

УДК 541.64.542.952

**О МЕХАНИЗМЕ ГИБЕЛИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА В РАСТВОРЕ**

**Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, Б. А. Розенберг,
Н. С. Ениколопян**

На основании кинетических и спектрофотометрических исследований полимеризации триоксана на солях B^+A^- (где $B^+=Ph_3C^+$, CH_3CO^+ , $CH_3OCH_2^+$, а $A^-=SbCl_6^-$, SbF_6^-) установлено, что гибель растущих цепей представляет собой как физический, так и химический процессы, соотношение между которыми определяется структурными особенностями активных центров и условиями проведения процесса.

Как уже сообщалось [1, 2], полимеризация триоксана (ТО) в бензоле на тритиляксахфорантимонате (ТГФА), так же как и в случае ряда других катализитических систем и растворителей [3], сопровождается реакцией гибели активных центров, что приводит к неполной конверсии мономера. Гибель активных центров может протекать как химический процесс (например, обрыв цепи на растворителе, примесях, противоионе [4]), а также как физический процесс замуровывания активных центров в массе полимера [5], что должно отражать специфику гетерогенной полимеризации *.

В данном исследовании приведены результаты экспериментов, которые способствуют решению этого вопроса.

Экспериментальная часть

ТО последовательно кипятили и перегоняли под KOH , VaO и калий-натриевым сплавом.

Хлористый метилен и бензол очищали по обычной методике, а затем кипятили и перегоняли над P_2O_5 и CaH_2 .

1,3-Диоксолан (ДО) и метилалль перегоняли над натрием и CaH_2 .

n -Октан, применяемый в качестве внутреннего стандарта, кипятили и перегоняли над калий-натриевым сплавом.

ТГФА получали из тритилякситида и пятифтористой сурьмы в трифтортрихлорэтане, т. пл. 209–210° (с разлож.), лит. данные т. пл. 211° [16].

Тритиляксахфорантимонат (ТГХА) получали по методике [7]; метоксиметиляксахфорантимонат (ММГХА) синтезировали из хлорметилового эфира (ХМЭ) и $SbCl_5$ в гептане на высоковакуумной установке. После откачки растворителя и избытка ХМЭ катализатор выделялся в виде рыхлого порошка белого цвета.

Все катализаторы применяли в виде 0,1 M раствора в нитробензоле, перегнанном в вакууме над P_2O_5 , а затем над VaO . Раствор ММГХА хранили при температуре сухого льда до 3 недель, остальные растворы – при комнатной температуре.

Полимеризацию проводили в трехгорлом стеклянном реакторе, снабженном рубашкой для обогрева, краном для отбора проб и мешалкой с фторопластовым затвором. Раствор ТО из емкости для хранения передавливался в мерник, а затем поступал в реактор. Остальные реагенты вводили в реактор с помощью пипеток в противотоке тщательно высушенного аргона. Реактор перед употреблением промывали при 50° раствором ТО.

Пробы в виде суспензии отбирали в мерные цилиндры с раствором триэтиламина в бензоле, затем полимер отфильтровывали на стеклянном фильтре, на котором последовательно промывали метанолом, водой, ацетоном, эфиром и сушили в вакууме

* Полимеризация триоксана в органических растворителях имеет гетерогенный характер и сопровождается выпадением кристаллического полимера в осадок.

при 40–60° до постоянного веса. Фильтрат анализировали на содержание ТО методом ГЖХ с помощью внутреннего стандарта (условия разделения: хроматограф ХЛ-4, колонка длиной 1,5 м с внутренним диаметром 1,8 мм, наполнитель 10% полиэтилен-гликольадипината на ИНЭ-600, температура разделения 115°, скорость 60 мл/мин).

УФ-спектры снимали на приборе СФД-2 при 20° с использованием кювет толщиной 3 мм, которые заполняли либо в аргонном ящике («влажные условия»), либо в высоком вакууме («сухие условия»).

