

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 7

УДК 541(64+24)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТУЩИХ  
МАКРОМОЛЕКУЛ В ХОДЕ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Таганов Н. Г., Климов А. П., Комратов Г. Н.,  
Барзыкина Р. А., Коровина Г. В., Исагулянц Г. В.,  
Энтелис С. Г.

Предложен новый подход к проблеме исследования механизма ионной полимеризации, основанный на сочетании гель-проникающей хроматографии с радиоизотопным методом. На примере исследования механизма катионной полимеризации ТГФ рассмотрены различные пути использования получаемой в этом случае информации: измерение концентрации активных центров полимеризации, определение молекулярно-массового распределения растущих макромолекул, выяснение природы активных центров.

В последние годы в литературе значительно возросло число работ, в которых ММР полимеров привлекается для изучения механизма реакций полимеризации [1–3]. Это связано с тем, что, за исключением ряда простейших случаев, традиционные методы исследования кинетики полимеризационных процессов, заимствованные из органической химии, в принципе не могут давать необходимой для этого информации. В то же время любая реакция с участием макромолекулы, протекающая в полимеризационной системе, так или иначе влияет на закон изменения ее длины и тем самым оставляет «след» на ММР полимеров. Поэтому кинетика изменения ММР продуктов полимеризации, вообще говоря, однозначно соответствует кинетической схеме процесса и, следовательно, может служить инструментом детального ее изучения.

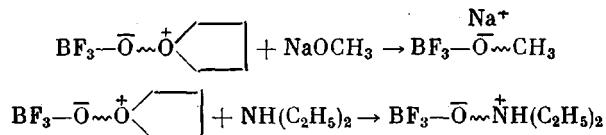
Однако возможности использования кинетики изменения ММР для исследования механизма полимеризационного процесса ограничены пределами точности экспериментального определения характеристик ММР. Поэтому успешность такого подхода гарантирована лишь в том случае, когда наблюдаемые изменения ММР лежат вне пределов экспериментальных погрешностей. Последнее условие далеко не всегда выполняется на практике. Так, дезактивация активных центров полимеризации или передача цепи на мономер и примеси, особенно характерные для катионной полимеризации, приводят к образованию в системе большого количества «мертвых» макромолекул, ММР которых практически не изменяется в ходе реакции. Изменение ММР растущих макромолекул, составляющих в этом случае лишь незначительную долю всех макромолекул, не может вывести изменение ММР суммарного полимерного продукта за пределы точности его экспериментального определения. В этом случае и такая информативная характеристика полимеризационного процесса, как ММР суммарного полимерного продукта, не может давать необходимых сведений о его механизме.

Цель настоящей работы — создание нового подхода к исследованию полимеризационных процессов, который мог бы позволить преодолеть

ограничения существующих экспериментальных источников информации. Этот метод основан на использовании ММР растущих макромолекул в качестве основного инструмента исследования. Растущие макромолекулы, активно участвуя во всех реакциях, протекающих в полимеризационной системе, наиболее чувствительны ко всем ее изменениям, и, следовательно, их ММР может служить источником наиболее полной в настоящее время информации.

В основу этого нового подхода был положен ранее описанный способ исследования механизма полимеризации [4], использующий сочетание гель-проникающей хроматографии с радиоизотопным методом. Обрывая реакцию полимеризации меченым реагентом, садящимся на конец растущей полимерной цепи, можно пометить все макромолекулы, которые были «живыми» к моменту обрыва. Затем, используя ГПХ для разделения макромолекул по молекулярным массам и сцинтилляционный счетчик в качестве детектора состава элюентной смеси, можно получить гель-хроматограмму растущих макромолекул. Перевод полученных результатов в термины ММР может быть осуществлен по существующим в ГПХ методикам [5]. При этом следует учитывать то, что получаемая в этом случае гель-хроматограмма, в отличие от обычных, является аналогом числовой функции распределения.

