

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1974

УДК 541.64:547.42

О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ТРИТИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ

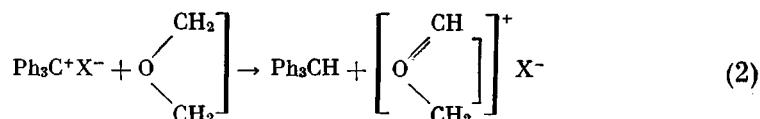
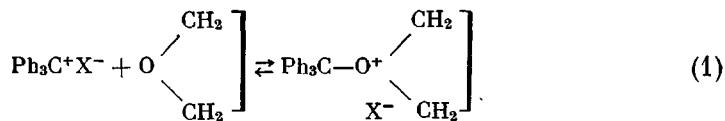
*Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, Э. Ф. Олейник,
Б. А. Комаров, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян*

Исследован механизм иницирования полимеризации триоксана в бензole под действием тритилиевых солей. Иницирование полимеризации триоксана в присутствии $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ (в отсутствие воды) осуществляется путем отрыва гидрид-иона от молекулы мономера. В случае применения $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ важную роль в иницировании играет SbCl_5 , образующаяся при распаде этой соли в растворе. Эффективные доноры гидрид-иона (1,3-диоксолан, тетрагидрофуран), а также линейные ацетали и эпоксиды существенно увеличивают скорость иницирования полимеризации триоксана в присутствии тритилиевых солей. Гидроксилсодержащие соединения (вода, спирты), а также циклогептатриен и триэтилсилан ингибируют процесс иницирования.

Стабильные карбониевые соли, особенно тритилиевые, начинают находить широкое применение для иницирования полимеризации кислородсодержащих гетероциклов и ряда винильных мономеров [1–3]. Это связано прежде всего с определенностью их структуры, наличием четких спектральных характеристик и, наконец, с удобством в обращении с ними, что обусловлено их хорошей стабильностью при хранении.

Наиболее детально механизм иницирования с участием солей $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{X}^-$ был исследован при полимеризации ТГФ [4–8], алкилвиниловых эфиров [2, 3, 9, 10], стирола [11, 12] и 1,3-диоксолана (ДО) [13–15].

В случае полимеризации винильных соединений иницирование представляет собой присоединение тритилятиона по двойной связи [1, 2, 9, 10]. Иницирование полимеризации кислородсодержащих гетероциклов представляет собой сложный многостадийный процесс, причем в качестве основных стадий иницирования могут выступать реакции образования оксониевых ионов и гидридного переноса [2–4].



В случае эпоксидов [8] иницирование протекает по схеме (1): при полимеризации ДО и ТГФ – по реакции (2) [5–8, 13–15].

Таким образом, протекание иницирования по одному из вышеуказанных путей (или по обоим) определяется прежде всего структурными особенностями конкретного мономера.

Цель настоящей работы – исследование механизма инициирования полимеризации триоксана (ТО) под действием тритиалиевых солей. В этой работе также изучено влияние на процесс инициирования воды, спиртов, линейных ацеталей и ряда кислородсодержащих соединений.

Экспериментальная часть

Раствор ТО в бензоле готовили по методике [16, 17]. ТО и ТГФ очищали последовательной обработкой едким кали и калийнатриевым сплавом (в высоком вакууме) до содержания влаги <0,001 %. Диметиловый эфир триоксиметиленгликоля (ДЭТОМГ) был получен и очищен по методике, описанной в работе [18]. Эпихлоргидрин (ЭХГ) был дважды перегнан над СаН₂ (т. кип. 116–116,5°, n_D^{20} 1,4380).

Тритиогексафторантимонат был получен в атмосфере сухого аргона приливанием раствора 1,87 г пятифтористой сурьмы в 25 мл высущенного над Р₂O₅ фреона-113 к раствору 2,25 г тритиофторида, полученному по методу Блайка [19], в 50 мл сухого фреона-113. Осадок фильтровали, промывали фреоном-113 и сушили в вакууме. Выход 98%; т. пл. 209–210° (с разл.); лит. данные: т. пл. 211° [20]. Тритиогексафторантимонат получали по методике, описанной в работе [21].