Результаты и их обсуждение

Исследование зависимости предельного выхода полимера от начальной концентрации катализатора при полимеризации ТО в растворе бензола под действием ТГФА показало [1], что гибель активных центров в этом случае осуществляется по линейному закону

$$c_0 = -(k_o/k_p) \ln(1 - \alpha_\infty/\alpha_p). \quad (1)$$

где c_0 — начальная концентрация катализатора; α_∞ — предельная степень превращения мономера, α_p — равновесная степень превращения жидкого мономера в твердый полимер (при 50° и $[TO] = 2,1$ моль/л $\alpha_p = 0,96$), k_o и k_p — константы скорости обрыва и роста цепи соответственно.

Линейный закон гибели наблюдается также при сополимеризации ТО с ДО (при концентрации сомономера 0,1–0,2 моль/л) в присутствии ТГФА и ТГХА (рис. 1, 2).

Аналогичный результат был получен и при гомополимеризации ТО в присутствии ацетилгексафторантимоната (АГФА).

Линейный характер гибели активных центров сам по себе не указывает на конкретный механизм гибели, так как он может быть обусловлен протеканием как химических, так и физических процессов. Однако очевидно, что увеличение температуры полимеризации должно было бы приводить к возрастанию скорости химических процессов гибели активных центров и к падению скорости физического процесса гибели активных растущих центров. Как видно из рис. 3, предельный выход полимера возрастает с увеличением температуры. Температурная зависимость относительной константы скорости обрыва цепи, оцененной по уравнению (1), в аррениусовых координатах (рис. 4, кривая 1) имеет сложный вид: при 10–35°

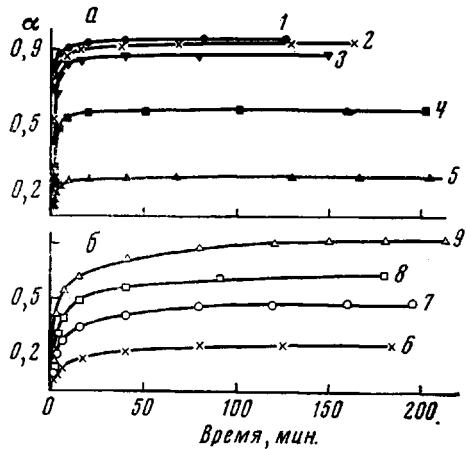


Рис. 1

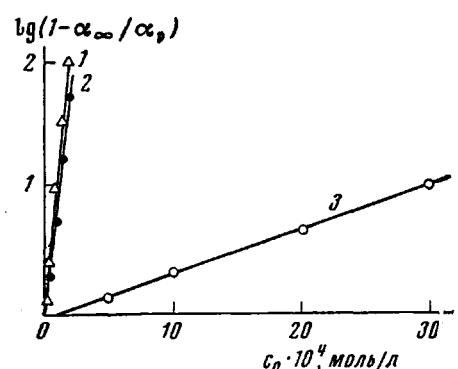


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ТО в бензоле при 50° на ТГФА (а) и ТГХА (б) при $[TO] = 2,1$ и $[DO] = 0,1$ моль/л и $c_0 \cdot 10^{-3} = 0,2$ (1); 0,15 (2); 0,1 (3); 0,05 (4); 0,025 (5); 1 (6); 2 (7); 3 (8) и 4 моль/л (9)

Рис. 2. Зависимость $\lg(1 - \alpha_\infty/\alpha_p)$ от c_0 при гомополимеризации ТО на ТГФА (1) и сополимеризации ТО с 0,1 моль/л ДО на ТГФА (2) и ТГХА (3)

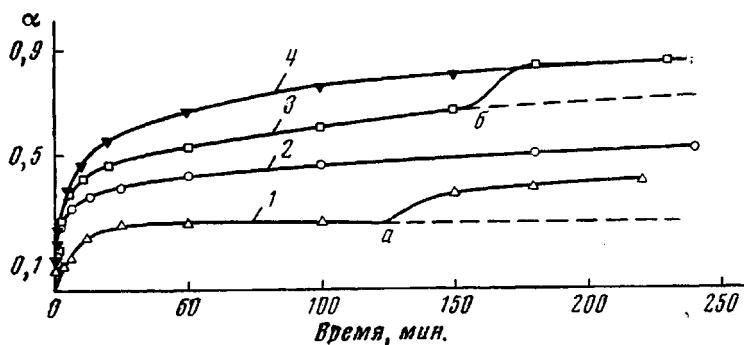


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ТО в бензоле на АГФА при 10 (1); 20 (2); 30 (3) и 50° (4); $[TO]=1$ и $c_0=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л:

а — подъем температуры до 70°; б — ввод 0,2 моль/л метилала

кривая может быть аппроксимирована прямой, и разность энергий активации реакции роста и обрыва цепи в этом интервале температур составляет 15 ккал/моль, тогда как при увеличении температурного интервала происходит излом аррениусовой прямой, и разность энергий активации указанных реакций постепенно падает.

