

УДК 541.64:547.422

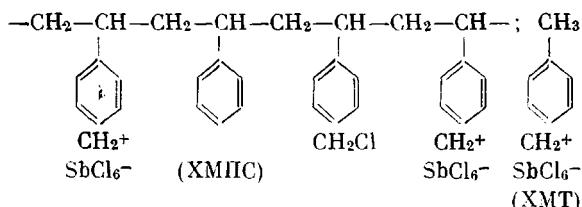
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ НА ПОЛИ- И МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

B. И. Карцовник, Н. И. Васильев, В. И. Иржак

Исследована полимеризация триоксана и диоксолана на $SbCl_5$ и ее комплексах с хлорметилированным полистиролом и его низкомолекулярным аналогом — *n*-ксилилхлоридом. Хотя макромолекулярные комплексы дольше сохраняют свою стабильность и приводят к более высокому выходу полимера, существенных различий в кинетике полимеризации ацеталей с моно- и полифункциональными катализаторами не обнаружено.

Известно, что микроокружение реакционного центра оказывает большое влияние на реакционную способность катализитически активных групп в полимерных катализаторах [1, 2]. Состав и строение макромолекулярного катализатора во многом определяют свойства среды в непосредственном окружении активного центра, присоединенного к цепочке полимерного носителя. При существенном отличии свойств микросреды возле активного центра от средних характеристик среды в целом может обнаруживаться разница в активности полимерного катализатора и его низкомолекулярного аналога. Так, скорость полимеризации диоксолана в присутствии сульфированного полистирола, образующего полимерный анион, была на 1,5–3 порядка выше, чем при использовании в качестве катализатора *n*-толуолсульфокислоты [3].

В данной работе для выяснения особенностей полимеризации циклических ацеталей на поли- и монофункциональных катионах проведено исследование полимеризации триоксана и диоксолана под действием комплексов пятихлористой сурьмы с арилалкилгалогенидами — хлорметилированными полистиролом (ХМПС) и толуолом (ХМТ)



Исследование свойств этих комплексов [4] позволило предположить, что полимерный комплекс $SbCl_5$ с ХМПС в растворе в нитробензоле образует микросреду неполярного характера за счет концентрирования неполярных стирольных звеньев в локальных областях раствора. Моноаралкилкationы, образование которых возможно при комплексообразовании в отличие от ди- и триарилалкилкарбониевых катионов, принимают участие в инициировании полимеризации ацеталей, включаясь в полимерную цепь [5]. На основании этих данных можно ожидать, что изучение кинетики полимеризации данной системы позволит выявить различие в реакционной способности поли- и монофункционального катализаторов.

Полимеризацию триоксана в растворе в бензоле проводили в ампулах в атмосфере аргона. Полимеризацию диоксолана осуществляли в дилатометрах в атмосфере аргона, растворители — бензол и нитробензол. Очистку мономеров и растворителей, синтез ХМТ и ХМПС проводили по методике [5]. Поскольку активность комплексов $SbCl_5$ меняется во времени, эти растворы вводили в реакционную смесь двумя способами. В одном случае заранее приготовленный раствор комплекса в бензоле вводили в мономер (прямой порядок загрузки — ППЗ), в другом — раствор $SbCl_5$ вводили в раствор смеси мономера и сокатализатора (обратный порядок загрузки — ОПЗ). Для воспроизводимости кинетических результатов полимеризацию вели со сложеприготовленными растворами катализатора, выдержанными не более получаса при комнатной температуре (разброс в параллельных опытах не превышал $\pm 3\text{--}5\%$).

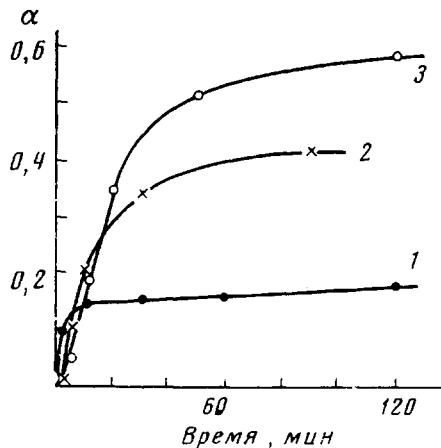


Рис. 1

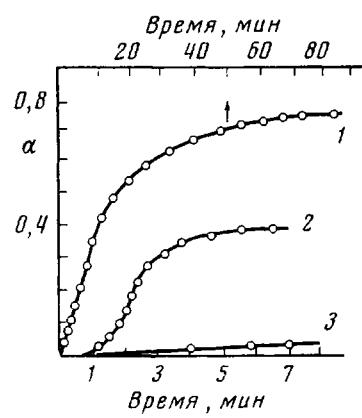


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации триоксана на различных катализаторах:

