

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XI

1969

№ 1

УДК 66.095.26:678.55

## МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИОКСОЛАНА

Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг, В. А. Пономаренко,  
С. С. Медведев

1,3-Диоксолан является простейшим представителем класса циклических ацеталей и может рассматриваться поэтому, как удобный объект для изучения тех закономерностей, которые вносит в процесс полимеризации ацетальная группировка по сравнению с группировкой простого циклического эфира. Процесс полимеризации эфирного аналога диоксолана — тетрагидрофурана в присутствии триалкилоксониевых солей изучен ранее в работах с участием двух из нас [1—4]. Он характеризуется рядом простых и четких закономерностей, а именно: индукционный период отсутствует, процесс имеет равновесный характер и описывается уравнением  $dM/dt = k_p c (M - M_p)$ , где  $c = M^*$ . Реакция протекает по типу «живущих» полимеров. Опубликованные в литературе работы о полимеризации диоксолана [5—9] свидетельствуют о более сложных кинетических характеристиках наблюдавшегося авторами процесса — наблюдается индукционный период и постоянство скорости во времени на значительном промежутке времени. Целью настоящего исследования явилось изучение механизма процесса полимеризации диоксолана с выявлением его основных кинетических и термодинамических характеристик. Проведение процесса в прещизионных условиях позволило получить принципиально новые результаты и выяснить механизм в отсутствие следов примесей. В качестве катализатора был выбран триэтилоксонийгексахлорантимонат, инициирующий ион которого, по предположению, не должен сильно отличаться по своей реакционноспособности от растущего активного центра, что позволило упростить изучение процесса исключением стадии инициирования. Ввиду плохой растворимости катализатора в мономере полимеризацию проводили в хлористом этиле.

### Экспериментальная часть

Диоксолан синтезировали по описанной методике [10], сушили гидридом кальция и многократно обрабатывали проволокой из металлического натрия. После этого обрабатывали натрийантрацеоном (раствор приобретает темносинюю окраску) в вакууме и затем сплавом К — На. Мономер хранили над сплавом К — На в ампуле с металлическим краном, откуда его конденсировали в дилатометр по мере надобности.

Катализатор  $(C_2H_5)_3O^+SbCl_6^-$  был синтезирован по методике Meerweina [11], промыт многократно эфиром, высушен и дозирован в тонкостенные шариковые ампулы в вакууме.

Хлористый этил (медицинский) очищали барботированием его паров через насыщенный раствор хлористого кальция и концентрированную серную кислоту и хранили в ампулах с гидридом кальция. В дилатометр конденсировали через две трубки с проволокой натрия.

Существенное уменьшение объема при полимеризации (12,8%) позволило применить дилатометрический метод исследования. Всю аппаратуру подвергали предварительно длительному вакуумированию и все операции по заполнению дилатометров проводили в вакууме.

## Результаты

Процесс полимеризации диоксолана с катализатором  $(C_2H_5)_3O^+SbCl_6^-$  в хлористом этиле при изменении исходной концентрации мономера проходит по конверсионным кривым, представленным на рис. 1. Индукционный период отсутствует. Спрямление кривых в логарифмических координатах (рис. 2) указывает на первый порядок реакции по мономеру в течение всего процесса. К тому же первому порядку по мономеру приводит вариация его исходных концентраций (рис. 3, а). Линейная зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации катализатора (рис. 3, б)

Полимеризация диоксолана является обратимым процессом, протекающим

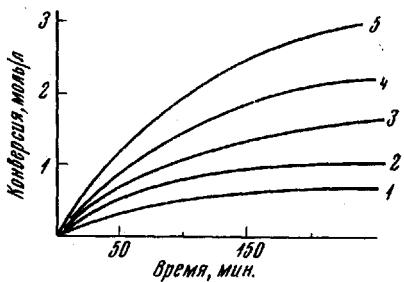


Рис. 1

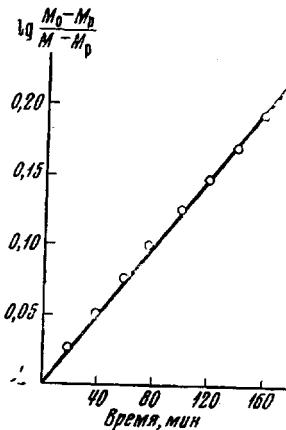


Рис. 2

Рис. 1. Полимеризация 1,3-диоксолана при  $20^\circ$ ;  $c = 0,57 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[M]$  (моль/л): 1 — 2; 2 — 3; 3 — 4; 4 — 6; 5 — 8