Следует отметить, что как при низких, так и при повышенных температурах в присутствии катализаторов, содержащих в качестве противоиона SbF_6^- зависимость предельного выхода от концентрации катализатора подчиняется уравнению (1), т. е. формально-кинетический закон гибели активных центров в исследованном интервале температур не меняется, хотя при этом может иметь место изменение механизма реакции обрыва.

Действительно, характер температурной зависимости свидетельствует о сложном механизме гибели активных растущих центров. Причем, один из процессов гибели (низкотемпературный участок кривой), если учесть, что величина энергии активации реакции роста цепи при катионной полимеризации кислородсодержащих циклов, как правило, не превышает значения 15 ккал/моль, имеет либо близкую к нулю, либо отрицательную энергию активации. Это дает возможность предположить, что наблюдаемые в этом температурном интервале закономерности связаны главным образом с физическим характером гибели активных растущих центров.

Если предположение о физическом характере дегактивации справедливо, то факторы, приводящие к увеличению сегментальной подвижности полимерных цепей, должны приводить к уменьшению скорости гибели активных центров, а, следовательно, должны увеличивать предельный выход полимера. Действительно, было обнаружено, что повышение темпера-

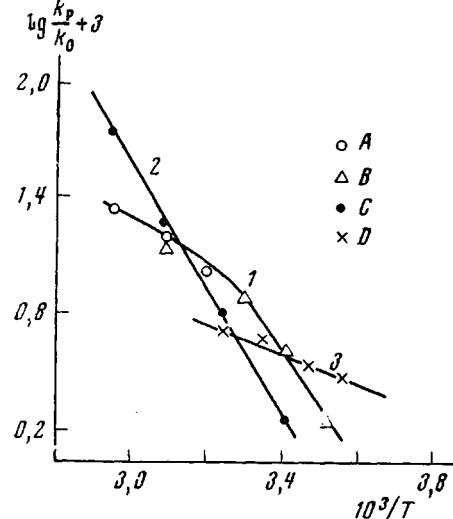


Рис. 4. Аррениусовая зависимость отношения k_p/k_0 при гомополимеризации ТО (1, 3) и сополимеризации ТО с 0,2 моль/л ДО (2) на АГФА (A); ТГА (B, C) и ТГХА (D)

туры полимеризационной смеси, в которой полимеризация уже прекратилась, приводит к возобновлению процесса полимеризации* (рис. 3).

Таким образом, приведенные результаты позволяют сделать заключение о доминирующей роли физических процессов гибели растущих цепей при низких температурах.

Отклонение от линейности аррениусовской зависимости относительных констант гибели активных центров при более высоких температурах (рис. 4, кривая 1), по-видимому, обусловлено возрастанием роли химических процессов гибели растущих цепей, а именно: реакций распада ионных пар на молекулярные формы или (и) их гидролиза при взаимодействии с водой, которая обычно присутствует в реакционной среде с концентрацией до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Энергии активации подобных реакций обычно достаточно высоки (~ 20 ккал/моль) [8, 9].

Можно было предположить, что присутствие более основных сомономеров (например, ДО) должно стабилизировать активные центры роста ** в отношении реакций гидролиза и распада ионных пар за счет большей дельокализации заряда оксониевых ионов.

