

УДК 541(64+24):547.422

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ТЕТРАГИДРОФУРАНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
СИСТЕМЕ  $\text{BF}_3$  + ОКИСЬ ПРОПИЛЕНА ПО ДАННЫМ  
О МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ**

*Таганов Н.Г., Комратов Г.Н., Барзыкина Р.А.,  
Коровина Г.В., Энтилис С.Г.*

Исследован механизм гомополимеризации тетрагидрофурана на катализитической системе  $\text{BF}_3$ +окись пропилена в массе при 20°. Получены данные по кинетике изменения ММР растущих макромолекул и суммарного полимерного продукта, концентрации активных центров полимеризации и по кинетике накопления полимера. На основании этих данных установлена кинетическая схема процесса и определены константы скорости роста цепей, мономолекулярной дезактивации активных центров полимеризации и передачи цепи на полимер с разрывом, а также эффективность катализитической системы.

Основные химические особенности, общие кинетические закономерности и механизм полимеризации ТГФ исследованы сравнительно широко [1–3]. Появление новых методов исследования полимеризационных процессов (определение концентрации активных центров [4, 5], гель-проникающая хроматография [6], ЯМР-спектроскопия [7–9] и др.) позволило получить результаты, которые заставили пересмотреть некоторые сложившиеся ранее представления о механизме полимеризации ТГФ. Однако остается невыясненным ряд вопросов, связанных с механизмом инициирования полимеризации и реакций ограничения роста цепи, а также с природой активных центров.

В настоящей работе предпринята попытка более детального исследования механизма и природы активных центров при гомополимеризации ТГФ, инициируемой системой  $\text{BF}_3$ +окись пропилена (ОП), с использованием ГПХ, радиохимического метода и результатов теоретического рассмотрения связи ММР полимеров с механизмом катионной полимеризации, полученных в работе [10].

Очистку и дозировку исходных веществ (ТГФ, ОП,  $\text{BF}_3$ ) производили, как это описано в работе [11]. Полимеризацию ТГФ осуществляли в ампулах, предварительно убедившись в изотермичности процесса в исследуемых условиях. Реакцию обрывали введением в реакционную смесь через определенные промежутки времени 3–5-кратного (по отношению к катализатору) избытка метилата натрия, содержащего радиоактивный изотоп  $^{14}\text{C}$ . При этом метилат натрия образует с растущими катионами оксиметильные концевые группы, дающие возможность количественного определения их радиометрическим методом [12]. Кинетику накопления полимера исследовали также дилатометрически [13].

ГПХ-анализ получаемых образцов поли-тетрагидрофурана (ПТГФ) проводили на гель-хроматографе GPC-200 фирмы «Waters» в ТГФ при комнатной температуре; использовали набор стандартных колонок  $3 \cdot 10^3$ ,  $10^4$ ,  $3 \cdot 10^4$  и  $10^5$  Å. Определение градуировочной зависимости, связывающей молекулярную массу ПТГФ с элюентным объемом, оценку фактора приборного уширения для данного набора колонок и коррекцию на приборное уширение производили по методикам, описанным в работе [14].

Для радиохимических измерений применяли автоматический сцинтилляционный счетчик «Isocap-300». В качестве сцинтилляционного раствора использовали

толуольный раствор (2,5-дифенилоксазола сцинтиляционного) и (1,4-ди-2-(5-фенил)-оксазолилбензол). Калибровку прибора проводили по стандартам фирмы «Амег-чам». Калибровочную кривую для определения степени гашения в образце строили методом отношения счетов в каналах внешнего стандарта [15].

Полимеризацию ТГФ проводили в массе при 20° и различных соотношениях исходных концентраций катализатора и ОП. Кинетические кривые изменения глубины превращения мономера от времени реакции, полученные из данных по дилатометрии, представлены на рис. 1. При концентрации катализатора  $[BF_3]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л и концентрации ОП, равной  $[BF_3]_0$  и вдвое большей, реакция заканчивается задолго до достижения равновесной глубины превращения мономера.

Данные по изменению содержания метки в полимерной части реакционной смеси при гель-хроматографировании показали, что концентрация активных центров полимеризации с проходит через максимум и убывает с увеличением времени реакции. На рис. 2 представлены кривые изменения концентрации активных центров от времени для соотношений  $[OP]_0 : [BF_3] = 1$  и 2. Приведенные на этом рисунке экспериментальные точки скорректированы с учетом погрешностей дозировки катализатора и ОП при ампульной методике. Корректировка проводилась по формуле

$$c_{\text{кор}} = c_{\text{измер}} \frac{\alpha_d}{\alpha_a}, \quad (1)$$

где  $\alpha_a$  и  $\alpha_d$  — глубина превращения мономера в ампуле и в дилатометре при одном и том же времени реакции. Как видно из рисунка, концентрация активных центров в ходе реакции не превышает 10% исходной концентрации ОП. Ниспадающая ветвь этих зависимостей указывает на наличие в системе реакции дезактивации активных центров.

Методом ГПХ было установлено, что ширина ММР непрерывно увеличивается в ходе реакции от 1,2 при времени реакции ~20 мин до 1,6 при времени 4 ч. Согласно рис. 3, зависимость среднечисленной молекулярной массы суммарного полимерного продукта от глубины превращения мономера носит прямолинейный характер, что является указанием на постоянство числа макромолекул в системе. Все рассчитанные из кривых ГПХ данные по ММР получаемого полимера представлены в табл. 1 и 2.

