

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1964

Том VI

№ 11

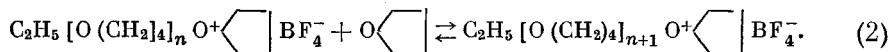
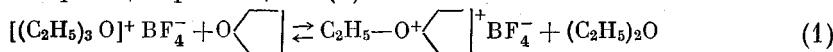
УДК 542.952.6+678.644'142

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРИАЛКИЛОКСОНИЕВЫХ СОЛЕЙ \*

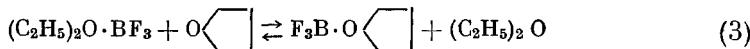
*Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер,  
С. С. Медведев*

В предыдущем сообщении [1] были изложены данные о полимеризации тетрагидрофурана под действием триалкилоксониевых солей. В настоящем сообщении дается обсуждение полученных результатов.

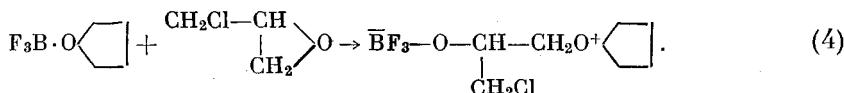
**Инициирование полимеризации.** Согласно литературным данным [2], прочность комплекса фтористого бора с эфирами возрастает при переходе от диэтилового эфира (ДЭЭ) к тетрагидрофурану (ТГФ), что обусловлено большей основностью молекулы циклического эфира [3]. В связи с этим можно полагать, что кислотность оксониевого иона должна понижаться, а следовательно, стабильность его будет возрастать при переходе от триэтилоксониевого иона к этилтетраметиленоксониевому иону. Поэтому можно считать, что реакция инициирования (1) протекает со скоростью не меньшей, чем реакция роста цепи (2)



и ее можно не рассматривать как отдельную кинетическую стадию. Найденные кинетические закономерности [1] подтверждают этот вывод. Активные центры, образующиеся при инициировании по уравнению (1), представляют собой ионную пару с разделенными ионами. Следует, однако, заметить, что при дозировке катализатора в виде двух компонентов (эфира фтористого бора и этилхлоргидрина) в раствор ТГФ возможно образование активных центров иного вида, представляющих собой внутреннюю оксониевую соль, где оксониевый ион и противоион находятся на концах растущей цепи. Такая возможность возникает вследствие того, что равновесие реакции



практически полностью сдвинуто при комнатной температуре в сторону образования комплекса с ТГФ (константа равновесия равна 500 при 27° [3]) и инициирование происходит в этом случае по реакции



Вопрос о природе растущего активного центра (внутренняя оксониевая соль или разделенная ионная пара) не может быть решен кипетическим методом. Поэтому нами был применен следующий метод анализа.

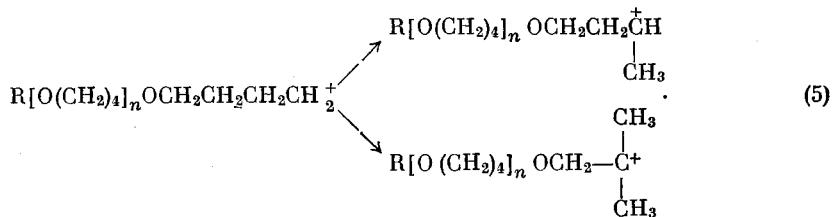
\* II сообщение из серии «Полимеризация кислородсодержащих циклических соединений».

При прибавлении эпихлоргидрина к раствору эфирата фтористого бора в смеси ДЭЭ-ТГФ при концентрации последнего ниже равновесной при данной температуре (т. е. при отсутствии роста цепи) тотчас же выпадает белый маслянистый осадок, не кристаллизующийся при продолжительном нагревании. После очистки и обработки тяжелого слоя насыщенным раствором соды были выделены два продукта — 4-оксибутилэтиловый эфир (80%) и 2-хлорметил-2-оксиэтил-4'-оксибутиловый эфир (~20%). Эти данные свидетельствуют о том, что процесс инициирования, в принципе, может протекать по двум различным кинетически неразличимым механизмам, соотношение между которыми будет определяться временем контакта эфирата фтористого бора с ТГФ до введения эпихлоргидрина.

