

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

Том (A) XVI

1974

№ 5

УДК 541.64:539.107:535.24

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
АНИОННОГО ПОЛИ- α -МЕТИЛСТИРОЛА
МЕТОДОМ СПЕКТРОТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

***В. И. Кленин, А. Ф. Подольский, С. Ю. Щеголев,
Б. И. Шварцбурд, Н. Е. Петрова***

Методом спектротурбидиметрического титрования (СТТ) исследовано МВР образцов поли- α -метилстирола, полученных в одинаковых условиях с использованием анионных катализаторов различного строения. Расчет кривых растворимости полимера проведен с учетом степени дисперсности и относительного показателя преломления частиц осажденного полимера. Обнаружено, что размер частиц дисперсной фазы не сохраняется постоянным в течение титрования системы поли- α -метилстирол – циклогексан – октанол. Прямым сопоставлением кривых растворимости с кривыми мутности систем показано, что традиционный вариант метода турбидиметрического титрования непригоден для оценки МВР исследованных образцов. Установлено, что бимодальность МВР (по данным СТТ и дробного осаждения) полимера, образующегося при полимеризации α -метилстирола на α -нафтилнатрии и n -бутиллитии невозможно объяснить с позиций «ступенчатого» механизма полимеризации.

В работах [1, 2] предложен новый метод определения кривых растворимости полимеров по спектротурбидиметрическому титрованию (СТТ) растворов. Определение кривых растворимости (зависимости M_γ от γ , где M_γ – концентрация (g/dl) осажденного полимера, γ – объемная доля осадителя) методом [1, 2] проводится с учетом размера и показателя преломления частиц осажденного полимера, поэтому он свободен от ограничений классического варианта метода турбидиметрического титрования [3, 4].

Кривые растворимости содержат информацию о МВР полимера и даже при отсутствии калибровочных данных позволяют оценить степень однородности полимера.

В данной работе методом СТТ изучали МВР образцов поли- α -метилстирола (ПМС), полученных в одинаковых условиях с использованием анионных катализаторов различного строения (таблица).

Условия получения ПМС на анионных катализаторах в ТГФ при -78°

Образец, №	Катализатор	Концентрация, моль/л		Глубина полимери- зации X	$M_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M} \cdot 10^{-3} = M_0 \frac{m_0 X^*}{c_0}$
		катализатора c_0	мономера m_0			
1	α -Нафтилнатрий	0,010	2,0	0,96	178	23
2	«Живой» полимер	0,003	1,0	1,0	78	78
3	n -Бутиллитий	0,010	1,2	0,775	70	11

* M_0 – молекулярный вес мономерного звена.

В рамках метода [1, 2] возможно не только определение кривых растворимости и анализ МВР полимеров, но и получение информации о структуре дисперсной системы осажденного полимера (размере частиц \bar{r}_λ , числовой концентрации N , см^{-3}). Поэтому наряду с кривыми растворимости, которые мы находили при помощи уравнения (10) работы [2], определяли зависимости \bar{r}_λ и N от γ при титровании образцов по уравнениям (13) и (16) работы [2]. Эти данные позволяют оценить влияние структуры формирующейся дисперсной фазы на характер информации, получаемой из турбидиметрических измерений, а также позволяют изучать механизм образования и взаимодействия частиц при турбидиметрическом титровании [5].

Для определения M_y , \bar{r}_λ и N необходимо иметь калибровочные зависимости следующих величин: структурного фактора v в уравнении (10) работы [2] от волнового экспонента n , коэффициента рассеяния частиц $K = K(\alpha, m)$ и волнового экспонента $n = n(\alpha, m)$ от относительного размера $\alpha = 2\pi\bar{r}_\lambda\mu_0/\lambda$ и относительного показателя преломления $m = \mu/\mu_0$ частиц (λ — длина волны света, μ и μ_0 — показатели преломления частиц и дисперсионной среды соответственно). Эти зависимости рассчитывали по теории Ми [6] на ЭВМ «Одра-1013» в интервалах $1,01 \leq m \leq 1,15$ (с шагом $\Delta m = 0,01$) и $0 < 2\alpha (m-1) \leq 3$ (с шагом $\Delta\alpha = 0,2$) [7]. Для примера на рис. 1 представлены зависимости v от n и n , K от α при $m = 1,12$.