Из распределения метки по фракциям, собираемым в процессе гель-хроматографического анализа, были получены данные по изменению ММР растущих макромолекул в ходе реакции. Оказалось, что ММР растущих макромолекул удваивается.

При определении средних молекулярных масс растущих макромолекул учитывалось запаздывание выхода фракции по сравнению с показаниями рефрактометра, связанное с конструктивными особенностями гель-хроматографа, и дискретный характер первичной информации. Запаздывание было определено сравнением обычной гель-хроматограммы и распределения метки по фракциям специального образца полимера, синтезированного из меченого мономера. Переход от дискретных первичных данных к непрерывной функции распределения осуществляется следующим образом. Связь между значением радиоактивности фракции и числовой гель-хроматограммой растущих макромолекул имеет следующий вид:

$$A_i = (1-\gamma) \int_{v_{i-1}}^{v_i} F^*(v) dv + \sum_{j=1}^{i-1} \gamma^{i-j} \int_{v_{j-1}}^{v_j} F^*(v) dv, \quad (2)$$

где  $i = 1, 2, \dots, N$ ;  $N$  — число фракций, содержащих изотоп;  $A_i$  — радиоактивность  $i$ -й фракции,  $F^*(v)$  — числовая гель-хроматограмма растущих макромолекул,  $v_{i-1}$  и  $v_i$  — начальный и конечный элюентные объемы отбора  $i$ -й фракции,  $\gamma$  — отношение объема элюента, остающегося в сифоне (используемом в качестве детектора объема элюента на выходе из гель-хроматографических колонок) при сливе, к его объему в момент начала

слива. Суммирование в уравнениях (2) связано с тем, что часть фракции, вышедшей из колонок между элюентными объемами отбора фракции, каждый раз остается в сифоне, и поэтому  $i$ -я фракция содержит в себе также долю каждой из предыдущих. Эта доля пропорциональна коэффициенту  $\gamma$  в степени  $i$  минус номер соответствующей фракции (следствие последова-

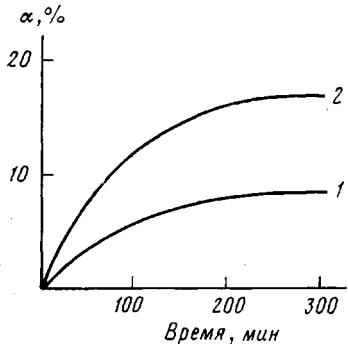


Рис. 1

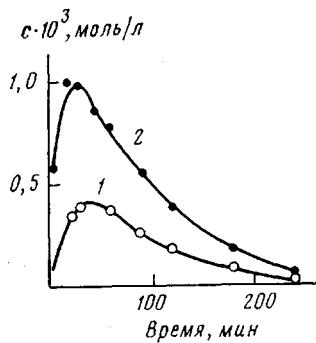


Рис. 2

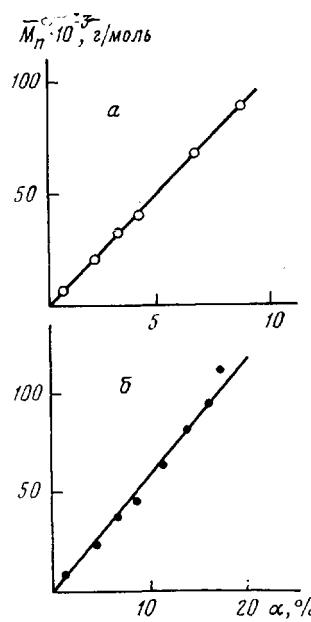


Рис. 3

Рис. 1. Кинетика накопления полимера при полимеризации ТГФ в массе при 20°, инициируемой системой  $\text{BF}_3+\text{ОП}$ . Здесь и на рис. 2, 4, 5  $[\text{BF}_3]_0=9,3 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{ОП}]_0=9,3 \cdot 10^{-3}$  (1) и  $18,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л (2)

Рис. 2. Изменение концентрации активных центров при полимеризации ТГФ в массе при 20°

Рис. 3. Зависимость среднечисленной молекулярной массы ПТГФ от глубины превращения мономера. Здесь и на рис. 6  $[\text{BF}_3]_0=9,3 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{ОП}]_0=9,3 \cdot 10^{-3}$  (а) и  $18,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л (б)

тельный разбавления остатка этой фракции в сифоне). Числовые гель-хроматограммы растущих макромолекул аппроксимировались следующим выражением:

$$F^*(v) = \lambda \frac{[\lambda(v-\theta)]^\beta}{\beta!} e^{-\lambda(v-\theta)} \quad (3)$$

Коэффициенты  $\beta$ ,  $\lambda$  и  $\theta$  для каждой гель-хроматограммы определялись минимизированием разности правой и левой частей системы уравнений (2). Средние молекулярные массы растущих макромолекул определялись по формуле

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

где  $\bar{M}_k$  при  $k=1, 2, 3$  и т. д. соответствует  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$  и т. д.;  $D_1$ ,  $D_2$  и  $h$  — градуировочные параметры ГПХ.