**Рост цепи.** Особенность полимеризации ТГФ заключается в том, что, в отличие от катионной полимеризации винильных соединений, растущий ион является не карбониевым, а оксониевым.

Меервейн с сотрудниками [4] считают, что растущие оксониевые ионы существуют с карбониевыми ионами  $R[O(CH_2)_4]_nOCH_2CH_2CH_2CH_2^+$ , которые образуются в результате размыкания цикла.

Нам кажется более вероятным, что карбониевый ион образуется лишь в переходном состоянии при атаке растущего оксониевого иона молекулой мономера. Если бы реакция роста цепи протекала согласно Меервейну [4] и по карбониевому механизму, следовало бы ожидать образования разветвленной структуры полимерной цепи с боковыми метильными группами, которые образовались бы вследствие изомеризации неустойчивого первичного карбониевого иона в более устойчивый третичный или вторичный карбониевый ион [5, 6]

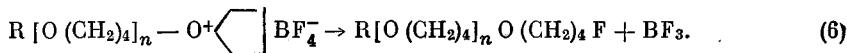


Исследование ИК-спектров указывает на полное отсутствие боковых метильных групп в молекуле политетраметиленоксида.

**Обрыв цепи.** Из полученных ранее данных [1], согласно которым молекулярный вес возрастает с ростом глубины полимеризации и обратно пропорционален концентрации катализатора, можно заключить, что процесс полимеризации ТГФ протекает по типу «живущих полимеров» [7] без обрыва реакционных цепей. Этот вывод подтверждается также данными о молекулярно-весовом распределении равновесного полимера. Было показано, что  $M_v / M_w$  для полимера, полученного при  $20^\circ$  в массе при концентрации катализатора 0,02 моль/л, равно двум, что хорошо согласуется с теоретическим молекулярно-весовым распределением равновесного «живущего» полимера [8]. Катионную полимеризацию с образованием высокомолекулярных «живущих» полимеров на примере триоксана наблюдали недавно и другие авторы [9]. Известно, что молекулярный вес «живущего» полимера определяется соотношением  $\Delta M / C$ . Как видно из таблицы, в случае ТГФ молекулярный вес превышает это соотношение. Наблюданное отклонение возрастает с понижением температуры процесса и с увеличением глубины превращения \*. Причины такого отклонения пока не ясны.

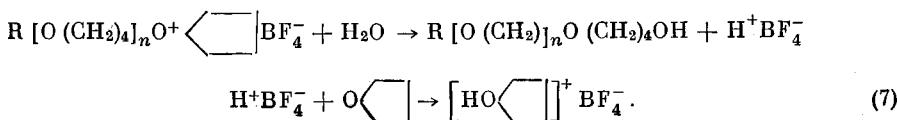
\* В таблице приведен вязкостный молекулярный вес. Учитывая предварительные данные, согласно которым полидисперсность меняется с глубиной превращения следующим образом:  $1 \leq M_v / M_w \leq 2$ , можно считать, что отношение  $n$  не изменяется с глубиной процесса.

В работе [4] предполагается наличие реакции обрыва цепи при полимеризации ТГФ в присутствии триалкилоксониевых солей за счет распада неустойчивого комплексного аниона по схеме:

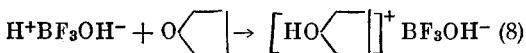


Можно думать, что обрыв молекулярных цепей, наблюдавшийся в работе [4], не был обусловлен протеканием реакции [6], а являлся результатом взаимодействия активного центра с примесями, особенно с водой. Нами показано, что тщательная очистка исходных веществ от примесей влаги является непременным условием получения полимеров высокого молекулярного веса.

Изучение влияния добавок воды на скорость полимеризации ТГФ и молекулярный вес образующихся полимеров показало, что при отношении  $H_2O/C < 1$  ( $C$  — концентрация катализатора) вода является эффективным агентом переноса реакционных цепей, так как при введении добавок воды в реакционную среду скорость полимеризации не меняется, а молекулярный вес понижается (рис. 1). Эти результаты согласуются со следующей схемой переноса реакционного центра:



Следует отметить, что ожидаемая реакция инициирования полимеризации ТГФ при помощи системы  $H_2O \cdot BF_3$  по схеме:



не приводит к росту цепи, по-видимому, вследствие неустойчивости комплексного аниона  $BF_3 OH^-$ .

