

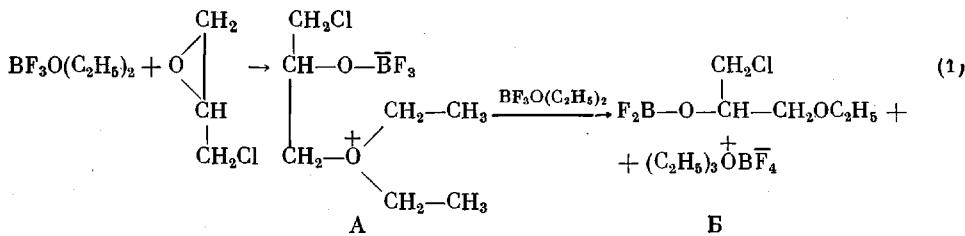
УДК 541.64:547(422+72)

**О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТЕТРАГИДРОФУРАНА, ИНИЦИИРУЕМОЙ СИСТЕМОЙ
 BF_3 — ОКИСЬ ПРОПИЛЕНА**

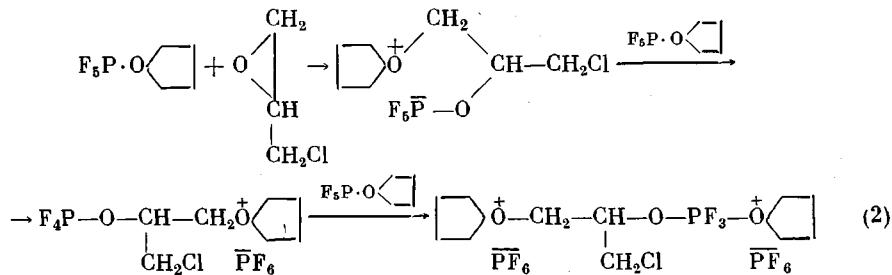
Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В.

Методом ГПХ проанализированы образцы политетрагидрофурана (ПТГФ), полученные при остановке реакции полимеризации ТГФ аминами для сохранения зарядов в полимерной цепи. Показано, что в данной полимеризационной системе образуются цвиттер-ионные активные центры, о чем свидетельствуют изменения гель-хроматограмм, снятых до и после обработки образцов полимера растворами электролитов. Вычислены константы и степень диссоциации циклических цвиттер-ионов ПТГФ в зависимости от их степени полимеризации.

Как было показано Meerweinom с сотр. [1], при действии эпихлоргидрина (ЭХГ) на эфирный раствор BF_3 сначала образуется «внутренняя» оксониевая соль А (циттер-ион), которая постепенно превращается в оксониевую соль вида Б



Аналогично, при инициировании полимеризации ТГФ системой кислоты Льюиса — α -окись возможно образование либо цвиттер-ионов А, либо оксониевой соли Б в зависимости от природы компонентов катализической системы. Так, например, в работе [2] было обнаружено, что начальная скорость полимеризации ТГФ, инициируемой системой PF_5 — ЭХГ, пропорциональна концентрации ЭХГ (при постоянной концентрации PF_5) до соотношения ЭХГ/ $\text{PF}_5 \approx 0,25$. На основании этих данных предполагается, что в данном случае протекают следующие реакции:



Согласно приведенной схеме, на каждую молекулу ЭХГ расходуется три молекулы PF_5 , т. е. начальная скорость полимеризации ТГФ должна

Рис. 1. Зависимость расчетных константы и степени диссоциации циклических цвиттер-ионов ПТГФ от степени полимеризации их в растворе ТГФ при 20°

Рис. 2. Гель-хроматограммы ПТГФ, полученного при полимеризации ТГФ в массе: $[BF_3]_0 = [OP]_0 = 9.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 20°:

a — реакцию останавливали через 20 мин. триэтиламином, элюент — ТГФ, набор колонок № 1; *b* — реакцию останавливали через 10 мин. диэтиламином (*1*, *2*) и раствором CH_3ONa в CH_3OH (*3*), элюент — метилцетат, набор колонок № 2; *c* — реакцию останавливали через 20 мин. водным раствором аммиака, элюент — ТГФ, набор колонок № 3; *a*, *b* — до (*1*) и после обработки 10%-ным водным раствором KOH (*2*); *c* — то же, HCl