Методика исследования кинетики полимеризации триоксана, заключающаяся в хроматографическом определении триоксана в реакционной смеси, описана ранее [16]. Термостабильность полимеров определяли по методике, описанной в работе [22]. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре СФД-2, а спектры ЯМР – на приборе JEOL-3M-60 с применением тетраметилсилина в качестве стандарта.

Результаты и их обсуждение

Характерной особенностью процесса полимеризации ТО в присутствии тритиалиевых солей является медленное инициирование [16]. В УФ-спектрах полимеризационного раствора * наблюдается характерная для тритилятиона полоса поглощения с двумя максимумами: $\lambda_{\text{макс}}=412$ и 435 нм [23].

С учетом квазистационарности концентрации активных центров и участия в актах инициирования полимерных цепей [24] может быть выведено уравнение [16]

$$\frac{d \ln(\alpha_p - \alpha)}{dt} = k_n \cdot [M]_0 \cdot \ln \frac{\alpha_p - \alpha}{\alpha_p - \alpha_\infty}, \quad (3)$$

где α_p – равновесная степень превращения мономера **, α_∞ – предельная степень превращения, k_n – эффективная константа инициирования.

С помощью уравнения (3) были вычислены k_n в случае Ph₃C⁺SbF₆⁻ ($k_n^{50^\circ}=1 \cdot 10^{-5}$ л/моль·сек) и в случае Ph₃C⁺SbCl₆⁻ ($k_n^{50^\circ}=2 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек).

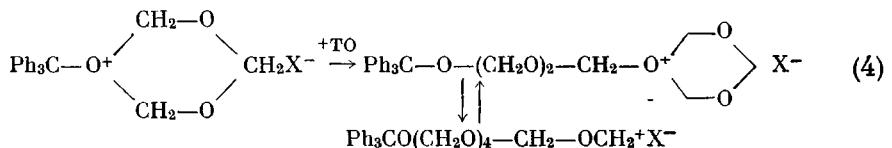
Представляло интерес выяснить конкретный механизм реакций взаимодействия этих инициаторов с мономером.

О механизме взаимодействия тритиалиевых солей с ТО. Методами УФ- и ЯМР-спектроскопии была изучена реакция ТО с Ph₃C⁺SbF₆⁻ и Ph₃C⁺SbCl₆⁻. При взаимодействии ТО ($[TO]=10^{-2}-10^{-1}$ моль/л) с этими солями в хлористом метилене или в бензоле наблюдается быстрый скачок изменения оптической плотности полосы поглощения тритилятиона с $\lambda_{\text{макс}}=412$ нм, после чего интенсивность поглощения почти не меняется. Этот скачок, как и в случае взаимодействия тритиалиевых солей с другими мономерами [2, 15, 25], обусловлен равновесным образованием оксониевых ионов по схеме (1). Константа равновесия в случае ТО оказалась равной $K_{20^\circ}=0,10$ (в CH₂Cl₂) и $K_{25^\circ}=0,12$ л/моль (в бензоле).

* Регистрировались спектры маточного раствора, отфильтрованного от выпавшего полимера.

** Имеется в виду равновесие мономер – нерастворимый полимер.

Наличие указанного равновесия позволяет предположить, что одним из путей образования активных центров может служить реакция по схеме



В этом случае полимерные цепи должны содержать концевые трифенилметильные группы. Однако с помощью ИК-спектроскопии обнаружить эти группы в полимере не удалось.

Более вероятно, что инициирование полимеризации ТО под действием тритилиевых солей в «сухих» условиях (остаточная влажность $\leq 10^{-4}$ моль/л) протекает через реакцию гидридного переноса по схеме (2).

Однако имеющиеся в литературе сведения о способности ТО выступать в качестве донора гидрид-иона противоречивы [26, 27]. Поэтому нами было проведено исследование модельной реакции $\text{TO} + \text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ (в CH_2Cl_2) с помощью ЯМР-спектроскопии. Был обнаружен трифенилметан (химический сдвиг $\geq \text{CH} 5,58$) 1–5% от исходной соли ($\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ и ТО брали в концентрациях 0,2–0,6 моль/л).