1 — $SbCl_5$; 2 — $SbCl_5 + XMT$ и 3 — $SbCl_5 + XMPS$ (растворитель — бензол, концентрация триоксана 2 моль/л, $[SbCl_5] = 10^{-3}$ моль/л, $[ArCH_2Cl] : [SbCl_5] = 20 : 1$, 60°)

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации диоксолана при 45° и концентрации диоксолана 7,2 моль/л:

1 — бензоль, $[SbCl_5] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 — нитробензоль, $[SbCl_5] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[XMT] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 — нитробензоль, $[SbCl_5] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации триоксана при катализе $SbCl_5$ и ее комплексами. Характерное для гетерогенной полимеризации триоксана резкое падение скорости полимеризации задолго до исчерпания мономера («запределивание» кинетических кривых) особенно отчетливо проявляется в случае $SbCl_5$; в литературе оно связывалось как с физической гибеллю (замуровыванием активных центров выпадающим полимером) [6], так и химической (распад на молекулярные формы [7], трансформация противоионов [8]).

Значительное увеличение предельных выходов при полимеризации триоксана от 30 до 90% в присутствии сокатализаторов свидетельствует о росте числа активных центров. Хотя их строение не установлено, можно предположить, что данные активные центры представляют собой продукты изомеризации аралкилкалионов, более стабильных, нежели аллоксимиленовые катионы [4]. Этим обстоятельством можно объяснить некоторое уменьшение начальных скоростей при катализе комплексами (рис. 1).

Интересно отметить, что при полимеризации диоксолана в присутствии комплексов $SbCl_5$ с аралкилгалогенидами в нитробензоле предельный выход полимера почти вдвое меньше, чем равновесный выход полимера в растворе бензола (рис. 2). При этом характерно, что после запределивания не наблюдается деполимеризация при повышении температуры, что свидетельствует о протекании реакции обрыва. Введение сокатализатора, как и в случае триоксана, повышает предельный выход.

Существенных различий в кинетике полимеризации триоксана и диоксолана между комплексами $SbCl_5$ с ХМТ и ХМПС не наблюдается. В обоих случаях для триоксана наблюдается первый порядок и по катализатору, и по мономеру (рис. 3 и 4). Начальные скорости полимеризации для полимерного и низкомолекулярного комплексов в одинаковых условиях отличаются также мало. Однако все же наблюдаются некоторые различия. Во-первых, предельные выходы для комплекса ХМПС на ~20% больше, чем для ХМТ (рис. 5). Во-вторых, растворы полимерного комплекса при

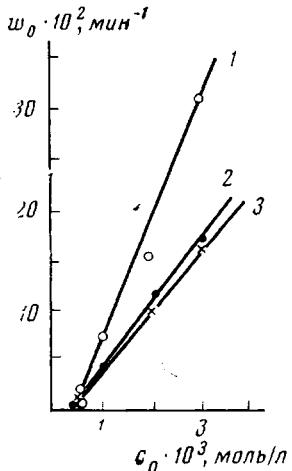


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации триоксана от концентрации катализаторов:

1 — комплекс $SbCl_5 + \text{ХМПС}$ (ОПЗ); 2 — комплекс $SbCl_5 + \text{ХМТ}$; 3 — $SbCl_5$ (растворитель — бензол, 50°, концентрация триоксана 2 моль/л)

Рис. 4. Зависимость начальных скоростей полимеризации триоксана ($d\alpha/dt$) от исходных концентраций мономера $[M]_0$ для катализаторов:

1 — $SbCl_5 + \text{ХМТ}$; 2 — $SbCl_5 + \text{ХМПС}$; 3 — $SbCl_5$ (растворитель — бензол, 50°, $[SbCl_5] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[ArCH_2Cl] : [SbCl_5] = 20 : 1$)

Рис. 5. Зависимость предельной конверсии от соотношения ХМТ: $SbCl_5$ (1) и ХМПС: $SbCl_5$ (2) (50°, концентрация триоксана — 2 моль/л, $[SbCl_5] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

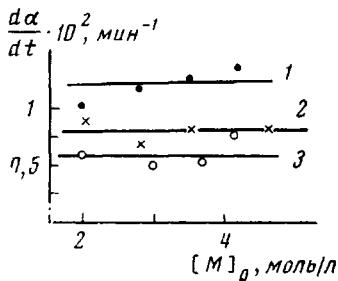


Рис. 4

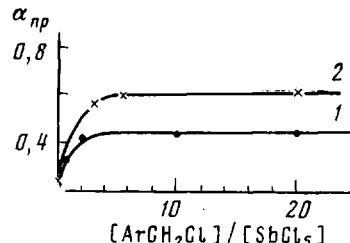


Рис. 5

выдерживании во времени сохраняют большую активность, чем растворы комплекса ХМТ и тем более растворы только $SbCl_5$, что видно из приведенных ниже данных по полимеризации триоксана в бензole (50°, 2 моль/л).