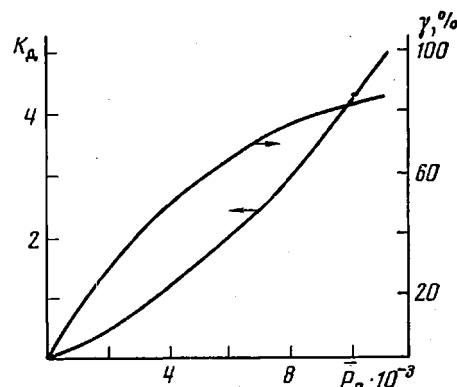


Рис. 1

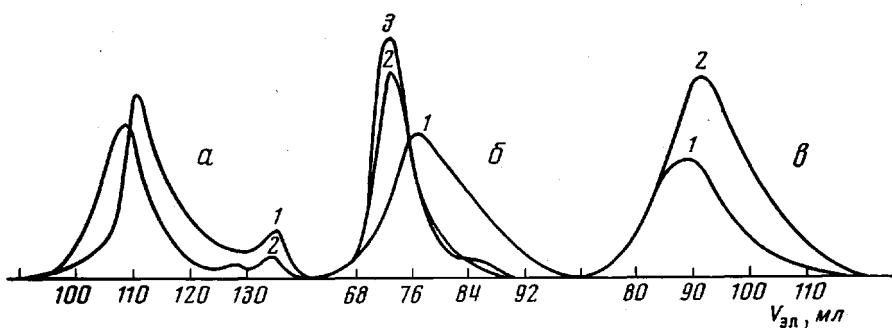


Рис. 2

быть пропорциональна концентрации ЭХГ до соотношения $\bar{\epsilon}XG/PF_i \approx 0,33$. Это значение несколько отличается от экспериментально найденного, по-видимому, из-за погрешностей эксперимента.

В случае же полимеризации ТГФ, инициируемой системой BF_3 — нитрат глицидного спирта (НГС), начальная скорость реакции линейно растет с увеличением концентрации НГС до соотношения $NGC/BF_3 = 1$, причем измеренная молекулярная масса полимера равна расчетной ($\bar{M}_n = \Delta[M]/[C]$, где $[C]$ — концентрация катализитической системы при $[NGC]_0 = [BF_3]_0$) [3]. Это означает, что на одну молекулу BF_3 расходуется одна молекула НГС. По-видимому, в данном случае образуются активные центры вида А (реакция (1)), поскольку для формирования оксониевой соли вида Б необходимы две молекулы BF_3 на одну молекулу НГС, что должно приводить к пропорциональности начальной скорости полимеризации ТГФ концентрации НГС до соотношения $NGC/BF_3 = 0,5$, а молекулярная масса полимера должна быть вдвое выше расчетной.

Кроме того, при полимеризации ТГФ, инициируемой системой BF_3 — окись пропилена в присутствии перхлората натрия, измеренная концентрация активных центров существенно превышает 50% от исходной концентрации BF_3 [4]. Можно считать, что и в этом случае образуются цвиттер-ионные активные центры.

В отсутствие перхлората натрия концентрация активных центров при полимеризации ТГФ вследствие их дезактивации ниже 50% от начальной концентрации BF_3 [5]. Поэтому в данном случае измерение концентрации активных центров не позволяет сделать однозначных выводов относительно строения растущих центров. В связи с этим была предпринята попытка определить природу активных центров в указанной системе методом ГПХ.