Рис. 2. Кинетическая кривая полимеризации 1,3-диоксолана при  $20^\circ$  в логарифмических координатах:  $[M] = 4$  моль/л;  $c = 0,57 \cdot 10^{-3}$  моль/л

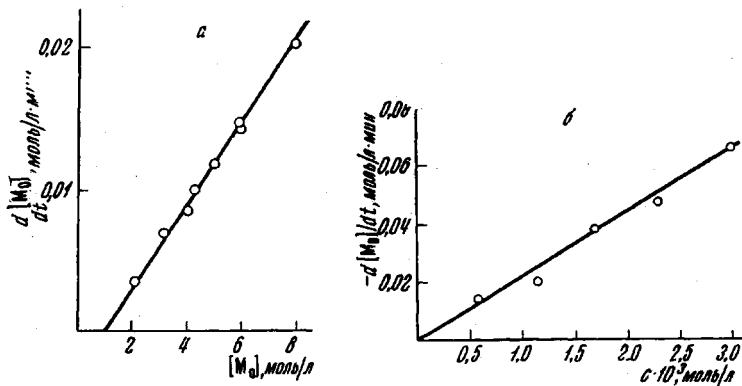
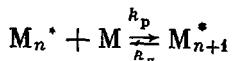


Рис. 3. Зависимость начальных скоростей полимеризации 1,3-диоксолана при  $20^\circ$ :

а — от исходной концентрации мономера;  $c = 0,57 \cdot 10^{-3}$  моль/л; б — от исходной концентрации катализатора;  $[M] = 4$  моль/л

до некоторого равновесного состояния. Равновесная концентрация диоксолана при  $20^\circ$  равна 1 моль/л (рис. 4). Можно принять следующую схему полимеризации, описывающую процесс:



Полагая, что скорость инициирования при полимеризации под действием триалкилоксониевых солей близка к скорости роста, получаем:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p c(M - M_p) = M^*(M - M_p), \quad (1)$$

$M_p = k_d / k_p$ ,  $M_p$  — равновесная концентрация мономера — является константой равновесия данной реакции; она не зависит от концентрации катализатора и мономера и является функцией только температуры, что свидетельствует об истинности равновесия. Полученное уравнение хорошо описывает найденные экспериментальные зависимости (рис. 2—4).

Изучение зависимости константы равновесия от температуры позволило получить основные термодинамические характеристики процесса. На рис. 5 приведена зависимость  $M_p$  от  $T$ , на основании которой были рассчитаны значения  $\Delta H = -6,5$  ккал/моль и  $\Delta S = -22,4$  кал/моль·град, находящиеся в удовлетворительном согласии с литературными данными [12, 13]. Предельная температура полимеризации, рассчитанная из этих данных, равна 155°.

На основании зависимости константы скорости роста цепи (равной  $1,25 \text{ л}\cdot\text{сек}^{-1}\text{моль}^{-1}$  при  $20^\circ$ ) от температуры была определена энергия активации прямой реакции  $E_p = 6,7$  ккал/моль (рис. 6). Сопоставление температурной зависимости константы равновесия  $M_p = k_d / k_p$  и температурной зависимости  $k_p$  позволяет вычислить энергию активации обратной реакции, равную 14,3 ккал/моль. Предэкспоненциальные множители равны, соответственно,  $A_p = 1,36 \cdot 10^5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ ,  $A_d = 0,70 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ .

Полученные кинетические результаты полимеризации диоксолана резко отличаются от приводящихся в литературе [5—9], что связано, в ряде случаев, помимо различной природы катализатора, с различной степенью осушки реагентов.

Одним из основных вопросов, возникающих при изучении процессов полимеризации кислородсодержащих гетероциклов, является вопрос о природе активного центра в этих процессах, а именно, существует ли он в виде циклического оксониевого иона или в виде его раскрытой формы. Раскрытие циклического оксониевого иона при полимеризации простых циклических эфиров приводит к образованию весьма нестабильного карбоний-иона, существование которого маловероятно:



Действительно, кинетические данные о полимеризации тетрагидрофурана убедительно свидетельствуют о том, что процесс в этих случаях про-

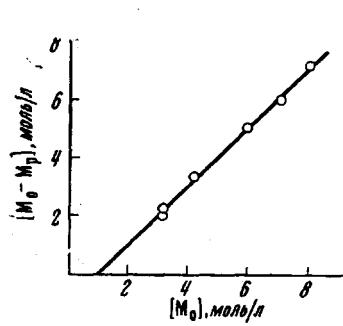


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость выхода полимера от исходной концентрации мономера:  $c = 0,57 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $20^\circ$