Описанный в работе [4] метод был использован при исследовании гомополимеризации ТГФ в масле при 20° на каталитической системе  $\text{BF}_3\text{-окись пропилена}$  [6]. В качестве обрывающего реакцию реагента использовали метилат натрия и диэтиламин, содержащие радиоактивный изотоп  $^{14}\text{C}$ . Оба реагента практически мгновенно во всем объеме реагируют с растущим катионом по следующим стехиометрическим уравнениям [7]:



Очистку исходных веществ, их дозировку и полимеризацию проводили как описано в работе [8]. Реакцию останавливали введением в реакционную смесь обрывающего реагента в 3–5-кратном избытке по отношению к  $\text{BF}_3$ . Метилат натрия вводили в виде его раствора в метиловом спирте. Получаемый полимер откачивали на вакуумной установке от избытка обрывающего реагента и затем анализировали методом ГПХ на приборе GPC-200 фирмы «Waters». Использовали набор стандартных колонок этой фирмы, наполненных стирогелями с размерами пор  $3\cdot 10^3$ ,  $10^4$ ,  $3\cdot 10^4$  и  $10^5$  Å. Анализ проводили при комнатной температуре в ТГФ и метилэтилкетоне. Элюируемый полимер на выходе из колонок собирали в ряд последовательных фракций, содержание метки в которых определяли на жидкостном сцинтилляционном счетчике «Izocap-300».

На рис. 1, а представлены характерные кривые содержания метки во фракциях в случае использования метилата натрия в качестве обрывающего реагента. Сплошными линиями даны обычные рефрактометрические гель-хроматограммы, полученные одновременно с распределением метки, характеризующие ММР суммарного полимерного продукта. Пики на кривой распределения метки соответствуют содержанию метки в полимере (1), продукту взаимодействия метилата натрия с тетрагидрофураном  $\text{BF}_3$ , присутствующим в полимеризационной системе и не являющимся истинным активным центром полимеризации (2) и избытку метилата натрия (3). Таким образом, с помощью ГПХ удается отделить метку в полимере, характеризующую концентрацию активных центров, от метки в продуктах полимеризационной системы, не ведущих полимеризацию, что, в свою очередь, позволяет определять концентрацию активных центров [АЦ] непосредственно из данных, приведенных на рис. 1, а следующим образом:

$$[\text{АЦ}] = \frac{I_2 G}{I_0 \Delta G V} \quad (1)$$

где  $I_2$  — суммарная радиоактивность пика 1,  $I_0$  — удельная радиоактивность метилата натрия,  $V$  — объем реакционной смеси,  $G$  — масса полученного полимера,  $\Delta G$  — навеска полимера, используемая в гель-хроматографическом анализе.

На рис. 2 приведены полученные таким образом кривые изменения концентрации активных центров в исследованной системе для двух различных соотношений исходных концентраций окиси пропилена и  $\text{BF}_3$ .

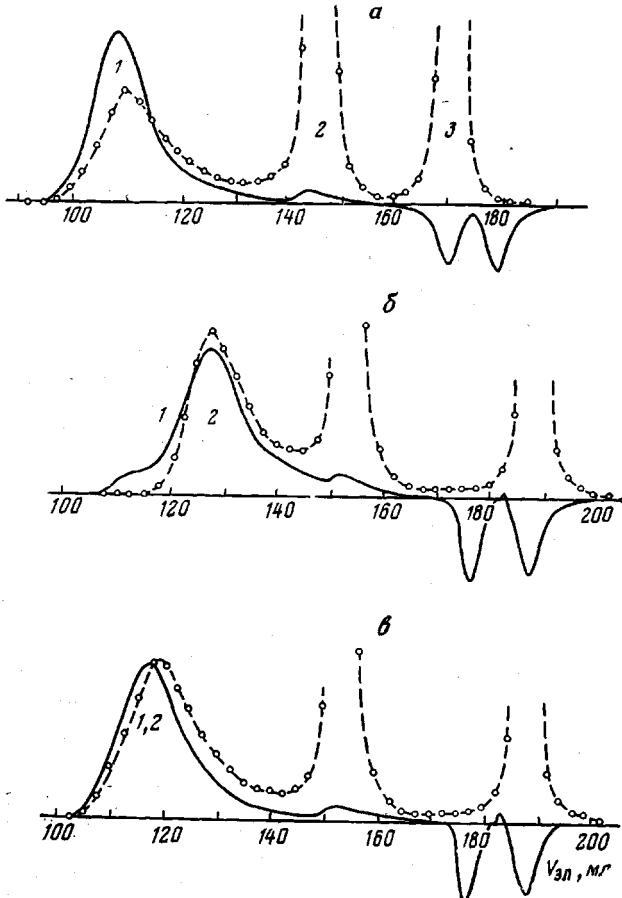


Рис. 1

Рис. 2. Изменение концентрации активных центров [АЦ] при полимеризации ТГФ, катализируемой  $\text{BF}_3+\text{ОП}$ .  $[\text{BF}_3]=9,3 \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{ОП}]=9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л: 1 — 9,3; 2 — 18,6

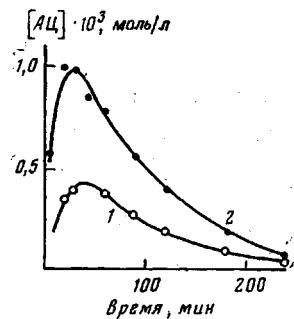


Рис. 2

Эти кривые хорошо согласуются с результатами, полученными при изучении этой системы в работе [8].