Действительно, оказалось, что в присутствии ДО аррениусовская зависимость относительной константы гибели активных центров выполняется в значительно более широком интервале температур ($20\text{--}65^\circ$) ***, чем при гомополимеризации (рис. 4, кривая 2). Это означает, что в присутствии ДО в исследованном интервале температур гибель активных центров протекает в основном как физический процесс, а химические превращения активных центров в заметной степени отсутствуют. Таким образом, известное правило антибатности между реакционной способностью (основностью) мономеров и реакционной способностью отвечающих им активных центров в отношении реакций роста [10] может быть распространено и на реакции дезактивации этих центров, т. е. на скорость реакций гидролиза и распада соответствующих ионных пар. Из этого следует, например, что скорость этих реакций (при одном и том же противоионе) должна падать в ряду следующих мономеров: ТО > ДО > ТГФ, что вполне согласуется с экспериментальными наблюдениями [10, 11].

Стабильность ионных пар к химическим превращениям зависит не только от структуры катиона, но и от структуры противоиона.

Для выяснения влияния на стабильность активных растущих центров характера противоиона мы исследовали полимеризацию ТО под действием катализаторов, в которых в качестве противоиона был использован $SbCl_6^-$. Учитывая более высокую, чем в случае SbF_6^- , нуклеофильность аниона $SbCl_6^-$, следовало ожидать, что роль реакций дезактивации активных растущих центров за счет химических превращений противоиона должна существенно увеличиваться. Именно этим можно объяснить различие в относительных константах гибели для противоионов SbF_6^- и $SbCl_6^-$ (рис. 2), менее выраженный рост предельных конверсий мономера с температурой при использовании в качестве катализатора соли диоксоления, ММГХА (рис. 5) и меньшую разность энергий активации роста и обрыва цепей в случае противоиона $SbCl_6^-$ (рис. 4, кривая 3). Действительно, при полимеризации ТО в растворе бензола и в CH_2Cl_2 под действием ММГХА было строго доказано, что в ходе реакции имеют место химические процессы дезактивации активных растущих центров. Первым актом этих процессов является обратимая реакция распада активного растущего центра

* К аналогичному эффекту приводят введение по ходу процесса полимеризации активных соединений, способных в результате акта передачи цепи выводить активный центр в жидкую фазу (рис. 3).

** Использовано правило антибатности между активностью (основностью) мономера и активностью отвечающего ему растущего центра [10].

*** К аналогичному стабилизирующему эффекту приводят также добавки метилала и других олигоформалей.

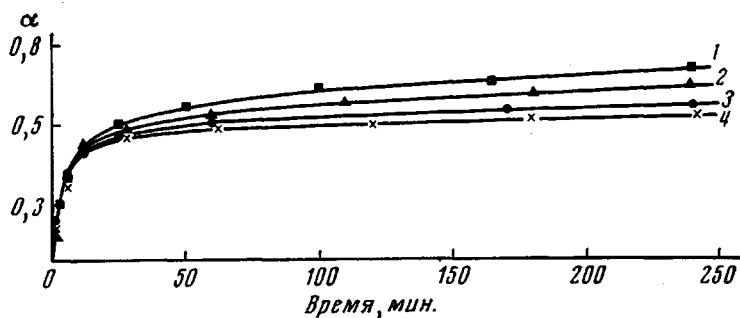


Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации ТО в бензоле на ММГХА при 7 (1); 15 (2); 25 (3) и 35° (4); [TO]=1 и $c_0=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

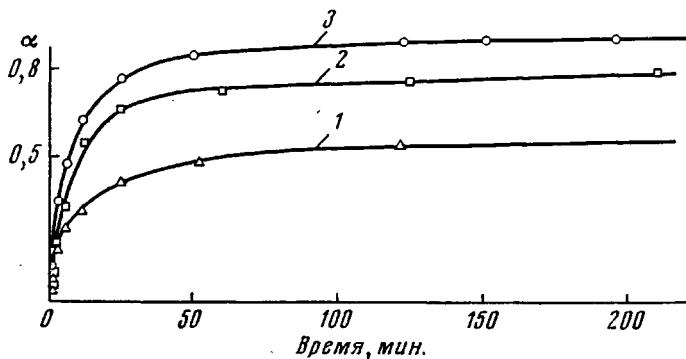


Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации ТО в бензоле при 20° на ММГХА при $[ХМЭ] \cdot 10^{-2}=0$ (1); 2 (2) и 5 моль/л (3); [TO]=1 и $c_0=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

