

УДК 541.64 : 546.27 : 542.952/954

РЕАКЦИИ ОГРАНИЧЕНИЯ РОСТА ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ЭПИХЛОРГИДРИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ  $\text{BF}_3$  И ЕГО ЭФИРА*Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис*

В работах [1, 2] основное внимание было уделено изучению кинетики и установлению соотношений между скоростями основных элементарных стадий процесса полимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) и нитрата глицидного спирта под действием  $\text{BF}_3$  и его комплекса с диэтиловым эфиром (ЭФБ). В настоящей работе рассмотрено строение продуктов реакции, на основании которого можно сделать ряд выводов о химизме реакций, приводящих к ограничению длины цепи полимера. В качестве мономера использовали эпихлоргидрин, в качестве растворителя — метиленхлорид.

## Экспериментальная часть

Очистка и дозировка компонентов реакционной смеси описаны ранее [1].

При проведении экспериментов ампульным методом для выделения продуктов в ходе реакции использовали ампулы, изображенные на рис. 1. После термостатирования ампулы шарики с катализатором разбивали встряхиванием ампулы, после чего в отросток наливали раствор пиридита в метиленхлориде. По истечении заданного времени от начала реакции перегородку разбивали стеклянной палочкой и тем самым обрывали реакцию.

Выделение и очистку продуктов реакции производили следующим образом: раствор количественно переносили через фильтр Шотта в делительную воронку, промывали водой, разбавленной соляной кислотой, затем снова водой до нейтральной реакции. Раствор в метиленхлориде переносили во взвешенный стаканчик, растворитель упаривали при комнатной температуре, остаток высушивали в вакууме при 50—60°. Было установлено, что большая часть остатка после упаривания промывных вод нерастворима в органических растворителях и представляет собой, скорее всего, смесь солей пиридиника и борной кислоты.

**Анализ продуктов реакции.** Молекулярный вес определяли методом обратной эбулиоскопии [3] или методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [4]. Измерения проводили в дихлорэтане при 40° или в ацетоне при 30°. Датчиком температуры служила дифференциальная медь-константановая термопара, электро-движущую силу которой измеряли микровольтмикроамперметром Ф116/1 с выходом на самопищущий милливольтметр Н-39.

Определение содержания OH-групп производили апетилированием смесью уксусного ангидрида с пиридином [5]. Однако небольшие количества полимера, имевшиеся в распоряжении, не позволили сделать анализ всех продуктов, поэтому в большинстве случаев о содержании OH-групп судили по относительной интенсивности полосы поглощения при 3400  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре. При этом было найдено, что в отличие от непромытых продуктов, анализировавшихся ранее [1], содержание OH-групп в промытых продуктах очень невелико и составляет менее 0,5%.

Рис. 1. Ампула с отводом для введения обрывателя:  
1 — бойки-выступы,  
2 — шарик с катализатором,  
3 — раствор мономера,  
4 — отвод с тонкостенной перегородкой

Определение ненасыщенности производили бромированием в ледяной уксусной кислоте с использованием бромид-броматной смеси. Метод был модифицирован так, что позволял использовать небольшие (50—100 мг) навески продуктов даже при малой ненасыщенности. Навеску полимера растворяли в 10 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , затем приливали 2 мл бромид-броматной смеси (0,5568 г  $\text{KBrO}_3$  и 4 г  $\text{KBr}$  на 100 мл раствора)

и 5 мл конц. HCl. Смесь выдерживали 4 часа на рассеянном свету в плотно закрытых колбах, а затем титровали 0,01 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  после добавления 1 мл 10%-ного раствора KI. Параллельно ставили холостой опыт.

Методика была проверена на полиэфиракрилате МГФ-9. Определаемое стандартным методом бромное число МГФ-9 составляет 36—37, найденное по модифицированной методике — 38 г/100 г.