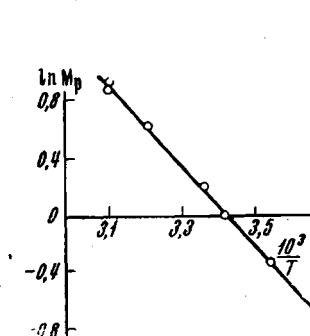


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость равновесной концентрации мономера от температуры  
Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции полимеризации диоксолана от температуры

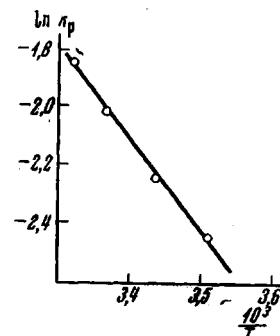
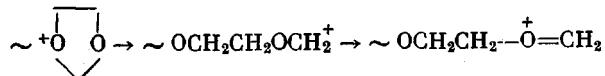


Рис. 6

текает по оксониевому механизму [1—4]. При полимеризации циклических ацеталей, вследствие возможной резонансной стабилизации возникающего карбониевого иона путем перехода его в линейный оксониевый ион



появляется вторая априорно возможная форма активного центра — линейный оксониевый ион. В опубликованных в литературе работах о полимеризации ацеталей авторы исходили из предположительного представления об одновременном существовании обеих форм активного центра, находящихся в равновесии друг с другом [6, 7].

Для выявления истинной природы активного центра при полимеризации диоксолана были исследованы УФ-спектры: 1) соли  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ ; 2) полимеризующейся системы  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$  — диоксолан; 3) полимеризующейся системы  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$  — бутилвиниловый эфир (рис. 7). Первый спектр характеризуется максимумом поглощения при 272 мкм (рис. 7, а), который естеств-

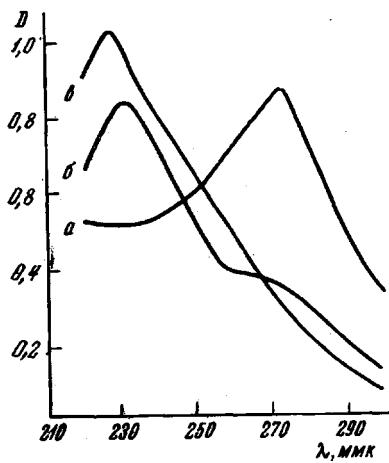


Рис. 7

Рис. 7. УФ-спектры поглощения в хлористом этиле:  
а — соли  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ ; б — полимеризующейся системы  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$  — 1,3-диоксолан; в — полимеризующейся системы  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$  — винилбутиловый эфир

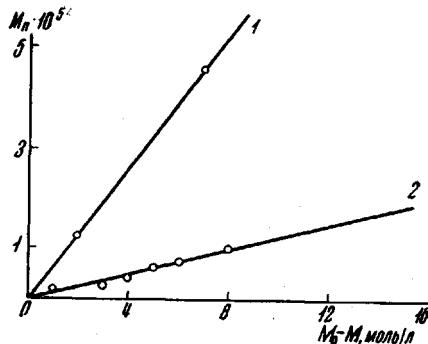


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость среднечисленного молекулярного веса  $M_n$  от количества заполимеризовавшегося мономера  $M_0$  — М  
1 — теоретическая  $\Delta M_n = \Delta M_c$ ; 2 — экспериментальная кривые

венно приписать поглощению триалкилоксониевого иона  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+$  в присутствии противоиона  $\text{SbCl}_6^-$ . В двух остальных спектрах этот пик отсутствует и наблюдаются сходные максимумы поглощения при 228 мкм (рис. 7, б и в). Резкий сдвиг максимума поглощения при переходе от спектра 7, а к спектру 7, б свидетельствует о том, что активный центр при полимеризации диоксолана имеет иную природу, чем ион  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+$ . Сходство спектров 7, а и б и заставляет приписать этому иону структуру линейного оксониевого иона  $\sim \overset{+}{\text{O}}=\text{CH}_2$ .

Наличие только одного пика поглощения в спектре полимеризующегося диоксолана приводит к заключению о том, что линейная оксониевая форма является единственной формой существования активного центра в этой системе.

Сопоставление полученных данных о механизме полимеризации диоксолана с результатами исследования процесса полимеризации тетрагидрофурана [1—4] свидетельствует о полной формальной аналогии процессов, определяющих кинетику в обоих случаях. Различие между ними, обуслов-

ленное различием эфирной и ацетальной группировок, проявляется в двух направлениях.