**Механизм полимеризации тетрагидрофурана.** Как отмечалось, реакция полимеризации ТГФ является обратимой, причем скорость полимеризации пропорциональна эффективной концентрации мономера  $[M] - [M_p]$  и отношение  $v/M$  не меняется с глубиной процесса [1], т. е. полимеризация ТГФ в этих условиях протекает как стационарный процесс по типу «живущих» полимеров. Закономерности этого процесса существенно отличаются от зависимостей, характерных для катионной полимеризации ненасыщенных соединений в присутствии льюисовых кислот, согласно которым молекулярный вес не увеличивается с глубиной полимеризации и не зависит от концентрации катализатора.

Следует отметить, что при катионной полимеризации винильных мономеров, наблюдается понижение молекулярного веса с ростом температуры полимеризации. Однако в случае ТГФ понижение молекулярного веса обусловлено не уменьшением отношения

Зависимость отношения  $n$  (молекулярный вес :  $(\Delta M/c)$ ) от температуры и глубины превращения

$[M_0] = 12,3 \text{ моль/л}, 20^\circ$	$[M_0] = 12,3 \text{ моль/л}$		
$[M_0] - [M]$	$n$	температура, $^\circ\text{C}$	$n$
1,5	4,2	20	9,6
3,0	4,6	—	—
4,1	5,2	30	5,4
5,7	5,8	40	2,9
9,0	9,6	—	—

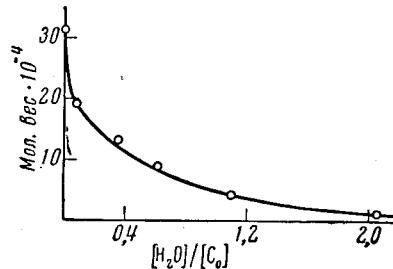


Рис. 1. Влияние добавок воды на молекулярный вес политетраметиленоксида.

$[M_0] = 12,3 \text{ моль/л}, [C_0] = 0,02 \text{ моль/л}, 20^\circ$

константы скорости роста цепи к константе скорости реакции обрыва молекулярной цепи, как это имеет место при катионной полимеризации ненасыщенных соединений, а понижением равновесной концентрации мономера с повышением температуры.

Таким образом, процесс полимеризации ТГФ в присутствии триалкилоксониевых солей протекает по схеме:

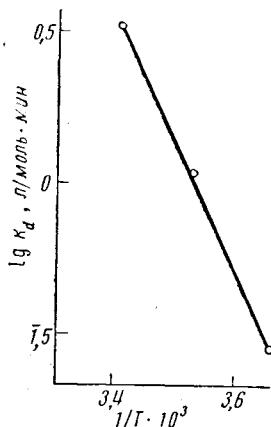
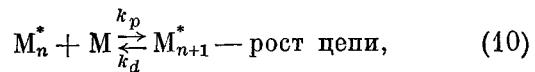
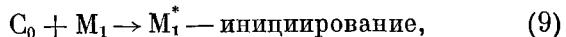


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции деполимеризации от температуры

что согласуется с экспериментальными данными [1]. Исходя из значений равновесной концентрации мономера (равной константе равновесия) и константы скорости прямой реакции [1], была вычислена константа скорости обратной реакции  $k_d = 4,67 \cdot 10^{-2}$  сек $^{-1}$  (при 20°). Температурная зависимость этой константы, рассчитанная из соответствующих значений константы  $k$  [1] и константы равновесия, представлена на рис. 2. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции деполимеризации, определенный из этой зависимости, равны соответственно  $E = 19,4$  ккал/моль,  $A = 1,65 \cdot 10^{13}$ .