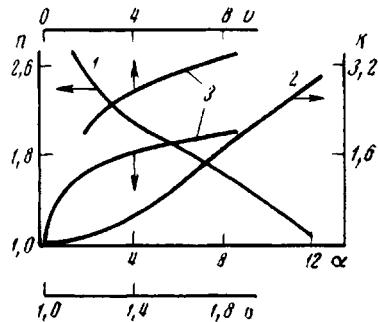


Рис. 1. Калибровочные зависимости n (1), K (2) от α и n от v (3) при $m=1,12$

Экспериментальная часть

Образцы ПМС получали при полимеризации α -метилстиrola (МС) анионными катализаторами в ТГФ.

МС очищали четырехкратным промыванием 15%-ным раствором бисульфита калия, сушили хлористым кальцием и разгоняли в вакууме над проволокой натрия. Перед переконденсацией в реакционные ампулы МС дополнительно очищали над сплавом калия с натрием. ТГФ кипятили 12 час. с едким кали, 6 час. с натриевой проволокой и разгоняли над проволокой натрия в атмосфере аргона. Дополнительную осушку ТГФ производили с помощью трифенилметилкалия или нафтилиннатрия. Полимеризацию МС проводили в специальных ампулах с двумя уширениями, разделенных стеклянной перегородкой и снабженных дилатометром. В одну часть ампулы переконденсировали мономер и растворитель, в другую вводили раствор катализатора с помощью шприца специальной конструкции.

Все операции по заполнению реакционных ампул и очистке мономера и растворителя производили на специальной высоковакуумной установке. Реакционные ампулы и дозировочные мерники предварительно прогревали в вакууме при $200-250^\circ$ в течение 2–2,5 час. при неоднократной промывке сухим аргоном. Заполненные ампулы термостатировали, разбивали стеклянным бойком перегородку и смешивали катализатор с раствором мономера. После завершения полимеризации полимер высаживали метанолом, переосаждали и сушили в вакууме при 60° . Молекулярные веса определяли вискозиметрически в толуоле при 30° , расчет производили по формуле $[\eta] = 1,16 \cdot 10^{-4} M_w^{0,714}$ [8].

СТТ образцов проводили на серийном фотоэлектротурбидиметре ФЭТ. Система растворитель (циклогексан) – осадитель (октанол) оказалась оптимальной в связи с тем, что она обеспечивала осаждение каждого образца в подходящем диапазоне $\Delta\gamma$ и позволяла исключить поправку на изменение показателя преломления частиц в ходе титрования $(m_1-1)^{-1}$ [2], так как циклогексан и октанол имеют весьма близкие показатели преломления (1,429 и 1,424 соответственно). Растворитель и осадитель очищали перегонкой. Исходная концентрация для всех образцов составляла $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ г/дл, температура титруемого раствора $25 \pm 0,1^\circ$, скорость подачи осадителя 0,41 мл/мин, скорость перемешивания 64 об/мин. На этапах титрования измеряли τ и n из спектра мутности $\tau = \tau(\lambda)$ [2]. Для определения M_y , \bar{r}_λ и N от γ использовали калибровочные кривые рис. 1.

Плотность полимера $d_0 = 1,029 \text{ г/см}^3$ определяли пикнометрически из зависимости плотности бензольных растворов от концентрации полимера (г/см^3) по аддитивному закону. Показатель преломления полимера $\mu = 1,604$ определяли из инкремента показателя преломления бензольных растворов по уравнению Гладстона – Дейла. Измерения проводили на рефрактометре ИРФ-23 для зелено-линии ртути. Таким образом, оценивали значение относительного показателя преломления частиц $m = 1,12$ и величину константы в уравнении (10) работы [2] $s = 3 \cdot 10^{-3} \text{ г}/100 \text{ см}^2$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены интегральные кривые растворимости и кривые мутности образцов.