Данные по ММР растущих макромолекул представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 1

**Характеристики ММР суммарного полимерного продукта в ходе полимеризации ТГФ, инициируемой системой  $\text{BF}_3\text{-OP}$  ( $[\text{BF}_3]_0 = [\text{OP}]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $20^\circ$ )**

| Время реакции, мин | $\bar{M}_n^0$ | $\bar{M}_w^0$ | $\bar{M}_z^0$ | $\bar{M}_w^0/\bar{M}_n^0$ | $\bar{M}_z^0/\bar{M}_w^0$ |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|
| 10                 | 7200±100      | 8800±100      | 10 000±100    | 1,22                      | 1,14                      |
| 30                 | 22 300±300    | 27 100±300    | 31 100±300    | 1,21                      | 1,15                      |
| 45                 | 33 600±400    | 41 300±100    | 47 900±300    | 1,23                      | 1,16                      |
| 60                 | 41 500±200    | 51 800±400    | 59 900±700    | 1,25                      | 1,16                      |
| 120                | 69 900±600    | 95 000±500    | 118 700±1300  | 1,36                      | 1,25                      |
| 240                | 95 000±3100   | 152 200±2550  | 270 000±2500  | 1,60                      | 1,38                      |

Таблица 2

**Характеристики ММР суммарного полимерного продукта в ходе полимеризации ТГФ, инициируемой системой  $\text{BF}_3\text{-OP}$  ( $[\text{BF}_3]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{OP}]_0 = 18,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $20^\circ$ )**

| Время реакции, мин | $\bar{M}_n^0 \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_w^0 \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_z^0 \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_w^0/\bar{M}_n^0$ | $\bar{M}_z^0/\bar{M}_w^0$ |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 5                  | 4,9±0,1                     | 5,4±0,1                     | 5,8±0,1                     | 1,11                      | 1,07                      |
| 10                 | 9,0±0,1                     | 9,8±0,1                     | 10,5±0,1                    | 1,10                      | 1,07                      |
| 30                 | 23,1±0,1                    | 27,3±0,4                    | 31,0±0,3                    | 1,18                      | 1,14                      |
| 45                 | 37,4±0,6                    | 44,9±0,1                    | 52,2±0,3                    | 1,20                      | 1,16                      |
| 60                 | 45,5±0,8                    | 56,5±0,7                    | 69,0±1,1                    | 1,24                      | 1,22                      |
| 90                 | 64,0±0,3                    | 86,0±0,4                    | 111,5±0,8                   | 1,34                      | 1,29                      |
| 120                | 81,7±0,2                    | 122,3±0,3                   | 166,2±0,5                   | 1,50                      | 1,36                      |
| 180                | 94,3±0,2                    | 150,6±4,4                   | 207,8±7,1                   | 1,60                      | 1,38                      |
| 240                | 113,9±1,8                   | 184,6±5,4                   | 257,3±8,7                   | 1,62                      | 1,39                      |

**Реакция дезактивации активных центров.** Тот факт, что полимеризация в рассматриваемой системе не доходит до равновесной глубины превращения мономера, а также данные по прямому измерению концентрации активных центров полимеризации указывают на протекание в системе реакции дезактивации, причем порядок этой реакции ниже второго.

Действительно, рассматривая систему уравнений расхода мономера и активных центров полимеризации

$$\frac{d([M] - [M]_p)}{dt} = -k_1 c ([M] - [M]_p) \quad (5)$$

$$\frac{dc}{dt} = -k_d c, \quad (6)$$

где  $[M]_p$  — равновесная концентрация мономера,  $c$  — концентрация активных центров,  $k_1$  и  $k_d$  — константы скорости реакций роста и дезактивации соответственно<sup>1</sup>, и заменяя в уравнении (5) дифференцирование по  $t$  дифференцированием по  $c$ , получим уравнение

$$\frac{d([M] - [M]_p)}{dc} = \frac{k_1}{k_d} c^{1-m} ([M] - [M]_p), \quad (7)$$

решением которого относительно  $[M] - [M]_p$  в предположении мгновенного инициирования будет

$$[M] - [M]_p = ([M]_0 - [M]_p) \exp \left( -\frac{k_1}{k_d(2-m)} (c_0^{2-m} - c^{2-m}) \right), \quad (8)$$

<sup>1</sup> Обозначения констант скорости реакций здесь и далее даны по номенклатуре работы [10]. Исключение составляет  $k_d$  в уравнениях (6)–(8), соответствующая реакции дезактивации активных центров произвольного порядка  $m$ .

Таблица 3

**Характеристики ММР растущих макромолекул в ходе полимеризации ТГФ, инициируемой системой  $\text{BF}_3\text{-OP}$  ( $[\text{BF}_3]_0 = [\text{OP}]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $20^\circ$ )**

| Время реакции, мин | $\bar{M}_n^x \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_w^x \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_z^x \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_w^x / \bar{M}_n^x$ | $\bar{M}_z^x / \bar{M}_w^x$ |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 30                 | 24,9±0,3                    | 26,9±0,3                    | 28,3±0,3                    | 1,08                        | 1,05                        |
| 45                 | 37,8±0,1                    | 40,5±0,5                    | 42,1±0,7                    | 1,07                        | 1,04                        |
| 60                 | 48,4±0,8                    | 51,6±0,6                    | 53,6±0,5                    | 1,07                        | 1,04                        |
| 120                | 90,2±1,6                    | 101,8±0,6                   | 110,7±0,2                   | 1,13                        | 1,09                        |
| 240                | 131,6±5,5                   | 170,8±5,3                   | 194,2±6,4                   | 1,30                        | 1,14                        |