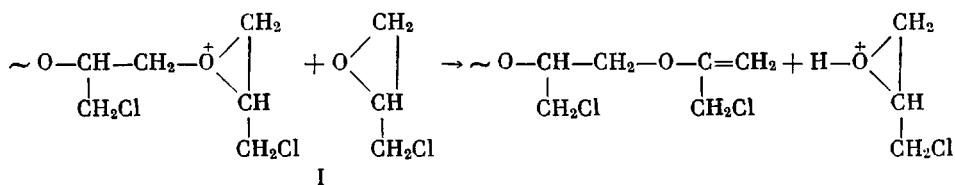
Молекулярно-весовое распределение изучали методом гельпроникающей хроматографии. В качестве наполнителя использовали дивинилполистирольные гели с порами 1— $10^4$  Å, в качестве элюента — тетрагидрофуран.

Определение фтора проводили титрованием 0,001 н. раствором нитрата тория. Сжигание вещества в присутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и отгонка HF с водяным паром из продуктов разложения производили по методике [6]. Образцы полимеров предварительно растворяли в метиленхлориде, растворы промывали встряхиванием в течение 2 час. с 5%ным водным KOH, затем до нейтральной реакции водой, после чего сушили до постоянного веса. Проверка показала, что при таком способе очистки в продуктах не остается неорганического фтора, а содержание органического фтора не меняется после повторных промывок.

### Результаты и их обсуждение

В [1, 2] указывалось, что молекулярный вес продуктов полимеризации ЭХГ под действием  $\text{BF}_3$  определяется в основном реакцией передачи цепи на мономер.

На основании чисто качественных наблюдений о наличии в полимерах связей  $\text{C}=\text{C}$  и OH-групп был сделан вывод о том, что передача цепи может происходить путем переноса протона от активного центра к мономеру, причем протонированный мономер так же активен в полимеризации, как и циклический триалкилоксониевый ион



Согласно этой схеме, большая часть полимерных цепей должна иметь на концах одну двойную связь и одну OH-группу. При молекулярном весе 600 бромное число должно быть  $\sim 27$  г  $\text{Br}_2$  / 100 г, содержание OH-групп  $\sim 2,8\%$ . В табл. 1 приведены результаты определения OH-групп и бромных чисел некоторых полимеров.

Таблица 1

Анализ образцов полизихлоргидрина  
(начальная концентрация ЭХГ — 2,0, катализатор —  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л)

Условия полимеризации			Выход, %	Мол. вес.	Бромное число, г $\text{Br}_2$ / 100 г	ОН-группы, %	$D_{1640}$	$D_{3490}$
T, °C	катализатор	время, мин.						
-78,5	$\text{BF}_3$	11	47,2	680	2,0	0,2	0,025	0,029
-78,5	$\text{BF}_3$	20	51,9	635	2,4	—	0,020	0,029
0	ЭФБ	127	53,0	470	2,2	0,38	0,051	0,163
0	»	1440	73,0	470	3,9	0,44	0,012	0,064
0	»	2880	78,0	495	3,4	0,40	0,015	0,054

Как видно из табл. 1, действительное содержание двойных связей и OH-групп на порядок меньше ожидаемого. В остальных продуктах, не подвергавшихся анализу, относительная интенсивность полос поглощения при 1640 ( $\text{C}=\text{C}$ -связь) и 3490  $\text{cm}^{-1}$  (ОН-группы) была того же порядка,

что и в ИК-спектрах проанализированных продуктов (от 0,023 до 0,06 и от 0,028 до 0,09 соответственно). В случае катализа ЭФБ можно ожидать, что в результате передачи цепи на эфир часть полимерных молекул будет

иметь концевые этоксигруппы, но количество их должно быть также на порядок меньше, чем требуется, исходя из молекулярного веса, если учесть начальную концентрацию эфира. Так как трудно (вернее невозможно) представить себе образование еще каких-либо концевых групп в условиях полимеризации  $\alpha$ -окисей под действием  $BF_3$ , остается предположить, что большая часть молекул полимера является макроциклями. Образование макроциклических олигомеров можно считать, по-видимому, общим явлением при катионной полимеризации циклических эфиров. Это, в частности, образование димеров при полимеризации эпоксидов [7, 8], циклического тетрамера в случае оксетана [9]. Описано также получение циклического тетрамера ЭХГ под действием триэтилоксийфторбората [10].