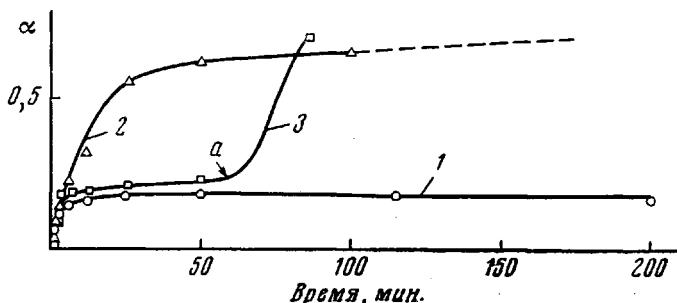
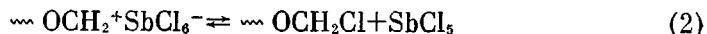


Рис. 7. Кинетические кривые полимеризации ТО в CH_2Cl_2 при 20° на $SbCl_5$ в отсутствие добавок (1); при введении ХМЭ в начале (2) и по ходу полимеризации (3); [TO]=2,3; $c_0=10^{-3}$; $[H_2O]=4 \cdot 10^{-3}$ и $[ХМЭ]=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; а — момент ввода ХМЭ

при взаимодействии катиона с противоионом с образованием молекулярных форм



Об этом свидетельствуют следующие факты.

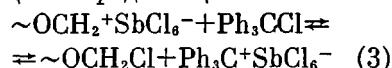
1. Добавки легко ионизирующихся галоидалкилов, таких как хлористый ацетил и ХМЭ вызывают существенное увеличение скорости полимеризации ТО (рис. 6). Этот эффект проявляется при введении добавок как в начале полимеризации, так и по ходу полимеризационного процесса.

2. Известно [12, 13], что анион $SbCl_6^-$ в свободном состоянии и в виде ионной пары обладает характерной полосой поглощения $\lambda_{\text{макс}}=272$ нм. При инициировании полимеризации ТО гексахлорантимонатами со стабильными органическими катионами (Et_3O^+ , Ph_3C^+ и CH_3CO^+) интенсив-

нность поглощения полосы 272 нм в ходе полимеризации падает и появляются новые полосы в более коротковолновой области спектра (230–250 нм). Однако при добавлении к полимеризационному раствору галоидалкилов (CH_3COCl и $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$) интенсивность поглощения полосы при

$\lambda_{\max}=272 \text{ нм}$ вновь существенно увеличивается. При добавлении Ph_3CCl проявляется также и полоса поглощения в видимой области спектра (при $\lambda_{\max}=412 \text{ нм}$), ответственная за поглощение трифенилметильного катиона [14, 15].

В качестве альтернативного объяснения приведенным выше спектроскопическим экспериментам можно было бы предложить реакцию передачи цепи на $\text{R}-\text{Hal}$



Однако на самом деле эта реакция не имеет места, что было показано специальным опытом добавления трифенилметилхлорида и ХМЭ к маточному раствору, полученному путем фильтрования полимеризационного раствора. Было обнаружено, что полимеризация в маточном растворе не имела места, однако при добавлении галоидалкилов реакция полимеризации возобновилась. Как уже указывалось, подобный же эффект наблюдался и при введении галоидалкила в полимеризующуюся систему (рис. 7).

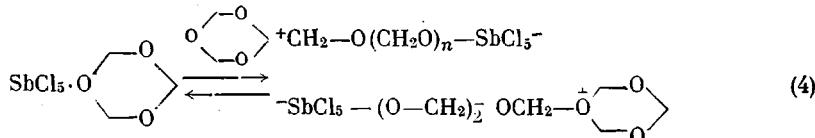
Рис. 8. УФ-спектры продуктов взаимодействия SbCl_5 с метилалом (1); ТО (2) и с $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$ (3) и систем $\text{SbCl}_5 - \text{TO} - \text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{Ph}_3\text{CCl}$ (4) и ТО — ММГХА — CH_2Cl_2 после выдерживания в течение 2 час. при 30° (5); $[\text{SbCl}_5]=1 \cdot 10^{-3}$ и $[\text{H}_2\text{O}]=4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 20°

