

УДК 541.64:542.952/954:547(27+44)

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК
АЛЬДЕГИДОВ**

Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян

Ранее [1] было показано, что сложноэфирная группа является эффективным передатчиком реакционной цепи при катионной полимеризации простых циклических эфиров. Из установленного механизма этой реакции [1—3] следует, что аналогичным образом должны себя вести и другие карбонилсодержащие соединения.

Представляло интерес изучить влияние альдегидов на катионную полимеризацию простых циклических эфиров. Известно, что при катионной полимеризации α -окисей последние легко претерпевают изомеризацию в альдегиды [4, 5], влияние которых на наблюдавшиеся при этом довольно сложные кинетические закономерности [6, 7] остается неясным.

При исследовании сополимеризации простых циклических эфиров с циклическими ацеталиями [8, 9] было установлено, что полимеризация простых циклических эфиров не протекает на растущих ацетальных активных центрах, т. е. отсутствует реакция

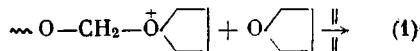


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации тетрагидрофурана в присутствии добавок бензальдегида при 20°, $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л:

1 — $X_0 = 0,2$, $M_0 = 12,1$ моль/л; 2 — $X_0 = 0,41$, $M_0 = 11,85$ моль/л; 3 — $X_0 = 0,64$, $M_0 = 11,52$ моль/л; 4 — $X_0 = 0,8$, $M_0 = 11,3$ моль/л

стых циклических эфиров в присутствии добавок бензальдегида, что должно приводить по существу к гибели возникающих активных центров.

В настоящей работе нами исследовалась полимеризация тетрагидрофурана под действием триэтилоксонийгексахлорантимоната в присутствии добавок бензальдегида, выбор которого был обусловлен исключительно методическими соображениями.

Экспериментальная часть

Опыты проводили с тщательно очищенными веществами; использовали высоковакуумную методику заполнения реакционных сосудов [10].

Исходные вещества. Тетрагидрофуран очищали по методике, описанной ранее [11].

Триалкилоксонийгексахлорантимонат синтезировали из пятихлористой сурьмы и эпихлоргидрина в среде абсолютного диэтилового эфира по несколько модифицированной методике Meerweina [12].

Бензальдегид очищали и сушили путем трехкратного кипячения над порциями свежепрокаленного CaCl_2 с последующей перегонкой в вакууме и сбором фракции с т. кип. $65^\circ/12 \text{ мм}$.

В очищенном бензальдегиде не обнаружено следов бензойной кислоты, содержание воды менее $10^{-3}\%$.

Методика эксперимента. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим и спектрофотометрическим методом в интервале температур $20\text{--}50^\circ$. Электронные спектры снимали на спектрофотометре типа СФ-10, с использованием вакуумной кварцевой кюветы размером $10 \times 30 \text{ мм}$. Заполнение кюветы проводили на вакуумной установке.

Образовавшийся полимер растворяли в диэтиловом эфире и осаждали горячей водой. Для удаления непрореагированного бензальдегида полимер экстрагировали гептаном и сушили в вакуумном сушильном шкафу до постоянного веса. Молекулярный вес полимера определяли по методике [13].

Результаты опытов и их обсуждение

Как и ожидалось, в присутствии бензальдегида наблюдалось снижение скорости полимеризации тетрагидрофурана, причем тем большее, чем больше добавка бензальдегида (рис. 1). Другой характерной особенностью процесса является окончание полимеризации задолго до достижения равновесия.

Пределевые выходы понижаются при увеличении концентрации бензальдегида в реакционной смеси. Зависимость предельного выхода от концентрации бензальдегида ($c_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; 20^\circ$) приведена ниже.

$X_0, \text{ моль/л}$	0,10	0,20	0,41	0,64	0,80
$M_0, \text{ моль/л}$	12,2	12,1	11,85	11,52	11,3
α_p	9,4	9,3	9,05	8,72	8,50
α_∞	6,0	3,37	2,15	0,90	0,495

Увеличение концентрации катализатора при постоянной концентрации бензальдегида увеличивает скорость полимеризации и повышает предельные выхода политетраметиленоксида. Зависимость предельного выхода от концентрации катализатора ($X_0 = 0,41 \text{ моль/л}, M_0 = 11,85 \text{ моль/л}, 20^\circ$) приведены ниже

$c_0 \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	3	5	7	10
$\alpha_\infty, \text{ моль/л}$	1,53	2,15	3,52	5,2

Эти данные однозначно указывают на то, что в присутствии бензальдегида происходитdezактивация растущих активных центров, т. е. происходит обрыв цепи при взаимодействии растущего триалкилоксониевого иона с молекулой бензальдегида.