Исследование катализитической деструкции полиоксиметилена под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ (рис. 1) подтвердило имеющиеся представления о том, что ТО является донором гидрид-иона также по отношению к активному растворенному карбоксониевому иону. Как видно из рис. 1, введение в реакционную смесь ТО приводит к существенному возрастанию термической стабильности продуктов деструкции, что может являться результатом гидридного переноса от ТО к активным центрам типа $\sim\text{OCH}_2^+\text{X}^-$.

Из приведенных выше результатов можно сделать заключение, что реакция гидридного переноса (схема 2) является, по-видимому, ответственной за инициирование полимеризации ТО в «сухих» условиях под действием тритилиевых солей.

Об ускоряющем эффекте добавок ДО и ТГФ. Поскольку лимитирующей стадией инициирования полимеризации ТО под действием тритилиевых солей является реакция переноса гидрид-иона от мономера, представлялось интересным проверить влияние на процесс полимеризации ТО эффективных доноров гидрид-иона. Можно было ожидать, что введение подобных добавок должно приводить к более эффективному инициированию полимеризации.

Как видно из рис. 2, введение в полимеризационную систему ДО и ТГФ приводит к значительному увеличению начальной скорости полимеризации, причем это ускорение сопровождается быстрым (5–10 мин.) исчезновением окраски раствора. Аналогичный эффект наблюдается и при введении добавок по ходу процесса полимеризации (рис. 3). Полученные результаты свидетельствуют об эффективном участии ДО и ТГФ в процессе инициирования. Относительные скорости полимеризации ТО в при-

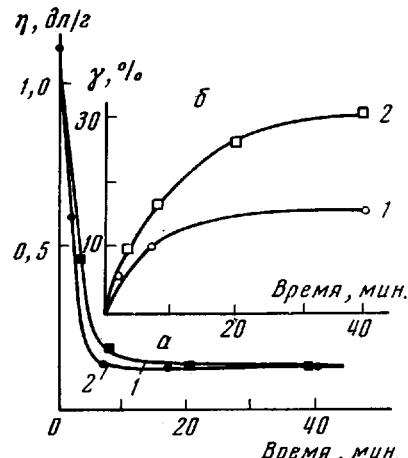


Рис. 1. Катализитическая деструкция полиоксиметилена (3,03 моль/л) в бензоле при 50° под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ ($c_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л): 1 – без ТО, 2 – с добавкой ТО (0,5 моль/л):

а – изменение характеристической вязкости; б – кинетические кривые накопления термостабильного полимера

существии различных добавок равны 50 (ЭХГ), 60 (ТГФ), 120 (ДЭТОМГ), 350 (ДО). Однако ускоряющий эффект этих соединений не соответствует порядку их активности в реакции с тритилиевыми солями. Ниже приведены константы равновесия и константы скорости * взаимодействия кислородсодержащих соединений с $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ в CH_2Cl_2 при 20°.

Кислородсодержащее соединение	TO: $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_2$	DO: ТГФ	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$
K_p , л/моль	0,1	0,66	1,09	—	67	—
k , л/моль·сек	Очень мала	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$

Отмеченное выше несоответствие может быть обусловлено ингибирующим эффектом ТГФ, как более сильного основания, переводящего карбок-

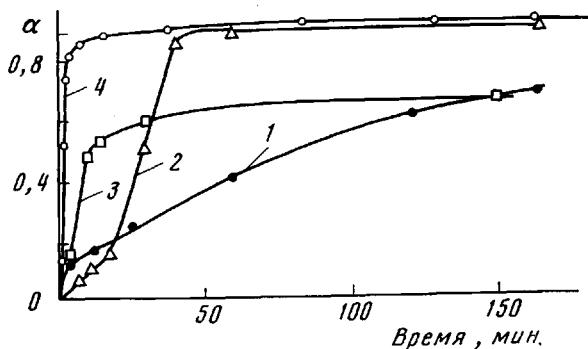


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ТО под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ без добавок (1) и в присутствии кислородсодержащих добавок ЭХГ (2), ТГФ (3), ДО (4); $c_0=1,5 \cdot 10^{-4}$; $[\text{TO}]_0=2,2$; $c_{\text{доб}}=0,1$ моль/л