Таблица 4

**Характеристики ММР растущих макромолекул в ходе полимеризации ТГФ, инициируемой системой  $\text{BF}_3\text{-OP}$  ( $[\text{BF}_3]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{OP}]_0 = 18,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $20^\circ$ )**

| Время реакции, мин | $\bar{M}_n^x \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_w^x \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_z^x \cdot 10^{-3}$ | $\bar{M}_w^x / \bar{M}_n^x$ | $\bar{M}_z^x / \bar{M}_w^x$ |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 10                 | 10,3±0,1                    | 11,1±0,1                    | 11,7±0,1                    | 1,08                        | 1,05                        |
| 20                 | 15,8±0,3                    | 17,0±0,3                    | 17,9±0,4                    | 1,08                        | 1,05                        |
| 30                 | 30,4±1,6                    | 32,7±2,0                    | 34,2±1,9                    | 1,08                        | 1,05                        |
| 45                 | 41,2±0,7                    | 44,4±0,8                    | 46,8±0,8                    | 1,08                        | 1,05                        |
| 60                 | 53,6±0,8                    | 57,5±1,0                    | 60,7±1,3                    | 1,08                        | 1,06                        |
| 90                 | 79,6±0,9                    | 90,4±1,1                    | 100,0±1,2                   | 1,14                        | 1,10                        |
| 120                | 102,8±1,2                   | 127,7±1,4                   | 151,2±1,5                   | 1,24                        | 1,18                        |
| 180                | 125,7±5,4                   | 169,5±6,2                   | 213,9±6,8                   | 1,35                        | 1,26                        |

где  $[M]_0$  и  $c_0$  — исходные концентрации мономера и активных центров соответственно. Анализируя это решение, нетрудно видеть, что при  $c=0$  и  $m \geq 2$  правая часть уравнения (8) обращается в ноль, а при  $m < 2$  разность  $[M] - [M]_0$  не обращается в ноль ни при каких значениях  $c$ .

Как показано на рис. 4, данные по изменению концентрации активных центров спроямляются в полулогарифмических координатах, что свидетельствует в пользу первого порядка реакции дезактивации. По наклону этих зависимостей можно определить константу скорости этой реакции, которая оказалась равной  $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ <sup>2</sup>.

С другой стороны, исходя из реакционной схемы, включающей в себя реакции роста цепей, деполимеризации и мономолекулярной дезактивации активных центров, можно оценить константу скорости дезактивации из зависимости глубины превращения мономера от времени реакции. Из системы уравнений (5)–(6) в предположении мгновенного инициирования и при  $m=1$  получим

$$\ln(k_1 c_0) + \ln \frac{(\alpha_p - \alpha)}{\partial \alpha / \partial t} = k_3 t, \quad (9)$$

где  $\alpha$  и  $\alpha_p$  — текущая и равновесная глубины превращения мономера соответственно,  $k_3$  — константа скорости мономолекулярной дезактивации, т.е. экспериментальные данные должны спроямляться в координатах  $\ln \left[ (\alpha_p - \alpha) / \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right]$  от  $t$ , и  $k_3$  можно определить как тангенс угла наклона

получаемой прямой. Как видно из рис. 5, соответствующие экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию (за исключением начальных, что можно объяснить влиянием незакончившегося в это время

<sup>2</sup> Здесь и далее (исключение составляют данные, приведенные в табл. 5) приводятся усредненные значения кинетических параметров, полученных при различных исходных концентрациях каталитической системы.

генерирования активных центров. Определенные из этих зависимостей значения  $k_3$  хорошо согласуются со значениями, полученными при спрямлении в полулогарифмических координатах прямых данных определения концентрации активных центров в системе.

**Концентрация макромолекул в системе.** Из сопоставления глубины превращения мономера со среднечисленной степенью полимеризации, вычисленной из данных ГПХ, следует, что концентрация макромолекул в системе составляет  $\sim 10\%$  от исходной концентрации ОП. Действительно, тангенс угла наклона изменения  $\bar{M}_n$  от глубины превращения мономера (рис. 3) соответствует отношению  $m_0[M]_0/n$  ( $m_0$  — молекулярная масса полимерного звена,  $[M]_0$  — исходная концентрация мономера,  $n$  — концентрация макромолекул в системе). Вычисленные отсюда значения  $n$  для исходных соотношений  $[OP]_0 : [BF_3]_0 = 1$  и 2 равны  $(8 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$  и  $(15 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$  моль/л соответственно.

Аналогичные значения  $n$  получаются и по данным определения концентрации активных центров полимеризации. Отсечение на оси ординат при спрямлении  $\ln c$  от времени реакции (рис. 4) дает значение исходной концентрации активных центров, что при предполагаемой выше схеме реакции соответствует концентрации макромолекул в системе.

Полученные при сополимеризации ТГФ с ОП, инициируемой  $BF_3$ , соотношения констант скорости роста цепи [16] свидетельствуют о том, что низкие значения  $n$  не могут быть объяснены участием ОП в сополимеризации. С другой стороны, изучение кинетики расходования ОП в исследуемой системе [17] показало, что ОП целиком расходуется за 45–60 мин реакции. На основании этих данных можно предположить, что кроме наблюданной нами реакции дезактивации высокомолекулярных активных центров в системе протекает другая реакция дезактивации, в которой активные центры принимают участие на ранней стадии роста и константа скорости которой много выше определяемой нами  $k_3$ .