Как следует из полученных результатов [1], полимеризация ТГФ проходит со значительным тепловым эффектом (5,5 ккал/моль), что свидетельствует о наличии напряжения в тетрагидрофурановом цикле, так как для ненапряженных циклов тепловой эффект полимеризации должен быть близок нулю (в процессе полимеризации происходит лишь перераспределение связей). Значение теплового эффекта полимеризации ТГФ, найденное нами, близко значению, полученному при количественной оценке напряжения этого цикла из данных о теплотах сгорания (4,6 ккал/моль). Наличие напряжения в молекуле ТГФ подтверждено также данными ИК-спектроскопии, из которых следует, что молекула ТГФ не является копланарной [11]. Напряженность цикла ТГФ была выявлена и кинетическим методом при исследовании реакции присоединения к нему бромистого водорода в среде уксусного ангидрида [12]. Как следует из литературных данных, в согласии с ожидаемым, напряженность циклов оксаалканов резко повышается с уменьшением количества членов в цикле и тепловой эффект полимеризации возрастает при переходе от ТГФ к оксациклогубутану до 22,0 ккал/моль [13]; для окиси этилена он составляет 26,2 ккал/моль [14].

\* Из последних данных, полученных нами, следует, что равенство  $[M]^* = [C_0]$  имеет место лишь в случае инициирования предварительно синтезированной солью  $[(C_2H_5)_2O]SbCl_6$ . При дозировке катализатора в виде двух компонентов полное инициирование не осуществляется.



где  $C_0$  и  $M$  — инициатор и мономер соответственно.

Принимая, согласно вышеизложенному, что  $v_{\text{ин}} = v$ , где  $v_{\text{ин}}$  — скорость инициирования, а  $v$  — скорость роста получаем  $[M]^* = [C_0]^*$  и скорость равновесной полимеризации ТГФ

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [C_0] - k_d [C_0]. \quad (11)$$

При равновесии  $k_p [M_p] = k_d$  и соответственно  $[M_p] = k_d / k_p = K$ . Подставляя в уравнение [11] вместо  $k_d$ , равное ему значение  $k_p [M_p]$ , получаем

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [C_0] ([M] - [M_p]), \quad (12)$$

## Выводы

1. Исследован механизм катионной полимеризации тетрагидрофурана. Установлены специфические особенности катионной полимеризации, протекающей по оксониевому механизму.

2. Показано, что инициирование полимеризации тетрагидрофурана в присутствии системы эфират фтористого бора — эпихлоргидрина протекает с образованием разделенной ионной пары и внутренней оксониевой соли.

3. На основе анализа экспериментальных данных установлено, что реакция полимеризации тетрагидрофурана в присутствии триалкилоксониевых солей протекает без обрыва реакционных цепей с образованием «живущих» полимеров.

4. Исследовано влияние небольших добавок воды на процесс полимеризации и показано, что вода является агентом переноса цепей.

5. Обнаружен эффект несоответствия молекулярных весов с ожидаемым по теории  $\Delta M / C$  молекулярным весом.

Донецкое отделение института  
органической химии АН УССР  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
23 I 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2030, 1964.
2. H. C. Brown, K. M. Adams, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2557, 1942.
3. H. E. Wirth, P. J. Slick, J. Phys. Chem., 66, 2277, 1962.
4. H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chem., 24, 927, 1960.
5. A. D. Ketley, M. C. Harvey, J. Organ. Chem., 26, 4649, 1961.
6. D. Bethell, V. Gold, Quart. Revs., 12, 173, 1958.
7. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2656, 1956.
8. W. B. Brown, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., 54, 416, 1958.
9. V. Jaaks, W. Kern, Makromolek. Chem., 62, 1, 1963.
10. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, М. П. Козина, Докл. АН СССР, 117, 452, 1957.
11. H. Tschamler, H. Voetter, Monatsh. Chem., 83, 302, 1952; Chem. Abstrs., 46, 6934, 1952.
12. R. L. Burwell, Chem. Revs., 54, 649, 1954.
13. P. A. Small, Trans. Faraday Soc., 51, 1717, 1955.
14. R. S. Crog, H. Hunt, J. Phys. Chem., 46, 1162, 1942.

## MECHANISM OF THE TRIALKYLOXONIUM SALT INDUCED POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN

B. A. Rozenberg, E. B. Lyudvig, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev

### Summary

The mechanism of the trialkyloxonium salt induced polymerization of tetrahydrofuran has been discussed. It has been shown that the polymerization is a steady state process involving «living polymers». The mechanism of the effect of water addition has been elucidated. It has been found that the molecular weights of polytetramethyleneoxide are in disagreement with the values expected according to the  $\Delta M / C$  theory.