Таким образом, из приведенных экспериментальных данных следует, что в исследуемой полимеризационной системе имеет место реакция распада активного растущего центра на молекулярные формы. Кроме того, из этих опытов ясно также, что активные растущие центры локализуются главным образом в твердой фазе, а пятихлористая сурьма, выделяющаяся при распаде активного центра, обратимо превращается в некие менее активные соединения. Последний вывод сделан на основании следующих фактов. SbCl_5 является довольно активным катализатором полимеризации ТО, однако, как было показано выше, активные растущие центры в жидкой фазе практически отсутствуют (опыты с фильтрованием), при этом УФ-спектр характеризуется наличием полос поглощения при $\lambda_{\max}=252 \text{ нм}$ (рис. 8). Добавление же легко ионизирующихся галоидалкилов вызывает полимеризацию в этой системе, в УФ-спектрах вновь появляется полоса поглощения гексахлорантимонатного аниона.

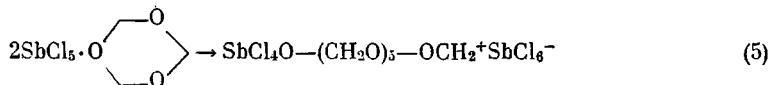
Рассмотрим дальнейшие возможные превращения продуктов реакции распада активного растущего центра на молекулярные формы. Разумно, предположить, что равновесие реакции распада (2) вследствие замуровывания полимерных цепей с хлорметильными концевыми группами в твердой фазе сдвигается в сторону образования молекулярных форм. SbCl_5 , очевидно, связывается в комплексы со всеми электронодонорными молекулами в системе (мономером, примесями) и при этом может инициировать полимеризацию ТО по нескольким механизмам*:

* Аналогичные реакции должны иметь место и при взаимодействии SbCl_5 с полимером.

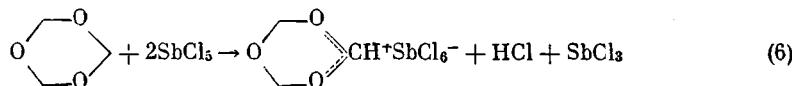
образование цвиттер-иона [16]



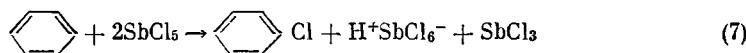
образование аутокомплекса [16, 17]



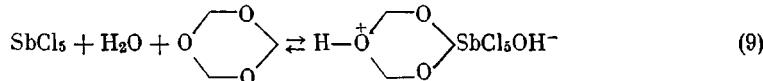
реакция гидридного переноса (или хлорирования) [18, 19]



реакция, аналогичная (6), может иметь место в случае бензола [20]



В присутствии воды могут иметь место следующие реакции:



Наблюдаемая в УФ-спектрах полимеризационной системы полоса поглощения с $\lambda_{\max}=252 \text{ нм}$, на основании данных работ Ньюмана [12, 13], может быть приписана противоиону SbCl_5OH^- реакции (8), (9) или $\text{SbCl}_4\text{O} \cdots$ (реакция (4)). Кроме того, в этой области мог поглощать и продукт реакции (5), т. е. $\text{SbCl}_4\text{O} \cdots$. Действительно, синтезированная по методике [21], замещенная сурьма $\text{SbCl}_4\text{OCH}_3$ (моделирующая $\text{SbCl}_4-\text{OCH}_2 \cdots$) поглощает с $\lambda_{\max}=252 \text{ нм}$. Поэтому эта полоса поглощения не может быть однозначно приписана продукту какой-либо одной из реакций (4) – (9), хотя очевидно, что реакции (6) и (7) не могут быть ответственны за появление этой полосы поглощения.

Чтобы выяснить роль воды в реакциях (8) и (9), исследовали УФ-спектры продуктов взаимодействия SbCl_5 с ТО, ДО и метилалем во «влажных» условиях ($[\text{H}_2\text{O}] \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$) и SbCl_5 с ДО и метилалем в «сухих» условиях ($[\text{H}_2\text{O}] \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$).