Схематически рассматриваемую реакцию полимеризации тетрагидрофурана в присутствии бензальдегида можно выразить следующим образом:



Кинетическая обработка указанных реакций при учете мгновенного инициирования, реализуемого при полимеризации тетрагидрофурана с использованным катализатором [1], приводит к следующей зависимости глубины превращения α от времени полимеризации t

$$\ln \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_p} \right) = - \frac{k_p c_0}{k_o X_0} (1 - e^{-k_o X_0 t}), \quad (3)$$

где α_p — глубина превращения при равновесии; c_0, X_0 — начальная концентрация катализатора и бензальдегида соответственно; k_p, k_o — константы скорости реакций роста и обрыва цепи соответственно.

При $t \rightarrow \infty$ уравнение (3) преобразуется в (4)

$$\lg \left(1 - \frac{\alpha_\infty}{\alpha_p} \right) = - \frac{k_p + c_0}{2,3k_o^2 X_0}, \quad (4)$$

где α_∞ — предельный выход.

На рис. 2 приведены экспериментальные результаты, обработанные по уравнению (4). Как видно, кривая хорошо спрямляется в координатах

$$\lg \left(1 - \frac{\alpha_\infty}{\alpha_p} \right) - \frac{c_0}{X_0}$$

Тангенс угла наклона этой прямой дает отношение $k_p / k_o = 28,1$.

Ранее было показано, что константа скорости роста цепи при полимеризации тетрагидрофурана под действием триэтилоксонийгексахлорантимоната может быть выражена следующим уравнением [1]:

$$k_p = 2,6 \cdot 10^7 \exp \left(- \frac{12000}{RT} \right) \quad (5)$$

Рассчитанная с учетом уравнения (5) величина k_o при 20° составляет $0,93 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек. Константу скорости обрыва можно получить также другим независимым методом, анализируя накопление дезактивированных активных центров в ходе реакции. Следует отметить, что изменение природы активных центров можно наблюдать и визуально, так как уже на небольших глубинах полимеризации появляется вначале бледно-розовая окраска, которая затем постепенно переходит в темно-коричневую. Электронный спектр реакционной системы довольно сложен. Имеется несколько полос поглощения с максимумом при 470, 550 и 620 мк. Наиболее харак-

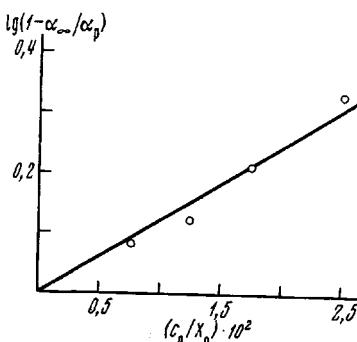


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg(1 - \alpha_\infty/\alpha_p)$ от c_0/X_0 , 20° , $X_0 = 0,4$, $M_0 = 11,8$ моль/л

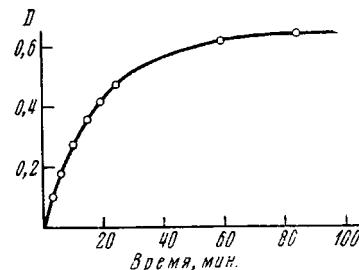
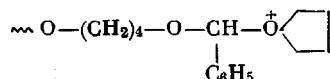


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика изменения интенсивности поглощения полосы 470 мк при полимеризации тетрагидрофурана в присутствии бензальдегида при 20° ; $X_0 = 0,41$, $M_0 = 11,85$, $c_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

терной является полоса поглощения при 470 мк, интенсивность поглощения которой равна нулю в начале полимеризации и достигает некоторого предельного значения, когда полимеризация прекращается (рис. 3). Можно полагать, что эта полоса поглощения и является ответственной за накопление неактивного макрона



Интересно заметить, что ионы, имеющиеся в полимеризационной системе, весьма чувствительны к УФ-облучению. При солнечном освещении окраска реакционной системы исчезает и полимеризация прекращается. После обнаружения этого эффекта все опыты были проведены с соблюдением соответствующих мер предосторожности против облучения. Пока трудно объяснить, с чем связано это интересное явление.