Другим возможным объяснением низких значений  $n$  по сравнению с  $[OP]_0$  может быть изомеризация ОП под действием  $BF_3$  с образованием инертного в инициировании продукта. Обнаруженные методом газожидкостной хроматографии следы пропионового альдегида в изучаемой системе [18] свидетельствуют в пользу последнего предположения.

**Реакция роста цепей.** Полученные данные по концентрации активных центров в сочетании с кинетикой накопления полимера могут быть использованы для определения константы скорости роста полимерных цепей. Определенное из уравнения (5) значение этой константы оказалось равно  $(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$  л/моль·с.

С другой стороны, константа скорости роста цепи может быть определена по изменению среднечисленной молекулярной массы растущих макромолекул в ходе реакции. Поскольку дезактивация активных центров не оказывает влияния на ММР растущих макромолекул, для их среднечисленной степени полимеризации справедливо то же соотношение, что и при «живой» полимеризации

$$\bar{M}_n = k_1 m_0 \int_0^t ([M] - [M]_p) dt, \quad (10)$$

и по наклону зависимости  $\bar{M}_n$  от  $\int_0^t ([M] - [M]_p) dt$  (рис. 6) можно определить константу скорости роста. Этим способом получается значение  $k_1 = (2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$  л/моль·с, которое достаточно хорошо согласуется с полученным выше.

Кроме того, константу скорости роста можно оценить из отсечения на оси ординат при спрямлении логарифма отношения  $(\alpha_p - \alpha) : (\partial \alpha / \partial t)$  от времени (рис. 5) с использованием полученных выше значений концентра-

ций макромолекул в системе. Это отсечение равно  $-\ln(k_1 c_0)$ . Потенцируя получаемые на рис. 5 значения отсечения и деля их на соответствующие концентрации макромолекул в системе, получим для константы скорости роста значение  $(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$  л/моль·с.

**Уширение ММР растущих макромолекул в ходе реакции.** Протеканием в системе только реакций роста цепи, деполимеризации и мономолекулярной дезактивации активных центров нельзя объяснить наблюдаемое уширение ММР растущих макромолекул. Реакция деполимеризации, как это

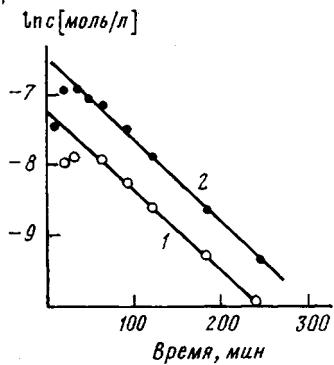


Рис. 4. Зависимость логарифма концентрации активных центров при полимеризации ТГФ от времени реакции

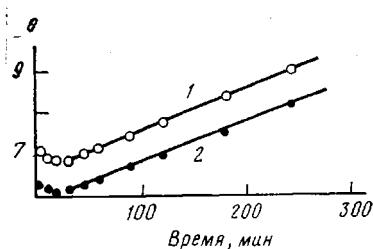
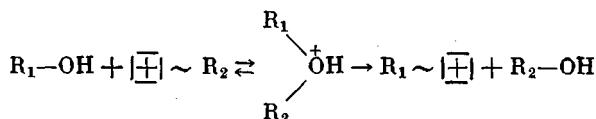


Рис. 5. Зависимость  $\theta = \ln \frac{\alpha_p - \alpha}{d\alpha/dt}$  от времени полимеризации ТГФ

было показано в работе [10], может давать заметный вклад в уширение ММР растущих макромолекул лишь при достижении глубины превращения мономера, близкой к равновесной. Постоянство числа макромолекул в системе исключает возможность протекания реакции передачи цепи на мономер, которая обычно вызывает уширение ММР растущих макромолекул. Нельзя объяснить это и продолжительностью инициирования, так как уширение имеет место и на той стадии полимеризационного процесса, когда ОИ, необходимая для образования новой растущей макромолекулы, полностью исчерпана. Поэтому, исходя из результатов, полученных в работе [10], для описания наблюдаемого уширения ММР растущих макромолекул следует предположить, что в системе протекают межмолекулярные реакции, такие, как бимолекулярная гибель активных центров рекомбинаций, передача цепи на полимер с разрывом или реакция обмена активных центров между растущей и погибшей в результате мономолекулярной дезактивации макромолекулами. Последняя может происходить при атаке атома кислорода концевой гидроксильной группы активным центром растущей макромолекулы следующим образом:



Однако значения отношения  $\bar{M}_w^*/\bar{M}_n^*$  растущих макромолекул значительно выше соответствующих им значений  $\bar{M}_z^*/\bar{M}_w^*$  (табл. 3, 4), в то время как по результатам работы [10] при имеющих место значениях полидисперсности растущих макромолекул в случае дезактивации активных центров рекомбинаций следует ожидать обратного соотношения. Кроме того, направление отклонения среднечисленной степени полимеризации растущих макромолекул от прямой, свойственной «живой» полимеризации (рис. 6), противоположно тому, которое следует ожидать в случае рекомбинации. Дезактивация активных центров рекомбинаций должна увеличи-

вать степень полимеризации растущих макромолекул по сравнению с «живой» полимеризацией. На основании этого несоответствия характерных особенностей влияния реакции рекомбинации на ММР растущих макромолекул с экспериментальными данными можно заключить, что эта реакция в рассматриваемой полимеризационной системе не протекает с заметной скоростью и ее можно исключить из дальнейшего рассмотрения.