Графическим дифференцированием кривых рис. 2 определяли дифференциальные кривые растворимости и мутности исследованных образцов (рис. 3). Кривые растворимости $dM_\gamma/d\gamma$ от γ преобразовали в координат-

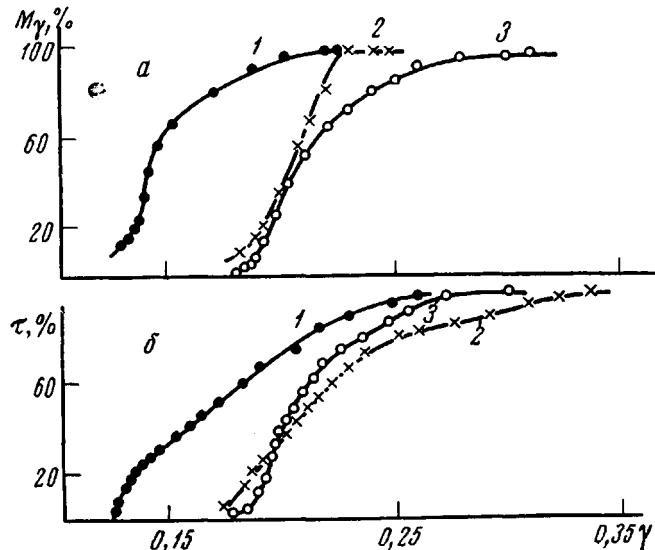


Рис. 2. Интегральные кривые растворимости (а) и мутности (б) образцов ПМС. Здесь и на рис. 3–5 цифры у кривых – номера образцов в таблице

ную систему dW/dM от $M (W = 1 - 0,01M_\gamma, \%)$ с помощью зависимости $M = M(\gamma)$. Характер этих кривых (моно-мультиodalность) (рис. 4) соответствует МВР полимера вследствие малой полидисперсности образцов ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1,2$).

Результаты измерений размера и числа частиц в единице объема (рис. 5) показывают, что ни в одном из опытов структура дисперсной фазы осажденного полимера не сохраняется неизменной в течение всего процесса титрования. Общим для всех образцов является уменьшение \bar{r}_λ с одновременным резким возрастанием N в начале титрования. Подробное изучение механизма формирования частиц дисперсной фазы при титровании ПС в системе бензол – метанол [5], а также данные, представленные на рис. 5, дают основание полагать, что такие изменения параметров \bar{r}_λ и N в начале титрования связаны с разрушением первоначально образующихся агрегатов частиц до минимального уровня \bar{r}_λ^0 .

Степень дисперсности частиц образца 3 оставалась после этого неизменной в течение титрования, а по мере осаждения полимера росла концентрация N (рис. 5, кривые 3). У образцов 1 и 2 после достижения минимального \bar{r}_λ^0 размер частиц увеличивался в ходе титрования, тогда как числовая концентрация уменьшалась. Это свидетельствует о процессе коагуляции частиц осаждающегося полимера. По-видимому, есть основа-

ния считать, что коагуляция частиц в этих коллоидных системах является их характерным свойством. Скорость коагуляции может быть весьма различной (кривые 1, 2, рис. 5) и в некоторых случаях настолько малой, что за время данного эксперимента существенно не меняется степень дисперсности колloidной системы (кривая 3, рис. 5, а). Вопрос о причине той или иной скорости коагуляции является сложным и требует специального изучения. В нашем случае важно, что при помощи метода СТТ [1, 2] можно контролировать изменение размера частиц при коагуляции и учитывать его при оценке МВР полимеров.

Вследствие того, что размер частиц у образцов 1 и 2 меняется в течение всего титрования, между кривыми растворимости и кривыми мутности этих образцов (которые в классическом варианте метода [3, 4] отождествляются с кривыми растворимости) нет даже качественного согласия

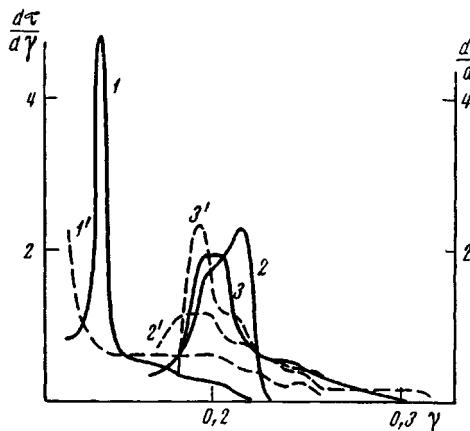


Рис. 3. Дифференциальные кривые растворимости (1-3) и мутности (1'-3')