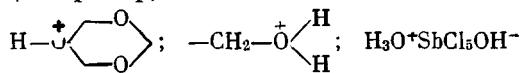
Оказалось, что во влажных условиях быстро возникала полоса поглощения при $\lambda_{\max}=252 \text{ нм}$ (рис. 8, кривые 1, 2), в то время как в сухих условиях быстро возникала полоса поглощения при $\lambda_{\max}=235 \text{ нм}$ (аналогичный спектр наблюдали в работе [22]).

Следует отметить, что аналогичная спектральная картина наблюдалась и в случае полимеризации ДО в присутствии $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ [23]. В сухих условиях быстро появлялась полоса поглощения с $\lambda_{\max}=230 \text{ нм}$, а во влажных условиях — $\lambda_{\max}=255 \text{ нм}$.

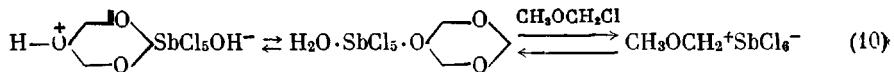
Появление полосы поглощения с $\lambda_{\max}=252 \text{ нм}$ лишь в присутствии соизмеримых с концентрацией катализатора количеств воды означает, что она обусловлена противоионом $\text{SbCl}_5(\text{OH})^-$. Таким образом, резкое падение скорости полимеризации, наблюдаемое во влажных условиях (рис. 7) и сопровождающееся появлением полосы поглощения при $\lambda_{\max}=252 \text{ нм}$, может быть обусловлено реакциями гидролиза SbCl_5 * (реакции (8) и (9))

* Реакция гидролиза собственно противоиона SbCl_6^- протекает при комнатных температурах с низкой скоростью [13].

и образованием малоактивных или полностью неактивных к полимеризации ионных форм, например, типа



Указанные формы находятся в равновесии с активными к полимеризации центрами, которые, однако, при большой концентрации воды в системе существуют в очень низкой концентрации. Добавки легко ионизирующихся галоидалкилов приводят к сдвигу равновесия в сторону образования ионных форм, активных к полимеризации (рис. 7), например



Таким образом, во влажных условиях основной причиной химической дезактивации активных центров роста являются реакции их распада на молекулярные формы и взаимодействия их с водой. В то же время присутствие воды ингибирует протекание реакций (6), (7), наблюдавшихся в сухих условиях [23], так как вода является эффективным конкурентом линейных и циклических ацеталей в реакциях со SbCl_5 .

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 190, 1403, 1970.
2. Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, Н. С. Ениколопян, Пласт. массы, 1971, № 2, 8.
3. Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон, Химия и технология полиформальдегида, «Химия», 1968, стр. 84.
4. P. Onyon, K. Taylor, Europ. Polymer J., 1, 133, 1965.
5. L. Leece, M. Baumber, Polymer, 5, 380, 1964.
6. J. Olah, W. Tolgyesi, S. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1328, 1963.
7. W. Pacika, Tetrahedron, 22, 557, 1966.
8. F. B. Jones, P. H. Plesh, Chem. com., 21, 1231, 1969.
9. N. Bonner, W. Goishi, J. Amer. Chem. Soc., 83, 85, 1961.
10. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1965.
11. Е. Л. Берман, Диссертация, 1971.
12. Н. Neumann, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2611, 1954.
13. S. Willis, H. Neumann, J. Amer. Chem. Soc., 91, 2924, 1969.
14. Э. Ф. Олейник, О. А. Плечова, В. П. Новоторцев, В. П. Волков, Е. Ф. Разводовский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 199, 368, 1971.
15. N. Kalfoglou, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 72, 2233, 1968.
16. H. Meergwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chem., 72, 927, 1960.
17. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Т. М. Зверева, А. Е. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 269, 1965.
18. St. Slomkowski, St. Penczek, Chem. com., 20, 1347, 1970.
19. A. Ledwith, J. Amer. Chem. Soc., Advances Chem. Ser., 91, 317, 1969.
20. P. Kovacic, A. Sparks, J. Organ. Chem., 28, 972, 1963.
21. A. Meuwissen, H. Mögling, Z. anorgan. und allgem. Chem., 285, 262, 1956.
22. P. Kubisa, St. Penezek, Makromolek. Chem., 144, 169, 1971.
23. Е. Б. Людвиг, Е. Л. Берман, З. И. Нысенко, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., A13, 1375, 1971.