Предположение о наличии в системе реакции обмена активных центров между растущей и нерастущей макромолекулами также противоречит экспериментальным данным. При протекании этой реакции, по результа-

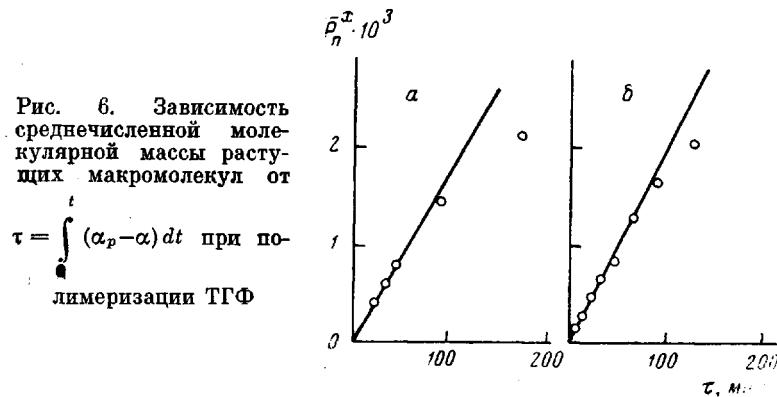


Рис. 6. Зависимость среднечисленной молекулярной массы растущих макромолекул от  
 $\tau = \int (\alpha_p - \alpha) dt$  при по-  
лимеризации ТГФ

там работы [10], следует ожидать уменьшения полидисперсности суммарного полимерного продукта с увеличением исходной концентрации активных центров. Увеличение исходной концентрации ОП в рассматриваемой системе, напротив, приводит к более значительному уширению ММР (табл. 1, 2).

Единственной возможной причиной уширения ММР растущих макромолекул в ходе реакции остается протекание в системе реакции передачи цепи с разрывом. Увеличение исходной концентрации ОП в случае этой реакции должно приводить к более широким ММР полимеров из-за соответствующего увеличения скорости реакции передачи цепи с разрывом. Действительно, увеличение исходной концентрации ОП вдвое приводит к удвоению концентрации активных центров, а также к удвоению концентрации эфирного кислорода в системе, т. е. скорость реакции передачи цепи увеличивается в 4 раза. Относя ее к числу макромолекул, получим, что при увеличении исходной концентрации ОП вдвое во столько же раз возрастает вероятность участия макромолекулы в этой реакции.

Сопутствующее уширению ММР уменьшение среднечисленной степени полимеризации растущих макромолекул по сравнению с ожидаемым при «живой» полимеризации (рис. 6) также является следствием реакции передачи цепи с разрывом. Оно происходит в результате взаимодействия между различными типами макромолекул. Поскольку нерастущие макромолекулы имеют меньшую степень полимеризации, то ММР растущих макромолекул в результате этого обмена сдвигается в сторону низких молекулярных масс<sup>3</sup>.

Таким образом, для полного описания полученных экспериментальных данных необходимо ввести в схему полимеризационного процесса реакцию передачи цепи с разрывом.

**Реакция передачи цепи с разрывом.** Как было показано в работе [10], в случае реакции передачи цепи с разрывом в системе имеется три типа макромолекул. Это растущие с одного ( $R^*$ ) и двух ( $R^{**}$ ) концов и нерасту-

<sup>3</sup> Это обстоятельство не сказывается на значении  $k_1$ , определенном по уравнению (10), ввиду малой скорости реакции передачи цепи с разрывом и небольшой доли «мертвых» макромолекул в начале реакции.

ющие ( $R$ ) макромолекулы. Распределение растущих макромолекул, определяемое экспериментально, представляет собой сумму ММР макромолекул типа  $R^*$  с ММР макромолекул типа  $R^{**}$ , умноженным на 2, так как последние содержат вдвое больше радиоактивных групп в результате обрыва реакции меченным метилатом натрия. Таким образом, определяемые экспериментально распределения растущих макромолекул и суммарного полимерного продукта эквивалентны рассмотренным в работе [10] распределениям  $G_i$  и  $H_i$  соответственно. Следовательно, с помощью полученного в указанной работе уравнения

$$\frac{\partial}{\partial t} \ln \left( \frac{\bar{P}_w^x}{\bar{P}_n^0} \right) = \frac{2k_1 c[M]}{n\bar{P}_w^0} \left( \frac{\bar{P}_n^x}{\bar{P}_w^0} - 1 \right) + k_8 c \left( \frac{\bar{P}_n^x}{\bar{P}_z^0} - \frac{\bar{P}_z^0}{3} \right), \quad (11)$$