Предположение о наличии в продуктах полимеризации ЭХГ большого количества циклических олигомеров подтверждается гель-проникающей хроматографией. Из данных, представленных на рис. 2, можно сделать вывод о том, что с ростом температуры полимеризации (и, скорее всего, независимо от вида катализатора) доля низкомолекулярных циклических

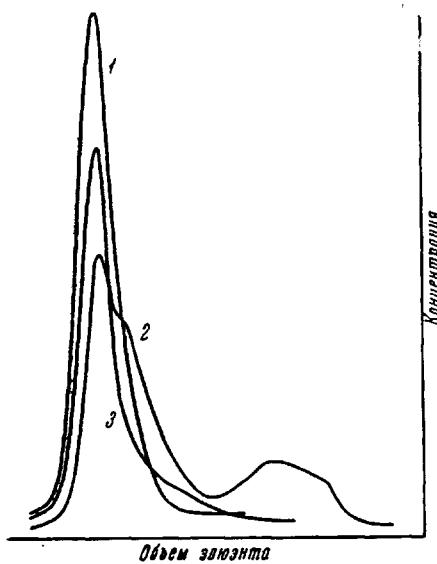


Рис. 2. Гель-хроматограммы образцов полимера ЭХГ:

1 — циклический тетрамер ЭХГ, полученный по [10]; 2 — полимер с мол. весом 680 (полимеризация при  $-78,5^{\circ}C$ ); 3 — полимер с мол. весом 400 (полимеризация при комнатной температуре)

щай хроматографией. Из данных, представленных на рис. 2, можно сделать вывод о том, что с ростом температуры полимеризации (и, скорее всего, независимо от вида катализатора) доля низкомолекулярных циклических

Таблица 2

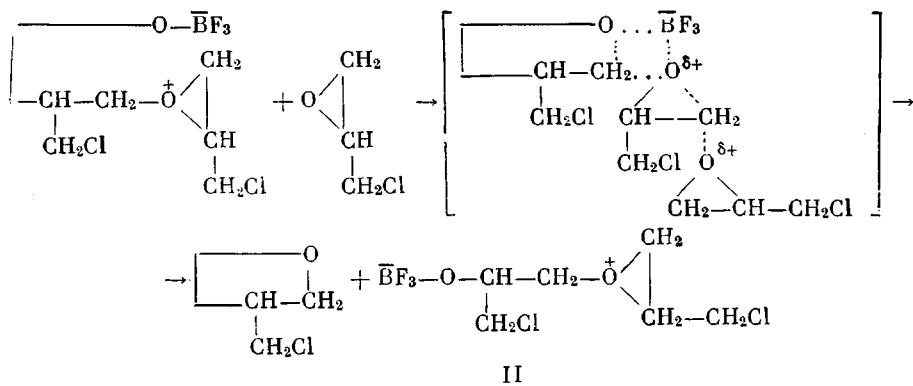
Молекулярный вес полизихлоргидрина

Температура, $^{\circ}C$	Катализатор	[Катализатор] $\cdot 10^2$ , моль/л	[ЭХГ] <sub>0</sub> , моль/л	Выход, %	Мол. вес.
-71	$BF_3$	0,85	1,0	37,0	495
		1,17	1,0	50,0	465
		2,20	1,0	70,0	475
-58,5	$BF_3$	1,15	0,5	61,0	440
		1,15	1,0	49,4	440
		1,15	2,0	36,0	530
-45,5	$BF_2$	0,50	1,0	23,4	410
		0,84	1,0	44,1	440
		1,17	1,0	51,8	405
		2,20	1,0	74,4	380
-38	ЭФБ	0,51	1,0	18,1	445
		0,83	1,0	25,2	415
		1,70	1,0	35,0	440
-20	ЭФБ	1,17	0,5	33,9	390
		1,17	1,0	29,7	405
		1,17	2,0	24,5	450
		1,17	3,0	22,7	450