Кроме того, по распределению метки по фракциям, соответствующим пику 1 на рис. 1, a, получены зависимости средних молекулярных масс растущих макромолекул от времени в ходе полимеризации. При этом во избежание ошибок, связанных с дискретностью первичной информации, учитывалось, что содержание метки во фракции связано с гель-хроматограммой растущих макромолекул следующим образом:

$$I_i = \int_{V_{i-1}}^{V_i} \Phi(V) dV; \quad i=1, 2, \dots, N, \quad (2)$$

где  $I_i$  — содержание метки в  $i$ -й фракции,  $V_{i-1}$  и  $V_i$  — элюентные объемы начала и конца отбора  $i$ -й фракции,  $\Phi(V)$  — гель-хроматограмма растущих макромолекул.

Гель-хроматограмма  $\Phi(V)$  аппроксимировалась следующим выражением:

$$\Phi(V, \alpha, \beta, \gamma) = \beta \frac{[\beta(V-\gamma)]^\alpha}{\alpha!} e^{-\beta(V-\gamma)}, \quad (3)$$

где  $V \geq \gamma$ . Параметры  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  для каждой гель-хроматограммы получались из условия минимизации функционала

$$\sum_{i=1}^N \left\{ I_i - \int_{V_{i-1}}^{V_i} \beta \frac{[\beta(V-\gamma)]^\alpha}{\alpha!} e^{-\beta(V-\gamma)} dV \right\}^2 \rightarrow \min \quad (4)$$

Минимизация проводилась с помощью ЭВМ по схеме, описанной в работе [9]. Средние молекулярные массы растущих макромолекул вычисля-

Зависимость средних молекулярных масс растущих макромолекул ПТГФ от времени реакции, проводимой на катализитической системе  $\text{BF}_3 + \text{окись пропилена}$  в массе при  $20^\circ$

Время, мин	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	Время, мин	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$
10	10 300	11 100	11 700	60	53 600	57 500	60 700
20	15 800	17 000	17 900	90	79 600	90 400	100 000
30	30 400	32 700	34 200	120	102 800	127 700	151 200
45	41 200	44 400	46 800	180	125 700	169 500	213 900

ли по формулам

$$\bar{M}_k = D_1 \left[ \frac{\beta + (k-1)D_2}{\beta + kD_2} \right]^{\alpha+1} \exp \left\{ -\gamma D_2 - \frac{(2k-1)D_2^2}{4h} \right\}, \quad (5)$$

где  $\bar{M}_k$  при  $k=1, 2, 3$  и т. д. — среднечисленная, средневесовая,  $z$ -средняя и т. д. молекулярная масса соответственно,  $D_1$  и  $D_2$  — параметры градуировочной зависимости ГПХ,  $h$  — фактор приборного уширения в ГПХ. Параметры  $D_1$ ,  $D_2$  и  $h$  определяли по методикам, описанным в работе [10]. Результаты расчетов средних молекулярных масс растущих макромолекул политетрагидрофурана (ПТГФ) при исходных концентрациях  $[\text{BF}_3]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$  и  $[\text{ОП}^*]_0 = 18,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л приведены в таблице.

Полученные таким образом данные о ММР растущих макромолекул в сочетании с теоретическим исследованием связи ММР полимеров с механизмом катионной полимеризации [11] позволили детально изучить механизм гомополимеризации ТГФ на рассмотренной каталитической системе [10].

Для оценки возможных погрешностей метода, связанных с вовлечением метилата натрия или его фрагментов, содержащих радиоактивный изотоп  $^{14}\text{C}$ , в «мертвый» полимер, проведен следующий контрольный опыт. В реакционную смесь через 5–10 мин после обрыва реакции немеченым метилатом натрия вводился меченный метилат натрия. После описанной выше обработки реакционной смеси часть ее была взята для гель-хроматографического анализа. При этом оказалось, что фракции, соответствующие пикам 1 и 2 на рис. 1, а не содержат радиоактивной метки. Таким образом, было показано, что метилат натрия не «садится» на функциональные группы «мертвых» макромолекул.