где  $\bar{P}_n$ ,  $\bar{P}_w$  и  $\bar{P}_z$  – среднечисленная, средневесовая и  $z$  – средняя степени полимеризации соответственно; надстрочные индексы  $x$  и  $0$  обозначают спецификацию растущих макромолекул (распределение  $G_i$ ) и суммарного полимерного продукта (распределение  $H_i$ ) соответственно;  $k_8$  – константа скорости реакции передачи цепи с разрывом, используя его инвариантность по отношению к протеканию мономолекулярной дезактивации активных центров, подставляя в него вместо  $[M]$  соответствующее ему в этом случае значение  $([M] - [M]_p)$  и пренебрегая уширением, связанным с реакцией деполимеризации (как было сказано выше, в рассматриваемых условиях деполимеризация дает пуассоновский вклад в ММР растущих макромолекул), можно определить константу скорости реакции передачи цепи с разрывом. Для этого, определяя наклон графика изменения логарифма полидисперсности суммарного полимерного продукта в ходе реакции и подставляя из эксперимента значения  $c$ ,  $n$ ,  $k_1$ , и средних степеней полимеризации растущих макромолекул и суммарного полимерного продукта, решаем уравнение (11) относительно  $k_8$ . Чтобы избежать ошибок, связанных с тем, что это уравнение получено в предположении мгновенного инициирования, для расчета использовались экспериментальные точки, в которых скорость инициирования заведомо равна нулю из-за полного исчерпания ОП. Полученное таким образом значение константы скорости реакции передачи цепи с разрывом равно  $(7 \pm 2) \cdot 10^{-5}$  л/моль·с.

С другой стороны, константу скорости этой реакции можно определить исходя из уширения ММР растущих макромолекул в ходе полимеризации. На основании системы уравнений, описывающих скорость изменения ММР отдельно трех типов макромолекул, для схемы полимеризационного процесса, включающего реакции роста цепей, деполимеризации, мономолекулярной дезактивации активных центров и реакции передачи цепи с разрывом, можно получить выражение [14], связывающее скорость изменения полидисперсности растущих макромолекул (распределение  $G_i$ ) с текущими значениями параметров системы

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \ln \left( \frac{\bar{P}_w^x}{\bar{P}_n^x} \right) &= \frac{2(k_1[M] - k_2)}{\bar{P}_n^x} \left[ \frac{\bar{P}_n^x}{\bar{P}_w^x} - 1 + \frac{2p}{c} \left( \frac{\bar{P}_n^{**}}{\bar{P}_w^x} - 1 \right) \right] + \\ &+ \frac{2k_2(1+2p/c)}{\bar{P}_n^x \bar{P}_w^x} + k_8 c' \left( \bar{P}_w^x - \frac{2}{3} \bar{P}_z^x \right) + k_8 n \bar{P}_n^0 \left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{\bar{P}_w^0 \bar{P}_z^0}{\bar{P}_n^x \bar{P}_w^x} - \frac{\bar{P}_w^0}{\bar{P}_n^x} + \right. \\ &\left. + \frac{2p}{c} \frac{\bar{P}_w^0}{\bar{P}_n^x} \left( \frac{\bar{P}_n^{**}}{\bar{P}_w^x} + \frac{1}{3} \frac{\bar{P}_z^0}{\bar{P}_w^x} - 1 \right) \right], \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\bar{P}_n^{**}$  – среднечисленная степень полимеризации макромолекул типа  $R^{**}$ ,  $p$  – их концентрация,  $k_2$  – константа скорости деполимеризации, остальные обозначения те же, что в уравнении (11).

В это уравнение кроме средних степеней полимеризации макромолекул типа  $H$  и  $G$ , определяемых экспериментально, входят также среднечисленная степень полимеризации макромолекул типа  $R^{**}$  и их концентрация,

которые, не могут быть определены непосредственно из экспериментальных данных. Поэтому для вычисления константы скорости реакции передачи цепи с разрывом по уравнению (12) необходимо предварительно оценить указанные величины. Эту оценку можно провести следующим образом. Поскольку макромолекулы типа R<sup>\*\*</sup> вдвое более реакционноспособны, чем макромолекулы типа R\*, то и среднее время их жизни соответственно вдвое меньше. Следовательно, среднечисленная степень

Таблица 5

**Кинетические параметры гомополимеризации ТГФ на катализитической системе  $\text{BF}_3\text{-OP}$**   
 $([\text{BF}_3]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л; в массе, 20°)

| Параметр                       | Способ определения   | Значение параметра при $[\text{OP}]_0 \cdot 10^3$ , моль/л |   |
|--------------------------------|--|--|---|
|                                |  | 9,3  | 18,6  |
| $k_3 \cdot 10^4$ ,<br>1/с      | Изменение концентрации активных центров во времени<br>Изменение скорости полимеризации   | $1,8 \pm 0,2$<br>$1,7 \pm 0,2$                             | $1,9 \pm 0,2$<br>$1,8 \pm 0,2$                    |
| $n \cdot 10^4$ ,<br>моль/л     | $\bar{M}_n$ суммарного полимерного продукта<br>Отсечение на графике концентрации активных центров от времени<br>Концентрация активных центров и скорость полимеризации | $8,0 \pm 0,5$<br>$7,3 \pm 0,5$<br>$3,1 \pm 0,3$            | $15,1 \pm 0,5$<br>$15,0 \pm 0,5$<br>$3,4 \pm 0,3$ |
| $k_1 \cdot 10^2$ ,<br>л/с·моль | $\bar{M}_n$ «живых» макромолекул от времени<br>Скорость полимеризации и полученные значения $n$ и $k_3$  | $2,5 \pm 0,3$<br>$2,8 \pm 0,3$                             | $2,8 \pm 0,3$<br>$3,0 \pm 0,3$                    |
| $k_8 \cdot 10^5$ ,<br>л/с·моль | $M_w/M_n$ суммарного полимерного продукта<br>$M_w/M_n$ «живых» макромолекул  | $7,9 \pm 1,5$<br>$9,8 \pm 2,0$                             | $6,3 \pm 1,5$<br>$8,2 \pm 2,0$                    |