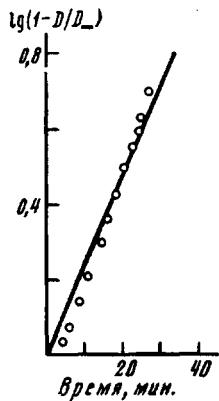


Рис. 4

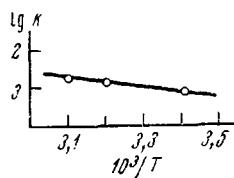


Рис. 5

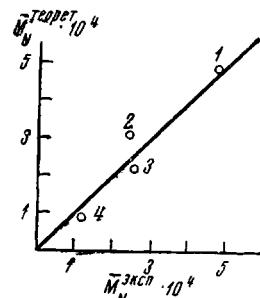


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость $\lg(1 - D/D_\infty)$ от времени при 20° ; $X_0 = 0,41$, $M_0 = 11,85$, $c_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

Рис. 5. Зависимость константы скорости обрыва от температуры

Рис. 6. Соотношение теоретически рассчитанных и экспериментально полученных молекулярных весов при полимеризации тетрагидрофурана в присутствии бензальдегида при 20° ; $c_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$:

1 — $X_0 = 0,2$, $M_0 = 12,1 \text{ моль/л}$; 2 — $X_0 = 0,41$, $M_0 = 11,85 \text{ моль/л}$; 3 — $X_0 = 0,64$, $M_0 = 11,52 \text{ моль/л}$; 4 — $X_0 = 0,8$, $M_0 = 11,3 \text{ моль/л}$.

Поскольку во всех опытах $X_0 \gg c_0$, изменение концентрации дезактивированных активных центров X^* можно выразить следующим уравнением:

$$\frac{dX^*}{dt} = k_0(c_0 - X^*)X_0 \quad (6)$$

Учитывая, что

$$X^* = D/EI \quad (7)$$

где D — интенсивность поглощения, E — экстинкция, l — толщина анализируемого слоя в кювете, это уравнение можно переписать так:

$$\frac{1}{EI} \frac{dD}{dt} = k_0 \left(c_0 - \frac{D}{EI} \right) X_0$$

Решение этого уравнения совместно с уравнением (7) с учетом того, что $\lim_{t \rightarrow \infty} X^* = c_0$ и $\lim_{t \rightarrow \infty} D = D_\infty$, можно записать следующим образом:

$$\lg \left(1 - \frac{D}{D_\infty} \right) = - \frac{1}{2,3} k_0 X_0 t \quad (8)$$

Обработка данных, приведенных на рис. 3, в соответствии с уравнением (8) приводит к прямолинейной зависимости $\lg \left(1 - \frac{D}{D_\infty} \right)$ от t (рис. 4). Величина $k_0 = 0,98 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль·сек}$, что хорошо согласуется с значением, приведенным выше.

Исследование температурной зависимости кинетики дезактивации активных растущих центров приводит к следующей зависимости константы скорости обрыва от температуры (рис. 5):

$$k_0 = 1 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{7000}{RT}\right)$$

В полном согласии с данными, изложенными выше, находятся также результаты исследования молекулярных весов полимеров, образующихся в данном процессе. При наличии реакции обрыва числовой молекулярный вес должен выражаться следующей зависимостью от глубины превращения:

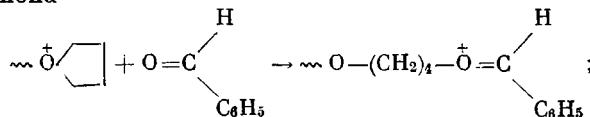
$$\overline{P}_N = \frac{aM_0}{\sum_{j=1}^{\infty} R_j + (c_0 - \sum_{j=1}^{\infty} R_j)} = \frac{aM_0}{c_0}, \quad (9)$$

где $\sum_{j=1}^{\infty} R_j$ — концентрация «живых» макромолекул при глубине превращения a , $(c_0 - \sum_{j=1}^{\infty} R_j)$ — концентрация «мертвых» макромолекул. Полученные экспериментальные данные по молекулярным весам полимеров сопоставлены с расчетными молекулярными весами, полученными по формуле (9) (рис. 6).