продуктов (первый острый максимум) растет, а доля линейных высокомолекулярных продуктов падает. Кроме того, если при низких температурах значительная доля приходится на циклические продукты с большим, чем у тетрамера, размером цикла, то при обычной температуре полимеризации тетрамер составляет основную часть продукта. Видимо, реакция циклизации успешно конкурирует с реакцией роста цепи, лишь начиная с тетрамера, причем с ростом температуры циклизация ускоряется быстрее, чем реакция роста цепи. Это можно объяснить тем, что образование циклического димера или тримера в случае ЭХГ термодинамически невыгодно, вследствие чего константа скорости циклизации сильно зависит от длины цепи и скачкообразно растет на стадии образования тетрамера, причем она оказывается соизмеримой с константой скорости роста цепи или выше ее.

Циклизация, приводящая к передаче цепи, происходит, по-видимому, при взаимодействии противоположно заряженных концов растущего цвиттер-иона, причем в реакции необходимо участие молекулы мономера. Вывод о том, что в реакции передачи цепи участвует мономер, сделан на основании независимости молекулярного веса от начальной концентрации мономера и конечного выхода полимера (табл. 2).

Как видно из табл. 2, молекулярный вес определяется в основном только температурой реакции, несколько снижаясь с ростом последней. В соответствии с кинетикой реакции передача цепи на мономер с циклизацией сопровождается одновременной регенерацией активного центра, как это представлено на схеме



Более простая схема, предполагающая регенерацию комплекса  $\text{BF}_3$  — мономер с последующим повторным инициированием, не согласуется с кинетикой реакции. На схеме II в квадратные скобки заключен «переходный комплекс», который по структуре близок к «переходному комплексу» в реакции роста цепи.

На этой схеме растущий цвиттер-ион представлен в виде циклического ассоциата. В среде с диэлектрической проницаемостью  $\sim 10$  константы диссоциации ионных пар  $k_d$  имеют значения  $10^{-3} - 10^{-4}$  при комнатной температуре и значительно уменьшаются при понижении температуры [11]. Для цвиттер-ионов величины  $k_d$  должны быть больше вследствие стремления полимерной цепи принять наиболее вероятную конформацию с раздвинутыми концами цепи. Ориентировочные расчеты показывают, однако, что для олигомеров со степенями полимеризации не более 100—200 должно сохраняться соотношение  $k_d \ll 1$ . Степень диссоциации цвиттер-ионов не зависит от их концентрации, и при  $k_d \ll 1$  численно равна  $k_d$ . Следовательно, в этом случае практически все цвиттер-ионы должны находиться в виде циклических ассоциатов. Тем самым подтверждается правильность кинетического рассмотрения реакций роста, передачи и обрыва цепи, про-

текущих с участием противоиона, как реакций первого порядка по активным центрам [4, 2].

Передача цепи на мономер должна приводить при медленном инициировании (с установлением стационарности по активным центрам) к независимости молекулярного веса от выхода полимера, иными словами, молекулярный вес должен быть постоянным в ходе реакции. Как видно из рис. 3, такое постоянство соблюдается начиная с 20%-ного превращения. При малых степенях превращения в случае полимеризации на газообразном  $\text{BF}_3$  молекулярные веса значительно выше. Кривая 1 на рис. 3 неопротивимо доказывает справедливость ранее сделанного вывода о медленном