Катализатор	$SbCl_5$	$SbCl_5 + \text{ХМТ}$	$SbCl_5 + \text{ХМПС}$
Время выдержки, часы	20	20	48
Время полимеризации, часы	20	16	3
Выход полимера, %	0	6	25

В-третьих, при ППЗ начальная скорость полимеризации триоксана для системы ХМПС+ $SbCl_5$ пропорциональна концентрации комплекса (как и для ОПЗ), а для смеси ХМТ+ $SbCl_5$ скорость перестает расти и даже уменьшается с ростом концентрации комплекса (рис. 6). Аналогичное явление имеет место и в случае диоксолана.

Изложенные данные указывают на протекание различных процессов в реакционной системе. С одной стороны, введение сокатализатора приводит к увеличению в системе числа активных центров (продуктов взаимодействия $SbCl_5$ с $ArCH_2Cl$), причем скорости этой реакции и полимери-

зации, по-видимому, соизмеримы. С другой стороны, к разнообразным реакциям дезактивации — реакции $SbCl_5$, или активных центров с растворителем [9], мономером [10] и примесями [7] — добавляется и конденсация по Фриделю — Крафтсу. Известно, что неполностью хлорметилированные ароматические углеводороды в присутствии электрофильных реагентов претерпевают поликонденсацию с образованием полиариленметиленов. Хотя эта реакция протекает медленно при малых концентрациях арал-килгалогенидов и $SbCl_5$, особенно в условиях конкурирующего взаимо-

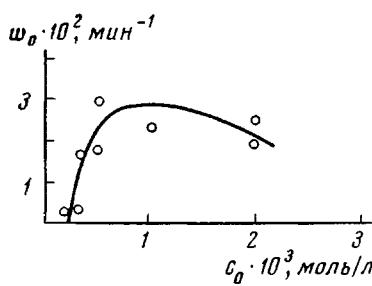


Рис. 6

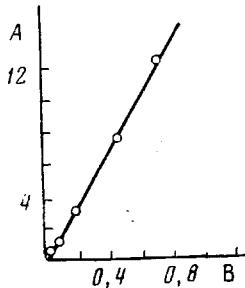


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость начальной скорости полимеризации триоксана от концентрации комплекса $SbCl_5$ -ХМТ ([ХМТ] : $[SbCl_5]=20:1$, растворитель — бензол, концентрация триоксана — 2 моль/л, 50°)

Рис. 7. График зависимости $\int_0^t \ln(1-\alpha) dt$ (A) от $w_0 t + \ln(1-\alpha)$ (B) (растворитель — бензол, концентрация триоксана — 2 моль/л, $[SbCl_5]=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 50°)

действия с ацеталиями, при выдерживании во времени раствора катализатора она приводит к дезактивации комплекса. В случае же комплекса ХМПС большая стабильность во времени и пропорциональность скорости полимеризации концентрации комплекса указывают на меньшую скорость дезактивации. Здесь можно предположить различие в реакционной способности хлорметильных групп в реакциях дезактивации для макромолекулы по сравнению с ХМТ из-за образования частично спиральной структуры уже на ранней стадии. При этом подвижность полимерных цепей в растворе, по-видимому, падает достаточно, чтобы реагирующие группы в значительной степени потеряли свободу перемещения и вероятность контактов функциональных групп резко упала.

Перечисленные отличия в поведении поли- и монофункциональных катализаторов можно объяснить их различным поведением при дезактивации в процессе полимеризации. Попытки прямого наблюдения за кинетикой гибели активных центров (обрыв катионов *n*-нитроанилином, анализ УФ-спектров реакционной смеси, колориметрический анализ анионов $SbCl_6^-$) к успеху не привели. Поэтому была сделана попытка оценить различие в полимеризации триоксана на поли- и монофункциональных катализаторах при сравнении кинетики гибели активных центров по зависимости выхода полимера во времени.

