пропилена (ОП)**

([BF₃·ТГФ]₀ = [ОП]₀ = 9,3 · 10⁻³ моль/л; [ТГФ] = 12,3 моль/л;
20°; количество ТЭАП в виде соединения С 0,0005 г)

Время, мин.	Введено ТЭАП, г	Извлечено пикрат-иона в пересчете на ТЭАП, г	Количество ТЭАП в полимере, г	Всего извлечено в расчете на ТЭАП	
				г	%
10	0,0263	0,0242	0,0009	0,0256	97,3
30	0,0324	0,0290	0,0017	0,0312	96,3

из рис. 3, в данной полимеризационной системе инициирование не является мгновенным, и, благодаря гибели АЦ, их максимальная концентрация значительно ниже исходной концентрации инициирующей системы, что хорошо согласуется с кинетическими закономерностями исследуемого процесса и МВР продуктов [1].

Экспериментальная часть

Обычная методика очистки полимера от непрореагировавшего ТЭАП и соединения В многократным переосаждением приводила к значительным потерям, поэтому была использована бумажная хроматография.

Хроматографическую бумагу марки С на сутки помещали в 10%-ный (по объему) раствор \textmu -гексилового спирта в ТГФ, после чего сушили и при непрерывном

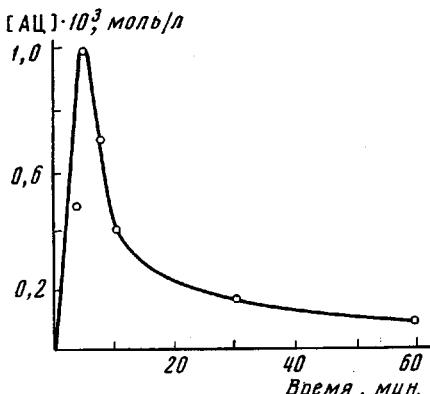


Рис. 3

Рис. 3. Изменение концентрации АЦ при полимеризации ТГФ при 20°, в массе, [BF₃]₀ = [ОП]₀ = 9,3 · 10⁻³ моль/л

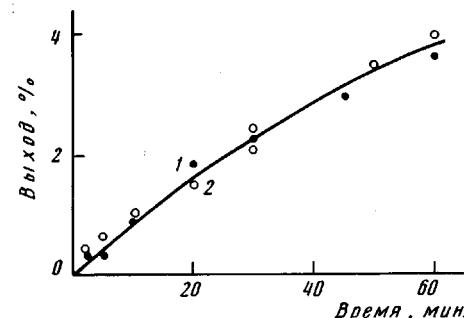


Рис. 4

Рис. 4. Кинетическая кривая полимеризации ТГФ при 20° в массе, полученная ампульным методом с обрывающими агентами: водой (1), ТЭАП (2), [BF₃]₀ = [ОП]₀ = 9,3 · 10⁻³ моль/л

испарении растворителя наносили на нее в виде полосы раствор полимера в ТГФ с избытком обрыгающего агента. Хроматографирование производили нисходящим проточным методом в хроматографическом шкафу типа ЛАБОР ОЕ-301. В качестве элюента использовали 1%-ный раствор \textmu -гексилового спирта в воде. Полимер, практически нерастворимый в воде, остается на стартовой полосе. Специальными опытами было показано, что в условиях хроматографирования гидролиз тринитрофенил-эфирной связи, если и происходит, то в незначительной степени (5–10%).

Бумажная хроматография водным раствором \textmu -гексилового спирта позволяет отделить соединение В, содержание которого соответствует концентрации АЦ, от полимера. При хроматографировании исходная смесь разделялась на три части, каждая из которых была экстрагирована и спектрально идентифицирована. Первая – хорошо растворимая в воде соль пикриновой кислоты желтого цвета, вторая – вероятно, соединение С коричневого цвета и третья – оставшийся на стартовой полосе полимер.