Во-первых, это различная природа активных центров. Кинетические [1—4] и спектральные данные [14] указывают на то, что активным центром при полимеризации тетрагидрофурана является циклический триалкилоксониевый ион  $\sim \overset{+}{O} \langle \square \rangle$ . В случае диоксолана наличие ацетальной группировки делает возможным существование активного центра в его раскрытой линейной форме, которая стабилизируется за счет перехода карбониевого иона, образующегося при раскрытии цикла, в линейный оксониевый ион.

Второе существенное различие двух рассматриваемых систем связано с тем обстоятельством, что основность цепи полидиоксолана значительно выше, чем основность мономерного диоксолана. Это приводит к тому, что процессы передачи цепи через полимер с разрывом представлены в этой системе значительно в большей степени, чем при полимеризации тетрагидрофурана, где имеет место обратное соотношение. Наличие процессов передачи цепи с разрывом заставляет рассматривать системы с диоксоланом не как системы «живущих» полимеров в обычном понимании этого слова, а как системы с «живущими» активными центрами.

Протекание в рассматриваемой системе процессов передачи цепи через полимер с разрывом иллюстрируется рис. 8. Как видно из этого рисунка, наблюдается линейная зависимость между среднечисленным молекулярным весом и количеством заполимеризованного мономера, которая отклоняется, однако, от аналогичной зависимости, рассчитанной для «живущего» полимера по Шварцу [15]. Такое отклонение свидетельствует о протекании в системе процессов передачи цепи через полимер с разрывом [16].

### Выводы

1. Процесс полимеризации 1,3-диоксолана под действием  $(C_2H_5)_3O \cdot SbCl_6$  в хлористом этиле протекает стационарно и имеет равновесный характер; он описывается уравнением:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p c (M - M_p)$$

2. Определены основные кинетические и термодинамические параметры процесса.

3. Активные центры при полимеризации 1,3-диоксолана представляют собой линейные оксониевые ионы.

4. Доказано протекание в системе процессов передачи цепи через полимер.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Институт органической  
химии АН СССР

Поступила в редакцию  
21 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев. Высокомолек. соед., 6, 2030, 1964.
2. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев. Высокомолек. соед., 6, 2035, 1964.
3. Е. Б. Людвиг, Б. А. Розенберг, Т. М. Зверева, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев. Высокомолек. соед., 7, 269, 1965.
4. Б. А. Розенберг, Н. В. Макледова, И. В. Эпельбаум, Е. Б. Людвиг, С. С. Медведев. Высокомолек. соед., 7, 70, 1965.
5. М. Кучера, Ю. Пихлер, Высокомолек. соед., 7, 3, 1965.
6. М. Кучера, Ю. Пихлер, Высокомолек. соед., 7, 10, 1965.
7. S. Gorin, L. Monnier, Bull. Soc. Chim. France, 6, 2047, 1966.

8. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **9**, 1363, 1967.
  9. В. И. Иржак, Диссертация, 1967.
  10. J. Clargé, J. Chem. Soc., **101**, 1788, 1912.
  11. H. Meegwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willtang, Prakt. Chem., **154**, 83, 1939.
  12. А. А. Стрепихеев, С. М. Скуратов, С. М. Штехер, Докл. АН СССР, **117**, 263, 1957.
  13. S. E. Fletcher, C. T. Martimer, G. D. Springall, J. Chem. Soc., 1959, 580.
  14. Е. Б. Людвиг, Е. Л. Берман, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **182**, 108, 1968.
  15. M. Szwarc, Advances in chem. Phys., **2**, 147, 1959; Успехи химии, **29**, 1498, 1960.
  16. Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, **35**, 714, 1966.
- 

### MECHANISM OF POLYMERIZATION OF 1,3-DIOXOLANE

*E. L. Berman, E. B. Ludvig, V. A. Ponomarenko, S. S. Medvedev*

#### Summary

Polymerization of 1,3-dioxolane caused by trialkyloxonium salts proceeds in stationary way and is shown to be equilibrium. Similar to tetrahydrofuran it is well described with equation  $dM / dt = k_p c(M - M_p)$ .

The main kinetic and thermodynamic parameters of the polymerization with catalyst  $(C_2H_5)_3OSbCl_6$  in  $CH_3CH_2Cl$  have been determined. By means of UV-spectroscopy it has been shown that active centers of 1,3-dioxolane polymerization are linear oxonium ions.