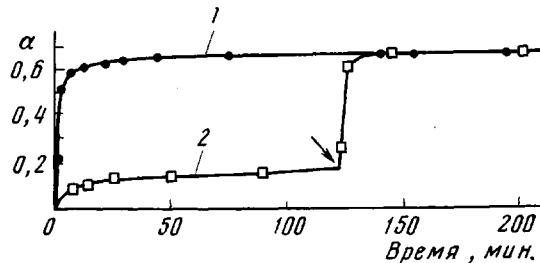


Рис. 3. Полимеризация ТО под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ при 50° в присутствии ДО; $[\text{TO}]_0=3,6$; $c_0=5 \cdot 10^{-5}$; $[\text{DO}]=0,1$ моль/л. Введение ДО до начала полимеризации (1) и в ходе полимеризации (указано стрелкой) (2)

соневые активные центры в менее реакционноспособные активные центры оксониевого типа $\sim \text{OCH}_2-\text{O}^+||\text{X}^-$ [28].

При рассмотрении механизма иницирования полимеризации ТО важно подчеркнуть следующую особенность. Ускоряющая эффективность добавок не является симбатной их способности отдавать гидрид-ион. В присутствии циклогептатриена или триэтилсилана, отличающихся наибольшей способностью к отдаче гидрид-иона среди всех изученных нами

* Константы определяли из спектрофотометрических данных по изменению максимумов поглощения 412 и 435 нм [25].

добавок, полимеризация ТО вообще не инициируется тритиевые солями. Эти результаты можно объяснить тем, что быстро образованные из этих добавок катионы слишком стабильны (малореакционноспособны) и не способны инициировать полимеризацию. Таким образом, для эффективного инициирования полимеризации необходимо, чтобы стабильность (реакционная способность) иона инициатора была близкой к стабильности иона растущего активного центра.

Влияние структуры противоиона. Как уже указывалось выше, эффективная константа инициирования в случае $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ в 20 раз ниже, чем

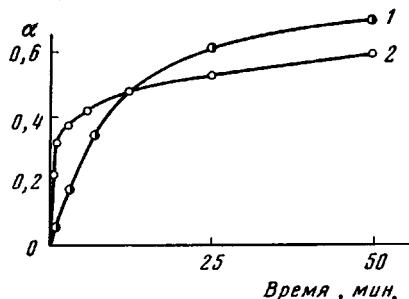


Рис. 4

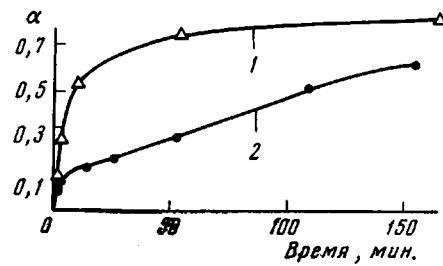


Рис. 6

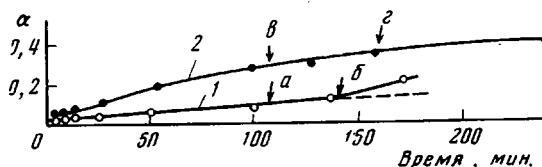


Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ТО под действием $\text{Pb}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ (1) и SbCl_5 (2); $[\text{TO}]_0=2,0$; $c_0=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 50°

Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации ТО при 20° под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$; $[\text{TO}]_0=1$; $c_0=1 \cdot 10^{-2}$; $[\text{CH}_3\text{OH}]_0=5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{H}_2\text{O}]=2 \cdot 10^{-2}$; $[\text{DO}]=0,1$ моль/л:

1 — с добавкой воды в начале полимеризации, а и б — добавки по ходу полимеризации метанола и ДО соответственно; 2 — с добавкой воды в ходе полимеризации (в) и метанола (г)

Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации ТО при 50° под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ в присутствии 0,3 моль/л ДЭТОМГ (тримера) (1); без добавки (2); $[\text{TO}]_0=2,2$; $c_0=1 \cdot 10^{-4}$; $[\text{H}_2\text{O}] \approx 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