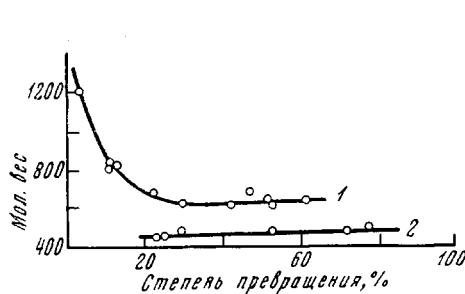


Рис. 3

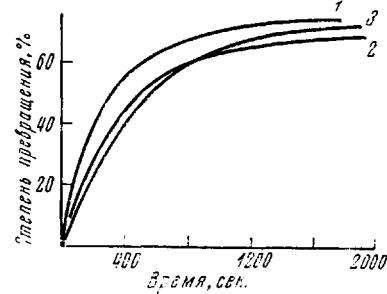


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полимера ЭХГ от степени превращения:  
1 —  $[\text{BF}_3] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ , [ЭХГ] = 2,0 моль/л,  $-78,5^\circ$ ; 2 —  $[\text{ЭФБ}] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ , [ЭХГ] = 2,0 моль/л,  $0^\circ$

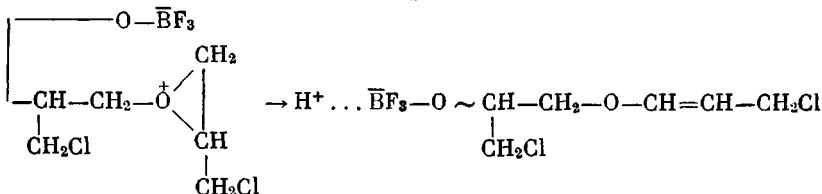
Рис. 4. Кинетика полимеризации ЭХГ под действием  $\text{BF}_3$  в присутствии карбонильных соединений при  $-78,5^\circ$ ;  $[\text{BF}_3] = 2,2 \cdot 10^{-2}$ ; [ЭХГ] = 1,0 моль/л:

1 — без добавок, 2 —  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = 2,2 \cdot 10^{-2}$ , 3 —  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}] = 2,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л

инициировании, однако резкое падение молекулярного веса на начальной стадии процесса объяснить трудно. Одно из возможных объяснений состоит в том, что остаточная вода, имеющаяся в системе [1], связывает часть  $\text{BF}_3$  в гидрат, который диссоциирует как протонная кислота. Анион  $\text{BF}_3\text{OH}^-$  может образовывать ионную пару с катионным концом цвиттериона, «вытесня» анионный конец и препятствуя тем самым циклизации. Однако анионы  $\text{BF}_3\text{OH}^-$  могут быстро расходоваться в реакциях обрыва или передачи цепи, в результате чего появляется возможность образования циклических ассоциатов и циклизации, а молекулярный вес падает до своего «нормального» значения. Подтверждением справедливости этого предположения является рост молекулярного веса полимера при введении в реакционную смесь воды в количестве, меньшем, чем концентрация  $\text{BF}_3$ , хотя скорость полимеризации и выход полимера при этом резко падают. Так при  $-45,5^\circ$  и  $[\text{BF}_3] = 1,17 \cdot 10^{-2}$  моль/л молекулярный вес растет с 405 до 655 при  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,48 \cdot 10^{-2}$  и 980 при  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,68 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Выход при этом падает с 52 до 37 и 19% соответственно.

В [1] было сделано предположение о том, что реакция обрыва цепи, имеющая первый порядок по мономеру, может протекать путем изомеризации активного центра в неактивную карбонильную форму. Однако было найдено, что добавление в реакционную смесь пропионового альдегида и ацетона в количестве, эквивалентном концентрации  $\text{BF}_3$ , приводит лишь к замедлению реакции, однако выход при этом не меняется (рис. 4). Молекулярные веса составляют 490, 520 и 535 в отсутствие карбонильного соединения, в присутствии с  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  соответственно. Больше того, найдено, что при разогревании до комнатной температуры «запределившаяся» реакционной смеси выход полимера достигает за трое суток 98% как в отсутствие, так и в присутствии карбонилсодержащих добавок. Эти данные свидетельствуют о том, что, с одной стороны, карбонильные соединения не являются обрывателями (скорее всего, они замед-

ляют инициирование, равновесно связывая часть  $\text{BF}_3$ ), и, с другой стороны, при низких температурах истинный обрыв цепи не имеет существенного значения, так как реакция продолжается после запределивания, хотя и чрезвычайно медленно. Кажется вполне разумным предположение о том, что дезактивация активных центров происходит по схеме



### III

Эта схема находится в соответствии с первым порядком по активным центрам и нулевым по мономеру для реакции обрыва, а также с низким содержанием в продуктах реакции C=C-связей и OH-групп (образующихся при гидролизе C—O—B-связи).