Если при полимеризации ТГФ образуются активные центры вида Б, (реакция (1)), то растущая полимерная цепь имеет заряд только на од-

ном конце, что, по-видимому, не должно влиять на размер клубка макромолекулы в растворе. В случае же цвиттер-ионов оба конца полимерной молекулы имеют противоположные заряды, и в зависимости от длины цепи, температуры и диэлектрической постоянной среды [6] эти заряды могут образовывать либо контактную (или сольватно разделенную) циклическую ионную пару, либо находиться в таком состоянии, когда их можно практически рассматривать как свободные ионы. При этом размер клубка ациклического цвиттер-иона в незначительной степени отличается от размера клубка незаряженной макромолекулы.

По методу, предложенному в работе [6], были рассчитаны константы K_d и степень диссоциации γ циклических цвиттер-ионов политетрагидрофурана (ПТГФ) в растворе ТГФ при 20° для разной степени полимеризации P_n цвиттер-ионов. На рис. 1 представлены зависимости K_d и γ от P_n . Как видно, при небольших P_n (до 100, т. е. $M_n < 7000$) γ меньше 5%; иначе говоря, основная часть активных центров представляет собой циклические цвиттер-ионы.

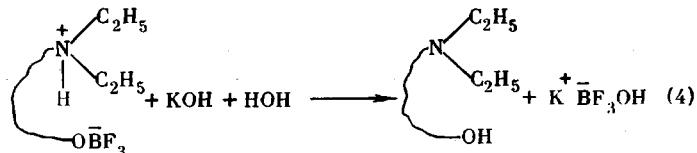
Макроциклы должны иметь существенно меньшие размеры клубка, чем ациклические макромолекулы той же молекулярной массы. Используя функцию распределения расстояний между концами макромолекулы в статистическом клубке, можно показать, что размер клубка макроцикла соответствует размеру клубка линейной макромолекулы, имеющей молекулярную массу, в 4 раза меньшую, чем макроцикл. В связи с этим представлялось возможным использовать метод ГПХ для разделения циклических и ациклических макромолекул.

Чтобы сохранить заряды у полимерных молекул, неустойчивые на воздухе триалкилоксоневые ионы переводили в устойчивые аммониевые ионы добавлением к системе триэтиламина или диэтиламина. Гель-хроматограммы полученных таким образом полимеров приведены на рис. 2, а и б (кривые 1). Поскольку степень диссоциации циклических цвиттер-ионов должна зависеть от присутствия в растворе других ионов, то введение в раствор ПТГФ, обработанного триэтиламином, соответствующих негорячих электролитов (например, водных растворов KOH, HCl) может сдвинуть равновесие

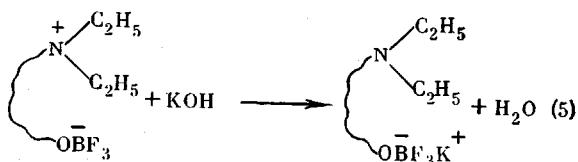
Циклические == ациклические цвиттер-ионы (3)

в сторону образования ациклических, что должно отразиться на гель-хроматограмме данного образца ПТГФ. Действительно, как видно из рис. 2, а, пик полимера с концевыми четвертичными аммониевыми ионами, обработанного 10%-ным водным раствором KOH, сдвинут относительно исходного пика в сторону высоких молекулярных масс.

Когда реакцию полимеризации ТГФ останавливали диэтиламином, на конце полимерной цепи образовывался третичный аммониевый ион. После обработки таких полимеров раствором KOH в полученной смеси существуют макромолекулы либо вообще без зарядов,



либо с одним зарядом



И в том, и в другом случае возникают ациклические макромолекулы, которые выходят при меньших элюентных объемах, чем исходные цвиттер-ионы, что иллюстрирует рис. 2, б.

Было замечено, что низкомолекулярные амины (диэтиламин, триэтиламин, пиридин) обладают специфическим взаимодействием с дивинилстирольными гелями, поэтому эти амины проявляются при больших элюентных объемах, чем, например, вода и воздух. Можно было предположить, что макромолекулы, имеющие концевые аминные или аммониевые группы, будут из-за специфического взаимодействия элюироваться при больших объемах, чем макромолекулы одинаковой молекулярной массы, но не имеющие указанных групп. С целью выяснения этого вопроса был проанализирован образец ПТГФ, полученный при остановке реакции полимеризации ТГФ раствором CH_3ONa в метиловом спирте. Гель-хроматограмма этого образца приведена на рис. 2, б (кривая 3). Как видно, кривые распределения ПТГФ с концевыми аминными и метоксигруппами практически совпадают.