При соблюдении первого порядка скорости полимеризации триоксана по мономеру, что было показано экспериментально, скорость накопления полимера выражается уравнением

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_p(1-\alpha)R \quad (1)$$

где α — конверсия мономера, R — концентрация активных центров, k_p — константа скорости роста цепи. Если предположить мономолекулярный обрыв $R \rightarrow R_\alpha$,

$$R \rightarrow R_\alpha, \quad (2)$$

где R_d — дезактивированный активный центр, k_t — константа обрыва, то из уравнения

$$dR/dt = -k_t R \quad (3)$$

и уравнения (1) имеем

$$R = c_0 + \frac{k_t}{k_p} \ln(1-\alpha) \quad (4)$$

Подставляя уравнение (4) в уравнение (1) и интегрируя, получим

$$\ln(1-\alpha) = -k_p c_0 t - k_t \int_0^t \ln(1-\alpha) dt \quad (5)$$

Так как при $t=0$ и $R=c_0$ (концентрация катализатора) начальная скорость полимеризации

$$w_0 = d\alpha/dt = -d \ln(1-\alpha)/dt = k_p c_0,$$

то уравнение (5) можно переписать

$$w_0 t + \ln(1-\alpha) = -k_t \int_0^t \ln(1-\alpha) dt \quad (6)$$

Левую часть уравнения (6) можно определить экспериментально из зависимости $\ln(1-\alpha)$ во времени, а интеграл в правой части можно определить численным интегрированием той же зависимости. Как видно из рис. 7, эти величины линейно зависят друг от друга, что позволило определить k_t .

Вычисленные таким образом константы обрыва для $SbCl_5$ оказались больше, чем для ее комплексов. Соотношение констант обрыва при полимеризации триоксана в случае ППЗ в ряду $SbCl_5-SbCl_3+XMT-SbCl_5+XMPС$ составляет 3,6—1,3—1, соответственно. Таким образом, оценка констант гибели активных центров не выявила существенной разницы в кинетическом отношении в поведении полимерного катализатора и его низкомолекулярного аналога, хотя так же, как при оценке стабильности и активности катализатора, можно отметить преимущество комплексных катализаторов перед чистой $SbCl_5$, выражющееся в меньших скоростях дезактивации.

Рассматривая в целом результаты исследования поликатиона как полифункционального комплексного катализатора полимеризации, можно сделать вывод, что хотя растворы полимерных комплексов $SbCl_5$, по некоторым физическим свойствам отличаются от растворов соответствующих низкомолекулярных комплексов наличием локальных областей полимерной микросреды, тем не менее существенных различий в кинетике полимеризации ацеталей найдено не было. Наличие интенсивных процессов передачи цепи, приводящих к низкому молекулярному весу полиацеталей [11], образующихся в присутствии $SbCl_5$ и ее комплексов, должно обусловливать образование большинства полимерных цепей не на полимерном катионе. Однако обратимая дезактивация активных центров и регенерация противоионов сокатализаторами, содержащими хлорметильные группы, приводит к тому, что молекулы полимерного катализатора принимают значительно большее участие в инициировании полимеризации, чем это можно ожидать только из процессов передачи цепи. Отсутствие же существенных различий в кинетике полимеризации ацеталей на моно- и полифункциональных катализаторах, по-видимому, связано с тем, что в процессе полимеризации активный центр по мере роста цепи удаляется от полимерного носителя, уходя из его «сферы влияния», в противоположность тому, что имеет место при полимеризации диоксолана на поликислотах [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. A. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 16, 446, 1971.*
2. *D. E. Koshland, K. E. Neet, Ann. Rev. Biochem., 37, 359, 1968.*
3. *B. И. Карцовник, Н. И. Васильев, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 213, 379, 1973.*
4. *B. И. Карцовник, Н. И. Васильев, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A17, 1021, 1975.*
5. *Н. И. Васильев, В. И. Иржак, В. И. Карцовник, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A12, 2006, 1970.*
6. *L. Liese, M. W. Baumber, Polymer, 6, 269, 1965.*
7. *Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 283, 1974.*
8. *Н. И. Васильев, В. И. Карцовник, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Доклад на III конференции по вопросам химии и физико-химии природных полиацеталей, «Илим», Фрунзе, 1971.*
9. *P. Kovacic, A. Sparks, J. Organ. Chem., 28, 972, 1963.*
10. *Sh. Slomkowski, St. Penczek, Chem. Commun., 20, 1347, 1970.*
11. *Н. И. Васильев, В. И. Иржак, Г. Ф. Телегин, В. И. Карцовник, Е. Н. Распопова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 188, 385, 1969.*