Образовавшаяся алcoxифторборная кислота способна, по-видимому, протонировать мономер, однако, как это следует из опытов с добавками воды, протонированная форма мономера чрезвычайно малоактивна и не приводит к полимеризации при низких температурах. При повышении

Таблица 3

Полимеризация ЭХГ под действием  $\text{BF}_3$  в присутствии воды

$[\text{BF}_3] \cdot 10^2$ , моль/л	$[\text{H}_2\text{O}]/[\text{BF}_3]$	Выход при $-52^\circ$ , %	Время вы- держки при $20^\circ$ , часы	Выход при $20^\circ$ , %	Мол. вес.
1,84	1,2 : 1 *	—	1,5	90,0	725
1,84	1 : 1 *	—	1,5	72,4	560
1,84	0,5 : 1 *	0.м.	3	89,2	675
1,84	1 : 1 **	0.м.	2	94,2	720
1,84	0,5 : 1 **	17,4	—	—	890
0,845	0,5 : 1 **	0.м.	4	56,0	610

\* Воду дозировали в шарик с  $\text{BF}_3$ . \*\* Воду дозировали в раствор мономера.  
Примечание. о. м.—очень мало.

Таблица 4

Содержание органического фтора в продуктах полимеризации ЭХГ

Температура, $^\circ\text{C}$	Катализатор	$[\text{Катализа-} \atop \text{тор}] \cdot 10^2$ , моль/л	$[\text{ЭХГ}]_0$ , моль/л	Выход, %	Содержание F, %	
					вычислено *	найдено
-78,5	$\text{BF}_3$	2,48	2,0	52,6	0,50	0,09
-68,5		2,20	1,0	73,0	0,62	0,20
Комнатная **		2,20	1,0	97,7	0,47	0,52
Комнатная ***		2,20	1,0	90,8	0,50	0,81
35	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$	0,82	1,0	56,6	0,30	0,96
48,5		1,24	1,0	63,4	0,40	1,02
48,5		2,18	1,0	83,5	0,54	1,32

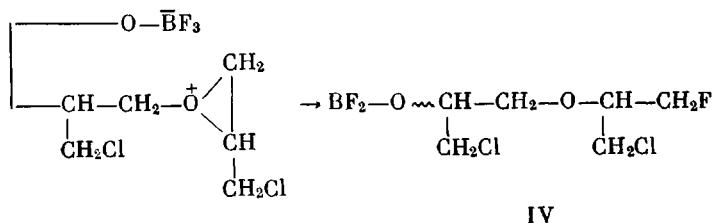
\* Расчет содержания фтора производили, исходя из того, что от каждой молекулы катализатора в полимер входит один атом фтора.

\*\* Реакцию проводили в течение 1 часа при  $-78,5^\circ$ , затем 3 суток при комнатной температуре.

\*\*\* Реакция начата при комнатной температуре, пошла с сильным разогревом (до  $50^\circ$ ), смесь выдержанна 3 суток при комнатной температуре.

\*температуры до комнатной в присутствии воды образуются полимеры с высоким выходом, как это видно из табл. 3. Аналогичные наблюдения о влиянии воды на скорость полимеризации фенилглицидного эфира под действием газообразного  $\text{BF}_3$  при низких температурах и при комнатной описаны в [12].