в присутствии $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$. Интересно отметить также, что скорость исчезновения окраски полимеризационного раствора в случае $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ значительно выше, хотя удельная скорость полимеризации (w/c_0) в последнем случае значительно ниже. Эти факты трудно объяснить с точки зрения электростатического влияния противоиона в пределах ионной пары, хотя несомненно, что в наших полимеризационных условиях (бензол, $c_0 \sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) активные центры существуют в виде ионных пар. Однако они становятся понятными, если учесть, что $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ может распадаться на молекулярные формы [14]



В этом случае образование активных центров может происходить при взаимодействии мономера как с $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$, так и с SbCl_5 . Скорость полимеризации ТО существенно выше при использовании в качестве катализатора SbCl_5 (рис. 4), а поскольку природа активных центров в обоих слу-

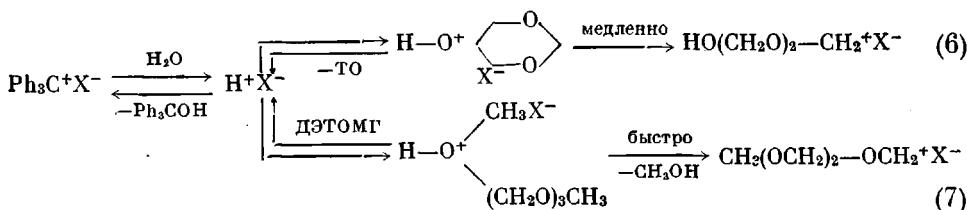
чаях одинакова ($\sim \text{OCH}_2^+\text{SbCl}_6^-$), то отличие в общей скорости полимеризации определяется различием в скоростях инициирования, т. е. SbCl_5^- — более эффективный инициатор, чем $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$.

При использовании $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ распад на молекулярные формы практически не имеет места, поскольку добавки соединений с подвижным атомом фтора (CH_3COF) не оказывают влияния на скорость полимеризации ТО, а инициирование осуществляется за счет медленной реакции отрыва гидрид-иона от мономера.

Влияние гидроксилсодержащих соединений. Содержание воды и метанола в полимеризационной системе при осушке ее лишь азеотропной отгонкой воды с бензолом, что обычно используется в технологии, соизмеримо с применяемыми концентрациями $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и на порядок выше концентраций инициатора $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$. На рис. 5 приведены кинетические кривые полимеризации ТО под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ в отсутствие и в присутствии добавок воды и метанола. Как видно, введение воды замедляет скорость полимеризации, хотя скорость превращения тритиалиевой соли возрастает, что отчетливо видно по значительно большей скорости обесцвечивания полимеризационной смеси. Уменьшение скорости полимеризации ТО, по-видимому, обусловлено низкой активностью иона гидроксония [29], образовавшегося при гидролизе тритиалиевой соли, а также малой скоростью реакции раскрытия протонированного ТО.

Об ускоряющем эффекте линейных ацеталей и эпоксидов. Было обнаружено, что при полимеризации ТО, содержащего воду в концентрации $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, добавки линейных ацеталей приводят к значительному ускорению процесса полимеризации (рис. 6) и более быстрому исчезновению окраски реакционной смеси. Этот эффект можно было бы приписать большей скорости инициирования при взаимодействии $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ с линейным ацеталем, приводящим к образованию активного карбоксионевого иона за счет отрыва гидрид-иона от молекулы ацетала. Однако скорость обесцвечивания полимеризационной системы в сухих условиях ($[\text{H}_2\text{O}]_0 < 10^{-4}$ моль/л) одинаково незначительна как в присутствии, так и в отсутствие добавки тримера $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$. Это свидетельствует о том, что ускоряющее влияние добавок линейных ацеталей связано со значительно большей скоростью распада диалкилоксониевого иона, приводящего к образованию активных центров, для линейных ацеталей по сравнению с аналогичной реакцией для ТО.