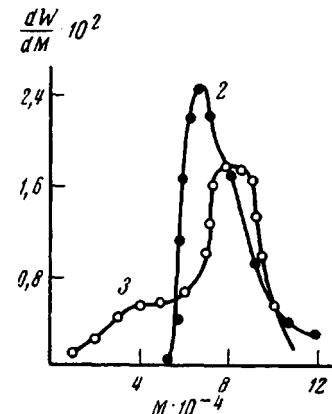


Рис. 4. Зависимость dW/dM от M образцов ПМС

(рис. 3, кривые 1, 1', 2, 2'). У образца 3 размер частиц меняется только в начале титрования, оставаясь постоянным на последующих этапах (кривая 3, рис. 5, а), и в этом случае кривые растворимости и мутности, по крайней мере, качественно согласуются (кривые 3, 3', рис. 3).

Полученные результаты (рис. 3, 5) показывают, что классический метод турбидиметрического титрования [3, 4] вряд ли пригоден для определения МВР этих систем, так как заранее невозможно предсказать, будут ли меняться размер частиц или останется постоянным в ходе турбидиметрического титрования.

В процессе роста полимерных цепей на ионных парах и свободных карбанионах [9-12] независимо от строения исходного щелочноорганического соединения кривые МВР должны быть унимодальными с величиной полидисперсности, определяемой соотношением величин констант инициирования k_i и роста k_p полимерных цепей [13, 14]. Кривые растворимости исследованных образцов (рис. 3) и кривые dW/dM от M образцов 2 и 3 (рис. 4) показали, что полученные нами МВР (по данным СТТ и дробного осаждения — рис. 6) являются бимодальными при использовании в качестве катализатора α -нафтилнатрия и *n*-бутиллития (рис. 3, 4, 6).

МВР ПМС, полученного с использованием динатрийтетрамера МС («живого» полимера), является унимодальным (рис. 3, кривая 2; рис. 4, кривая 2').

Несмотря на наличие двух максимумов полученные полимеры имеют небольшую величину полидисперсности $U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 \approx 0,18$. Ранее при

исследовании МВР методом дробного осаждения ПМС полученного с использованием α -нафтилнатрия [15] также была обнаружена бимодальность МВР полимеров с небольшой величиной полидисперсности ($U = 0,08$ при концентрации катализатора $c_0 = 0,017 \text{ моль/л}$ и $U = 0,17$ при $c_0 =$

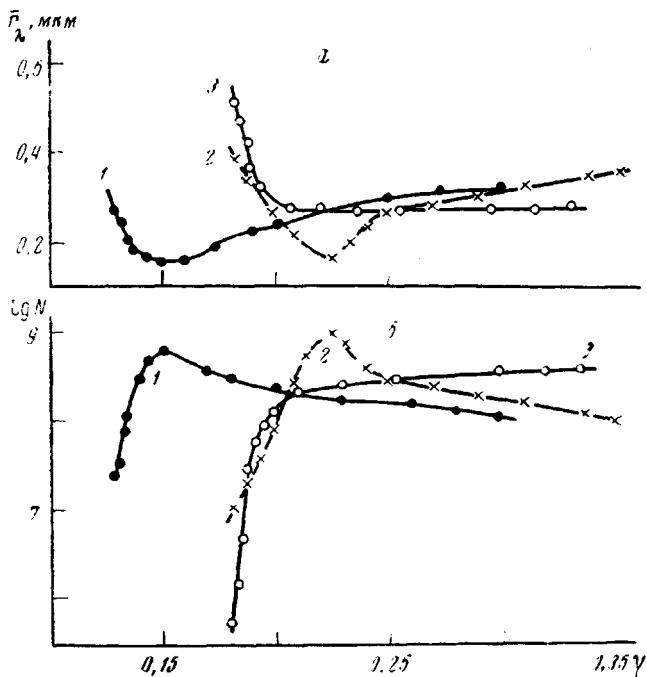


Рис. 5. Зависимость \bar{r}_λ (а) и $\lg N$ (б) образцов ПМС от γ

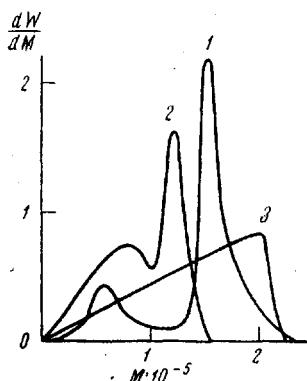


Рис. 6

Рис. 6. Дифференциальные кривые МВР ПМС, полученного на α -нафтилнатрии в ТГФ при 78° , $m_0 = 2,0$, $c_0 = 0,017 \text{ моль/л}$:

1 — кривая, полученная методом дробного осаждения, 2 — рассчитанная для «координационного» механизма анионной полимеризации [15], 3 — рассчитанная для «ступенчатого» механизма полимеризации при $k_u = 3 \cdot 10^{-3}$, $k_p = 45 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

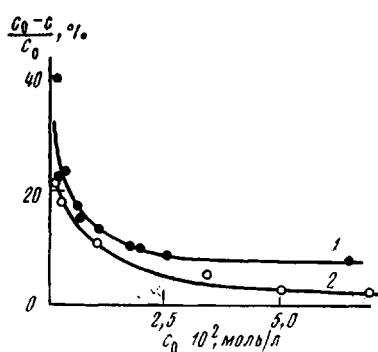


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $(c_0 - c)/c_0$ от c_0 при полимеризации МС в ТГФ при -78° на α -нафтилнатрии (1) и n -бутиллитии (2)

$= 0,001 \text{ моль/л}$). Использование данных по кинетике полимеризации МС в ТГФ при -78° позволило определить отношение $k_u/k_p = 10^{-5}$ при использовании n -нафтилнатрия [15] и $k_u/k_p = 0,5 \cdot 10^{-5}$ при использовании n -бутиллития. Такое различие в величинах k_u и k_p полимерных цепей

приводит к небольшому проценту использования катализатора на рост полимерных цепей (рис. 7) *.

В этом случае, исходя из представлений «ступенчатого» механизма с допущением роста полимерных цепей на ионных парах и свободных карбанионах [9–13] следовало бы ожидать появления унимодального МВР со шлейфом в сторону низких молекулярных весов (рис. 6, кривая 3). Появление бимодального МВР при применении бифункциональных катализаторов можно было бы объяснить наличием примесей, реагирующих с растущими полимерными цепями [16]. В случае применения монофункциональных катализаторов наличие подобных примесей могло бы привести к следующему.

1. Имеющиеся примеси реагируют с исходным щелочноорганическим соединением и растущими полимерными цепями со скоростью, гораздо меньшей скорости роста полимерных цепей. Образующиеся при этом полимеры должны иметь большую полидисперсность, а относительная скорость полимеризации, определяемая выражением $dX/d\phi = k_p c^*/m_0$ [17–19] (где X — глубина полимеризации, ϕ — условное время полимеризации, c^* — концентрация активных центров, m_0 — начальная концентрация мономера, моль/л), будет уменьшаться с увеличением X вследствие уменьшения $c^*(d^2X/d\phi^2 < 0)$. Кинетическая кривая при этом будет отклоняться вправо с увеличением X ; в пределе может быть случай, когда полимеризация остановится на некоторой глубине $X < 1$. Если количество примесей в реагирующей системе меньше концентрации растущих полимерных цепей, то возможно получение бимодальных кривых МВР: первый максимум в области низких молекулярных весов будет определяться взаимодействием примесей с растущими цепями. При этом зависимость X от ϕ должна иметь сложный характер. До некоторой величины X зависимость $X = f(\phi)$ будет отклоняться вправо. После того как все имеющиеся примеси прореагировали и в полимеризующейся системе осталась концентрация $c^* < c^*$, относительная скорость определяется выражением $dX/d\phi = k_p c^*/m_0 = \text{const}$.