Истхем [13] полагает, что в реакции полимеризации циклических эфиров под действием  $\text{BF}_3$  или фторборатов триалкилоксония единственной истинной реакцией обрыва является отрыв иона фтора от аниона и присоединение его к катионному концу растущей цепи с образованием связи  $\text{C}-\text{F}$  по схеме



Из табл. 4 видно, что если при низких температурах лишь сравнильно небольшая доля реакций дезактивации активных центров приходится на истинный обрыв, то при температурах, близких к комнатной, практически весь обрыв протекает по схеме IV. Превышение найденного содержания фтора над вычисленным в случае катализа триалкилоксоний-фторборатом связано, скорее всего, с тем, что при обрыве отщеплением  $F^-$  от иона  $BF_4^-$  образуется  $BF_3$ , который инициирует новые активные центры, затем снова происходит обрыв уже по схеме IV. Кроме того, аллоксида-фториды бора, образовавшиеся в результате обрыва по схеме IV, способны к диспропорционированию с регенерацией  $BF_3$  (что постулируется Мервейном [14] для реакции синтеза триэтилоксонийфторбората). В результате в полимер могут войти вообще все атомы фтора, содержащиеся в молекуле катализатора.

## Выводы

1. Из данных анализа продуктов полимеризации эпихлоргидрина под действием  $\text{BF}_3$  и  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  следует, что большая часть полимера представляет собой макроциклы.
  2. Предложена схема передачи на мономер, приводящей к циклизации. Предполагается, что противоположно заряженные концы растущего цвиттер-иона представляют собой ионную пару с малой константой диссоциации.
  3. Показано, что процесс полимеризации при низких температурах запределяется вследствие дезактивации активных центров путем переноса протона от катиона к аниону с образованием протонной кислоты и двойной связи. Кроме того, наблюдается истинный обрыв цепи путем отщепления фтора от анионного конца цвиттер-иона и присоединения его к катионному. Удельный вес последней реакции растет с ростом температуры.

# Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
16 II 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., **A10**, 259, 1968.
  2. Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., **A11**, 1133, 1969.
  3. J. J. Neimayer, *Analyt. chim. acta*, **20**, 519, 1959.
  4. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., **A9**, 2754, 1967.
  5. C. L. Ogg, W. L. Porter, C. O. Willits, *Industr. and Engng Chem.*, **17**, 394, 1945.

6. Губен-Вейль, Методы органической химии, т. II. Методы анализа, изд-во «Химия», 1967, стр. 139.
  7. W. Posika, J. Polymer Sci., A3, 4287, 1965.
  8. K. Weisermell, E. Nolken, Makromolek. Chem., 68, 140, 1963.
  9. J. B. Rose, J. Chem. Soc., 1956, 542.
  10. R. J. Kegn, J. Organ. Chem., 33, 388, 1968.
  11. C. A. Kraus, J. Phys. Chem., 60, 129, 1956.
  12. E. Kreicar, S. Lunak, J. Polymer Sci., C16, 643, 1967.
  13. А. Истхем, Эпоксидные соединения, в кн. «Катионная полимеризация», под ред. П. Плеша, изд-во «Мир», стр. 341.
  14. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, J. Prakt. Chem., 154, 83, 1940.
- 

## THE SLOWING OF CHAIN PROPAGATION DURING THE POLYMERIZATION OF EPICHLOROHYDRIN BY $\text{BF}_3$ AND ITS ETHERATE

*Ya. I. Estrin, S. G. Entelis*

### Summary

A high proportion of the products of polymerization of epichlorohydrin (ECH) by  $\text{BF}_3$  or  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in solution in the temperature range from  $-78,5^\circ\text{C}$  to room temperature are cyclic oligomers, the portion of which grows with an increase in the temperature of reaction. Cyclization takes place through the interaction of oppositely charged ends of the growing zwitter ion and accompanied by chain transfer on monomer. The deactivation of propagating centers at low temperatures is mainly due to the breaking off of a proton from a positive end of the zwitter ion with the formation of a double bond. Increasing the temperature brings about an increase in the real termination occurring by the breaking off of a F ion from the negatively charged end of the zwitter ion and adding it to the positive end. The presence of water in smaller quantities than  $\text{BF}_3$  brings about a decrease in the rate of polymerization and in the polymer yield at low temperatures ( $-20^\circ$ ), but greatly increases the molecular weight which means that water prevents cyclization. Carbonyl compounds do not deactivate propagating centers although their presence somewhat decreases rate of the reaction.

---