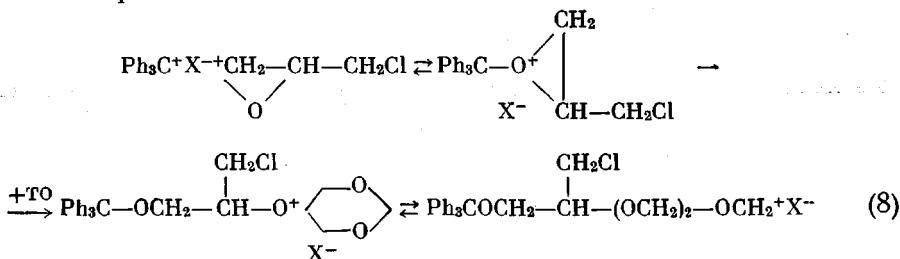
Механизм инициирования в этом случае схематически можно записать следующим образом:



Указанный механизм был подтвержден нами ранее прямыми наблюдениями ускоряющего влияния добавок линейных ацеталей, в том числе и полимерных цепей при инициировании полимеризации ДО протонными кислотами [30].

Значительное ускорение полимеризации ТО наблюдается и при добавлении α -окисей (рис. 2, кривая 2). Подобное ускорение, по-видимому, может быть связано с большей скоростью расщепления эпоксидов под действием протонных кислот [31], а также с протеканием прямого вза-

имодействия тритиевых солей с α -окисями по схеме



Возможность такого механизма была ранее убедительно показана в работе [8]

Таким образом, ускоряющий эффект эпоксидов обусловлен легкостью их раскрытия под действием электрофильных частиц — протона или карбоний-ионов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ledwith, J. Appl. Chem., 17, 344, 1967.
2. A. Ledwith, Advances Chem. Ser., Amer. Chem. Soc., 91, 317, 1969.
3. C. Bawn, C. Fitzsimmons, A. Ledwith, Proc. Chem. Soc., 1964, 391.
4. C. Bawn, R. Bell, A. Ledwith, Polymer, 6, 95, 1965.
5. Kuntz, J. Polymer Sci., 5, A-1, 193, 1967.
6. M. Dreyfuss, J. Westfahl, P. Dreyfuss, Macromolecules, 1, 437, 1968.
7. W. Pasika, J. Wynn, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1489, 1969.
8. Kuntz, M. Melchior, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1959, 1969.
9. C. Bawn, C. Fitzsimmons, A. Ledwith, Polymer, 12, 119, 1971.
10. T. Kunitake, J. Matsuguma, C. Aso, Polymer J., 2, 345, 1971.
11. T. Higashimura, T. Fukushima, S. Okamura, J. Macromolec. Sci., A1, 683, 1967.
12. M. Sambhi, Macromolecules, 3, 351, 1970.
13. S. Homkowsky, S. Penczek, Chem. Commun., 1970, 1347.
14. P. Kubisa, S. Penczek, Makromolek. Chem., 144, 169, 1971.
15. A. Stolarczyk, S. Slomkowski, P. Kubisa, S. Penczek, Доклад на 23-м конгрессе ИЮПАК, Бостон, 1971.
16. Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 190, 1403, 1970.
17. Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, В. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Пласт. массы, 1971, № 12, 8.
18. В. П. Волков, В. Н. Иванов, Высокомолек. соед., 8, 1459, 1966.
19. F. Blicke, J. Amer. Chem. Soc., 46, 1516, 1924.
20. J. Olah, W. Tolgyesi, S. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1328, 1963.
21. J. Cowell, A. Sedwith, J. Chem. Soc., B, 1970, 227.
22. Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, Н. С. Ениколопян, Пласт. массы, 1971, № 2, 8.
23. N. Kaljogliou, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 72, 2233, 1968.
24. А. А. Кузнецов, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 192, 1281, 1970.
25. Э. Ф. Олейник, О. А. Плечова, В. М. Новогорцев, В. П. Волков, Е. Ф. Разводовский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 199, 368, 1971.
26. Н. И. Васильев, В. И. Иржак, В. И. Карцовник, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A12, 2006, 1970.
27. H. Frank, V. Jaacks, W. Kern, Makromolek. Chem., 114, 92, 1968.
28. А. И. Ефремова, Т. И. Пономарева, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 190, 872, 1970.
29. Н. С. Ениколопян, Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 219.
30. Т. И. Пономарева, Б. А. Комаров, В. В. Золотухин, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Тезисы докладов на 3-й конференции по вопросам химии и физико-химии природных полиацеталей, Фрунзе, 1971, стр. 35.
31. Д. Фурукава, Г. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965, стр. 307.