Таким образом, на кинетической кривой $X = f(\phi)$ должен существовать плавный переход одного процесса, протекающего с изменяющейся по глубине полимеризации скоростью, в другой, протекающий с постоянной скоростью. Однако, как видно из приведенной на рис. 8 экспериментальной зависимости $X = f(\phi)$ для случая полимеризации МС на α -нафтилнатрии и *n*-бутиллитии до больших X значение $dX/d\phi = \text{const}$ (следовательно $c^* = \text{const}$), а при $X > 0,6$ в некоторых случаях $d^2X/d\phi^2 > 0$ (кривая $X = f(\phi)$ отклоняется влево), т. е. c^* возрастает с ростом X . Следовательно, экспериментальная зависимость $X = f(\phi)$ свидетельствует об отсутствии медленно реагирующих примесей в полимеризующейся системе.

2. Имеющиеся в полимеризующейся системе примеси взаимодействуют с металлоорганическими соединениями со скоростью, превосходящей скорость роста полимерных цепей. Однако образующиеся при этом олигомеры

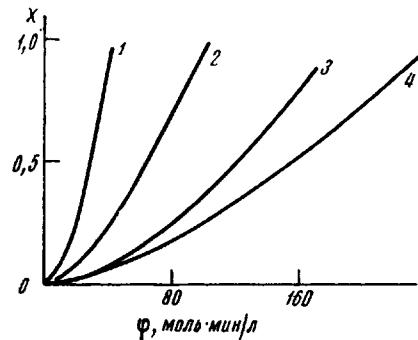


Рис. 8. Зависимость X от ϕ при полимеризации МС на α -нафтилнатрии (1, 2) и *n*-бутиллитии (3, 4) в ТГФ при -78° , $m_0=2,0$, $c_0=0,017$ (1); 0,003 (2); 0,0264 (3) и 0,005 моль/л (4)

* Процент использования катализатора определен при помощи отношения \bar{P}_p/\bar{P}_o , где $\bar{P}_p=m_0X/c_0$ — расчетная степень полимеризации, $\bar{P}_o=m_0X/(c_0-c)$ — экспериментально определенная степень полимеризации, (c_0-c) — количество катализатора (моль/л), использованного на рост полимерных цепей.

с небольшой степенью полимеризации не скажутся на суммарном МВР образующегося полимера — оно должно быть унимодальным и определяется соотношением k_u/k_p [14].

Таким образом, ни один из рассмотренных выше случаев «ступенчатой» полимеризации не объясняет бимодальность МВР образующихся полимеров при полимеризации МС на α -нафтилатрии и n -бутиллитии.

Полученные результаты более подробно будут рассмотрены в одной из последующих публикаций с позиций «координационного» механизма анионной полимеризации [14, 18, 19].

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Кленин, Г. Г. Угланова, Высокомолек. соед., A11, 2273, 1969.
2. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, Высокомолек. соед., A13, 1919, 1971.
3. D. R. Morey, J. W. Tamblin, J. Appl. Phys., 16, 419, 1945; J. Phys. Chem., 50, 12, 1946.
4. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантова, «Мир», 1971, гл. 7.
5. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Коллоидн. ж., 35, 1133, 1973.
6. G. Mie, Ann. Phys., 25, 377, 1908.
7. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, О. П. Афанасьев, А. В. Северинов, Н. Е. Кислянская, Коллоидн. ж., 35, 563, 1973.
8. D. J. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., 36, 1141, 1958.
9. H. Hostalka, R. V. Figini, G. V. Schulz, Makromolek. Chem., 69, 198, 1964.
10. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, Polymer, 5, 54, 1964.
11. McCormick, J. Polymer Sci., 41, 327, 1959.
12. W. K. R. Barnikov, G. V. Schulz, Z. phys. Chem., 47, 89, 1965.
13. R. V. Figini, Makromolek. Chem., 71, 193, 1964.
14. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомолек. соед., 8, 332, 1966.
15. А. Ф. Подольский, А. А. Коротков, J. Polymer Sci., C16, 3667, 1968.
16. G. V. Schulz, L. L. Böhm, M. Chmelík, G. Löhr, B. I. Schmitt, International Symposium Macromolecular Chemistry, Budapest, 1971, p. 223.
17. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомолек. соед., 8, 1952, 1966.
18. А. Ф. Подольский, Э. П. Скворцов, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., A11, 266, 1969.
19. А. Ф. Подольский, Р. К. Дашкин, А. А. Коротков, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2259, 1971.