Гель-хроматографический анализ продуктов полимеризации в случае использования диэтиламина как обрывающего реагента проводили в метилэтилкетоне. На рис. 1, б представлена типичная гель-хроматограмма, полученная в этих условиях (сплошная линия), и соответствующее ей

\* Оксись пропилена.

распределение метки по фракциям. Как видно из рисунка, гель-хроматограмма полимерной части реакционной смеси состоит из двух пиков. Пик 1 не содержит метки и является более высокомолекулярным, нежели пик 2, содержащий метку. На рис. 1, в приведены гель-хроматограммы растущих макромолекул (распределение метки по фракциям) и суммарного полимерного продукта (сплошная линия) того же образца полимера, полученные после обработки его слабым раствором KOH. Из рисунка видно, что пик 2 после такой обработки сместился и совпал с пиком 1. Наблюдаемое явление можно трактовать как следствие циклической структуры цвиллер-иона, ведущего полимеризацию. Тогда дезактивация его диэтиламином приводит к образованию стабильного цвиллер-иона, который сохраняет свою исходную структуру. Такие стабильные циклические макромолекулы отстают при гель-хроматографировании от погибших в процессе полимеризации, так как имеют меньший размер клубка. Обработка же полимера слабым раствором KOH разрушает стабильную ионную пару и переводит эти макромолекулы из циклического состояния в линейное. Это в свою очередь приводит к смещению пика 2 в сторону меньших элюентных объемов. Таким образом, полученный экспериментальный материал свидетельствует в пользу предположения о циклической природе растущего цвиллер-иона при полимеризации ТГФ [7].

Из приведенных выше примеров видно, что сочетание ГПХ с радиохимическим методом при исследовании полимеризационных процессов позволяет решать различные задачи, в том числе такие, которые не могут быть решены никакими другими методами. Использование рассмотренного здесь подхода к проблеме определения концентрации активных центров ионной полимеризации также весьма перспективно. Чувствительность этого способа, оцененная из удельных радиоактивностей препаратов, получаемых в настоящее время промышленностью,  $10^{-7}$  моль/л, что на 2–3 порядка превышает чувствительность существующих методов определения концентрации активных центров [12, 13]. Сведения же о ММР растущих макромолекул, получаемые в этом случае, могут дать практически универсальный ключ к исследованию механизма сложных полимеризационных процессов.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
27 VI 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Braks, R. Y. M. Huang, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 1063, 1975.
2. A. S. Chawla, R. Y. M. Huang, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1271, 1975.
3. Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., Б17, 57, 1975.
4. А. П. Климов, Г. В. Исагулянц, Г. В. Коровина, Н. Г. Таганов, Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, С. Г. Энгелес, Авт. свид. 606321, 1978.
5. Н. Г. Таганов, В сб. статей Гель-проникающая хроматография, Черноголовка, 1974, стр. 106.
6. Н. Г. Таганов, Г. Н. Комратов, Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., Б19, 510, 1977.
7. Г. Н. Комратов, Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, Высокомолек. соед., А20, 608, 1978.
8. Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., А19, 729, 1977.
9. J. Pitha, R. N. Jones, Canad. J. Chem., 44, 3031, 1966.
10. Н. Г. Таганов, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1978.
11. Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., А20, 1393, 1978.
12. T. Saegusa, S. Matsumoto, J. Macromolec. Chem., 4, 873, 1970.
13. Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., А16, 906, 1974.

**EXPERIMENTAL DETERMINATION OF MOLECULAR-MASS  
DISTRIBUTION OF GROWING MACROMOLECULES  
DURING IONIC POLYMERIZATION**

**Taganov N. G., Klimov A. P., Komratov G. N., Barzykina R. A.,  
Korovina G. V., Isagulyants G. V., Entelis S. G.**

**S u m m a r y**

A new approach to the problem of the study of the mechanism of ionic polymerization has been proposed basing on the combination of gel-permeation chromatography and radiochemical method. For the cationic polymerization of THF as an example the various possibilities of using the information obtained were shown (measuring of the concentration of active centers of the polymerization, determination of MMD of propagating macromolecules, elucidation of the nature of active centers).

---