Поскольку экстрагирование полимера из бумаги в аппарате Сокслета в данном случае неприемлемо из-за деструкции ПТГФ при нагревании, для этой цели использовали прибор для низкотемпературной многократной экстракции в вакууме. Экстракцию проводили до тех пор, пока ТГФ не становился бесцветным. Раствор экстрагированного полимера количественно переносили в заранее взвешенную колбу и снижали спектр. О полноте удаления непрореагировавшего ТЭАП из полимера судили

по отсутствию максимума поглощения при $\lambda = 370$ нм, характерного для пикрат-иона.

Определение концентрации ТНФЭГ проводили с помощью спектрофотометра СФ-4А. Спектры полимеров снимали в растворах ТГФ, а спектры ТЭАП в воде.

Полимеризацию ТГФ проводили в массе при 20° и $[BF_3 \cdot TG]_0 = [OP]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Реакцию осуществляли в стеклянных ампулах, заполненных мономером в вакууме на цельнопаянной установке. Через определенные промежутки времени в полимеризационную систему вводили 1,5–2,5-кратный по отношению к катализатору избыток ТЭАП в нитрометане. Смесь встраивали и выливали в заранее взвешенные колбочки. В некоторых случаях одну часть раствора высушивали в вакууме и определяли выход полимера, а другую наносили на заранее подготовленную хроматографическую бумагу для отделения непрореагировавшего ТЭАП от полимера. В остальных случаях всю реакционную массу высушивали для определения выхода полимера, затем растворяли в ТГФ и наносили на хроматографическую бумагу. Как видно из совпадения кинетических кривых, полученных при использовании в качестве обрывающих агентов ТЭАП и воды (рис. 4), ТЭАП мгновенно и количественно реагирует с растворенным макрокатионом.

ТЭАП получали обменной реакцией между пикратом серебра (ПС) и тетраэтиламмоний иодидом: раствор ТЭАП отделяли от выпавшего в осадок иода серебра и сушили в вакууме. ТЭАП хранили на воздухе.

Модельные соединения — ТНА и ТНФ, синтезированные из ПС и соответствующего алкилиодида, неоднократно перекристаллизовывали из спирта (ТНА из метилового, ТНФ из этилового). Они имели следующие табличные температуры плавления: ТНА — 68 [8] и ТНФ — 76,5 [9].

Реагенты. Очистку окиси пропилена и BF_3 производили по [1], а ТГФ — по [10]. Нитрометан сушили над $CaCl_2$ в течение нескольких суток, затем разгоняли над $CaCl_2$ на ректификационной колонке, отбирали фракцию с $t_{кип} = 100,8^\circ$. *n*-Гексиловый спирт разгоняли над $CaCl_2$, отбирали фракцию с $t_{кип} = 157^\circ$.

Описанный выше метод прямого определения концентрации АЦ при катионной полимеризации может быть применен в других полимерных системах. В настоящее время нами проводятся измерения концентрации АЦ при полимеризации ТГФ на различных каталических системах и его сополимеризации с α -окисями.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A10, 315, 1968.
2. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 989, 1969.
3. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A12, 1033, 1970.
4. Д. Д. Новиков, Диссертация, 1970.
5. Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A10, 2589, 1968.
6. V. Jaaks, K. Boehlke, E. Eberius, Makromolek. Chem., 118, 354, 1968.
7. T. Saegusa, S. Matsuura, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1559, 1968.
8. J. Meisenheimer, Ann. chimie, 323, 242, 1902.
9. K. Olivier, H. Berger, Recueil trav. chim., 46, 613, 1927.
10. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1964.

УДК 541(64+14):66.085

ВЫЯВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В. В. Гурьяннова, А. Б. Блюменфельд, Э. Е. Сайд-Галиев,
Т. Л. Перцова, Б. М. Коварская

С помощью кислорода, содержащего изотоп O^{18} , определен вклад окислительных реакций в процессах фотоокисления некоторых гетероцепных полимеров. Полученные результаты свидетельствуют о большей склонности алифатических систем по сравнению с ароматическими к взаимодействию с атмосферным кислородом.

Фотодеструкция полимеров в присутствии кислорода представляет собой сложный комплекс фотолитических и окислительных реакций. До сих пор не удавалось оценить вклад окислительных процессов в случае кислородсодержащих гетероцепных полимеров, так как наличие атомов кислорода в продуктах деструкции не яв-