полимеризации макромолекул типа R<sup>\*\*</sup> больше среднечисленной степени полимеризации R\*-макромолекул на  $1/2$  разности между среднечисленными степенями полимеризации R\*-макромолекул и R-макромолекул

$$\bar{P}_n^{**} - \bar{P}_n^* = \frac{1}{2} (\bar{P}_n^* - \bar{P}_n) \quad (13)$$

С другой стороны, измеряемые нами величины  $\bar{P}_n^0$  и  $\bar{P}_n^*$  выражаются через  $\bar{P}_n$ ,  $\bar{P}_n^*$  и  $\bar{P}_n^{**}$  следующим образом:

$$\bar{P}_n^0 = \frac{1}{n} [p \bar{P}_n^{**} + (c - 2p) \bar{P}_n^* + (n - c + p) \bar{P}_n] \quad (14)$$

$$\bar{P}_n^* = \frac{1}{c} [2p \bar{P}_n^{**} + (c - 2p) \bar{P}_n^*] \quad (15)$$

Далее, приравнивая нуль скорость изменения концентрации макромолекул типа R<sup>\*\*</sup> во времени [14], последнюю можно оценить, считая ее равной равновесной по отношению к реакции передачи цепи с разрывом концентрации R<sup>\*\*</sup>-макромолекул

$$\frac{1}{2} (c - 2p)^2 \bar{P}_n^* - 2p(n - c + p) \bar{P}_n = 0 \quad (16)$$

Решая систему уравнений (12)–(16) относительно  $k_8$ , получаем ее значение  $(9 \pm 2) \cdot 10^{-5}$  л/моль·с, которое достаточно хорошо согласуется с полученным выше.

Таким образом, применение к рассмотренной в настоящей работе полимеризационной системе подхода к исследованию механизма сложных

полимеризационных процессов, основанного на изучении ММР продуктов реакции, позволило не только получить надежную информацию о константах скорости таких реакций, как рост полимерных цепей и дезактивация активных центров, которые являются традиционным предметом исследования кинетики полимеризации, но и однозначно установить факт протекания в системе строго определенной межмакромолекулярной реакции, а также определить ее константу скорости.

В табл. 5 приведены полученные в этой работе кинетические параметры полимеризации ТГФ в исследованных условиях. Хорошее совпадение значений констант скорости протекающих в системе реакций и концентрации макромолекул, полученных из различных экспериментальных данных, свидетельствуют в пользу предложенного механизма полимеризации ТГФ.

В заключение, авторы выражают глубокую благодарность А. П. Климу и Г. В. Исагулянцу за проведение радиохимических измерений, использованных в настоящей работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Meerwein, D. Delfs, H. Morshel, *Angew. Chemie*, 24, 927, 1960.
2. P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, *Advances Polymer Sci.*, 4, 528, 1967.
3. Б. А. Розенберг, Докторская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1971.
4. T. Saegusa, S. Matsumoto, *J. Polymer Sci.*, 6, A-1, 1559, 1968.
5. T. Saegusa, H. Imai, S. Matsumoto, *J. Polymer Sci.*, 6, A-1, 459, 1968.
6. P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, In: *Addition and Condensation Polymerisation*, Ed. R. F. Gould, N. Y., 1969, p. 335.
7. F. Andruzzini, A. Pencsik, G. Ceccarelli, *Makromolek. Chem.*, 176, 977, 1975.
8. K. Matyjaszewski, S. Penczek, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 12, 1905, 1974.
9. R. Hoege, K. H. W. Reichert, *Makromolek. Chem.*, 177, 3545, 1975.
10. Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A20, 1393, 1978.
11. Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A19, 729, 1977.
12. Н. Г. Таганов, Г. Н. Комратов, Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., B19, 510, 1977.
13. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A10, 315, 1968.
14. Н. Г. Таганов, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1978.
15. О. А. Рытвев, А. В. Жарков, Е. И. Долгирев, Сцинтилляционный метод измерения трития в биологии и медицине, Атомиздат, 1978, стр. 49.
16. А. И. Кузаваев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
17. Г. Н. Комратов, Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A17, 2059, 1975.
18. Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Высокомолек. соед., B19, 436, 1977.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26.XII.1979

#### STUDY OF THE MECHANISM OF HOMOPOLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURANE ON THE CATALYTIC SYSTEM $\text{BF}_3$ — PROPYLENE OXIDE BASED ON MMD DATA

Taganov N. G., Komratov G. N., Barzykina R. A.,  
Korovina G. V., Entelis S. G.

#### Summary

The mechanism of homopolymerization of tetrahydrofuran on the catalytic system  $\text{BF}_3$  — propylene oxide has been studied in bulk at 20°. The data on the kinetics of the change of MMD of propagating macromolecules and of total polymer product, of the concentration of propagating centers and on the kinetics of polymer accumulation are obtained. From these data the kinetic scheme of the process is established and the rate constants of the chain propagation, of the monomolecular deactivation of active centers and of the chain transfer to polymer with a rupture are found as well as the efficiency of the catalytic system.