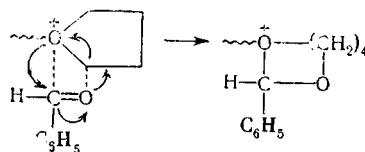
В соответствии с уравнением (9) полученные результаты удовлетворительно описываются прямой линией с тангенсом угла наклона, равным 1.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать некоторые выводы о механизме влияния бензальдегида на полимеризацию тетрагидрофурана.

Можно представить себе два альтернативных механизма взаимодействия бензальдегида с растущей макромолекулой: 1) атака карбонильного атома кислорода молекулы альдегида на α -углеродный атом тетрагидрофуранового кольца с раскрытием последнего и образованием линейного оксониевого иона *

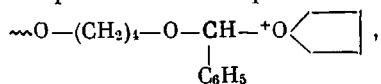


2) реакция, как и в случае взаимодействия триалкилоксониевого иона со сложными эфирами [1] протекает через переходный четырехчленный циклический комплекс с синхронным переносом электронов в системе



Полученное аномально низкое значение предэкспоненты и довольно низкое значение энергии активации этой реакции свидетельствуют в пользу последнего механизма [14—16].

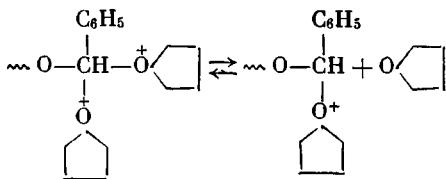
Образующиеся по обоим механизмам макромолекулы могут реагировать с молекулой мономера с образованием макриона



который не способен к дальнейшему присоединению молекул тетрагидрофурана.

* Здесь и далее противоионы для простоты опущены.

Распределение электронной плотности в указанном ионе таково, что частичный положительный заряд оксониевого иона локализован главным образом на внекольцевом α -углеродном атоме. Поэтому при атаке этого иона молекулой мономера происходит не присоединение мономера, а обменная реакция



Весьма вероятно, что аналогичное влияние альдегиды могут оказывать и на катионную полимеризацию других простых циклических эфиров, в частности α -окисей, где они генерируются непосредственно в ходе полимеризации α -окисей.

Выводы

1. Исследована кинетика и изучены молекулярные веса полимеров при полимеризации тетрагидрофурана под действием триэтилоксонийгексахлорантимоната в присутствии бензальдегида.

2. Показано, что бензальдегид является агентом дезактивации активных центров при катионной полимеризации тетрагидрофурана.

3. Определены константы обрыва цепи двумя различными способами при разных температурах

$$k_0 = 1 \cdot 10^2 \exp \left(- \frac{7000}{RT} \right)$$

4. Предложен механизм дезактивации активных центров при катионной полимеризации тетрагидрофурана в присутствии бензальдегида.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
16 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **A11**, 2330, 1969.
- Л. М. Богданова, А. И. Ефремова, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 801.
- А. И. Ефремова, В. П. Рощупкин, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич., 1961, 807.
- М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, 1961, стр. 374.
- R. E. Parker, N. S. Isaacs, Chem. News., **59**, 737, 1959.
- Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек., соед., **A11**, 1133, 1969.
- Г. В. Коровина, Д. Д. Новиков, Р. А. Барзыкина, А. И. Кузав, С. Г. Энтелис, J. Polymer Sci., **C16**, 3575, 1968.
- А. И. Ефремова, Г. И. Пономарева, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **190**, 872, 1970.
- Е. Б. Людвиг, З. Н. Нысенко, А. К. Хомяков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **186**, 1351, 1969.
- Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **6**, 2030, 1964.
- Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **7**, 1010, 1965.

12. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, J. Prakt. Chem., 154, 83, 1939.
 13. Н. В. Макледова, И. В. Эпельбаум, Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., 7, 70, 1965.
 14. Е. А. Шилов, А. А. Ясников, Укр. химич. ж., 27, 639, 1961.
 15. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 401.
 16. Л. М. Литвиненко, Укр. химич. ж., 30, 317, 1964.
-

THE KINETICS AND MECHANISM OF CATIONIC POLYMERIZATION OF CYCLIC ETHERS IN THE PRESENCE OF ALDEHYDE ADDITIVES

E. A. Dzhavadyan, B. A. Rozenberg, N. S. Enikolopyan

Summary

The effect of propagating center deactivation was observed during the polymerization of cyclic ethers in the presence of aldehydes. Deactivation is connected with the formation of the macroion $\sim \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{CH} - \overset{+}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{O}}} \square$, which is almost inactive to further cyclic ether polymerization.