При отсутствии зарядов у полимерных молекул (реакцию полимеризации ТГФ останавливали водным раствором аммиака) обработка образца раствором электролита (HCl) не приводит к изменению гель-хроматограммы (рис. 2, в). Отсюда следует, что наблюдавшиеся смещения пиков на хроматограммах не связаны с взаимодействием незаряженных макромолекул с электролитом.

Таким образом, на основании приведенных данных можно сделать вывод, что в полимеризации ТГФ, инициируемой системой BF_3 — окись пропилена, образуются активные центры в виде цвиттер-ионов.

Следует отметить, что метод ГПХ в принципе позволяет определить K_d и γ , однако это сопряжено с большими экспериментальными трудностями, связанными с высокой чувствительностью положения равновесия (3) к присутствию ионов и соединений, способных специфически сольватировать заряды цвиттер-ионов. Кроме того, определение указанных величин в нашем случае затруднено из-за широкого ММР получаемых образцов ПТГФ и наличия «мертвых» макромолекул.

Триэтиламин и диэтиламин очищали перегонкой сначала над металлическим натрием, а затем над LiAlH_4 на ректификационной колонке с длиной насадки 1 м в атмосфере азота. Отбирали фракцию с т. кип. $89,2^\circ$ и $55,0^\circ$ для триэтиламина и диэтиламина соответственно в приемники с LiAlH_4 . Оба амина хранили в темных склянках над LiAlH_4 .

KOH и конц. HCl использовали марки ч.д.а.

Очистка BF_3 , окиси пропилена, ТГФ и проведение полимеризации ТГФ описаны в работе [7].

Полимеризацию ТГФ останавливали через определенные промежутки времени добавлением к полимеризационной системе 5–10-кратного избытка (по отношению к количеству BF_3) триэтиламина или диэтиламина. Полученную смесь фильтровали, после чего полимер сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

Образцы полимеров анализировали с помощью гель-хроматографа фирмы «Waters». При анализе части образцов ПТГФ использовали в качестве элюента ТГФ и набор колонок № 1 (дивинил-стирольный гель имеет размеры пор $3 \cdot 10^3$, $3 \cdot 10^4$ и 10^5 Å) и № 3 (с размерами пор 200, 500 и $3 \cdot 10^3$ Å). Для другой части образцов ПТГФ элюентом служил метилстирол, а набор колонок (№ 2) содержал дивинил-стирольный гель с размерами пор 10^3 , $3 \cdot 10^3$ и 10^4 Å. Хроматографирование проводили при 25° .

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, J. prakt. Chem., 154, 83, 1940.
2. D. Sims, Makromolek. Chem., 98, 245, 1966.
3. А. И. Кузав, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 989, 1969.

4. Г. В. Коровина, Д. Д. Новиков, Д. Я. Россина, Т. В. Гриневич, Н. Г. Таганов, Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A18, 1253, 1976.
5. Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A19, 729, 1977.
6. Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A16, 1612, 1974.
7. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A10, 315, 1968.

—

ON THE NATURE OF ACTIVE CENTERS IN POLYMERIZATION
OF TETRAHYDROFURAN INITIATED
BY THE SYSTEM BF_3 —PROPYLENE OXIDE

Komratov G. N., Barzykina R. A., Korovina G. V.

S u m m a r y

Polytetrahydrofuran (PTHF) samples obtained by stopping polymerization of tetrahydrofuran by amines to retain the charges in the polymeric chain have been analyzed by gel-permeation chromatography. As evidenced by the changes in the gel-chromatograms obtained before and after treatment of polymer samples with electrolyte solutions, zwitter-ion active centers are present in the polymerization system under investigation. The constants and degree of dissociation of cyclic zwitter-ions of PTHF have been calculated with reference to their polymerization degree.