

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 4

УДК 541.64:547.446.1

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРАЛЯ

П. Кубиса, О. Вогль

Показана возможность полимеризации хлорала на катализаторах катионного типа. В отличие от анионной полимеризации на катионных катализаторах хлораль полимеризуется значительно медленнее и образующийся полимер имеет различную морфологию.

В определенных условиях хлораль полимеризуется очень быстро на анионных катализаторах с образованием полимера высокого молекулярного веса [1]. Катионная полимеризация хлорала менее изучена, и еще совсем недавно сомневались в возможности его полимеризации на катионных катализаторах. В работе [2] при рассмотрении общей концепции катионной полимеризации альдегидов была обсуждена катионная полимеризация хлорала.

Катионная полимеризация хлорала возможна в процессе выделения его в ходе синтеза при хлорировании этилового спирта. На этой стадии хлорируемая смесь обрабатывается серной кислотой для выделения хлорала, и при этом иногда образуются небольшие количества полимера.

Другой возможной причиной катионной полимеризации хлорала могут быть две примеси, присутствующие в продажном продукте, которые могут действовать как катионные катализаторы — хлористый водород и фосген. В образцах хлорала иногда присутствует нерастворимый осадок — полимер хлорала. Полимеры хлорала получаются при его обработке конц. H_2SO_4 на холода или при дегидрировании хлоральгидратов серной кислотой.

В ранних сообщениях [3–7] описано получение полихлорала, или как его тогда называли, метахлорала, на алюминийхлориде или серной кислоте.

В более поздних исследованиях при полимеризации хлорала в качестве катализатора использовали бромид алюминия.

Обычно полимеризация хлорала протекает медленно и с низким выходом. Мы исследовали катионную полимеризацию хлорала с целью оценки его места среди способных к полимеризации альдегидов.

Хлораль тщательно очищали дистилляцией [8]. Чистоту мономера проверяли хроматографически. Мономер содержал только две примеси: воду с концентрацией менее чем $10^{-3}\%$ и менее чем 0,1% дихлорацетальдегида.

$Et_3O^+SbCl_6^-$ получали по методике [9] и очищали перекристаллизацией из смеси метиленхлорид — CCl_4 .

$Ph_3C^+SbCl_6^-$ получали смешением эквимольных растворов Ph_3CCl и $SbCl_5$ в четыреххлористом углероде, продукт перекристаллизировали из смеси метиленхлорид — CCl_4 .

$CH_3OC_2H_5Cl$ синтезировали по методике [10]. $BF_3 \cdot O(Et)_2$ и $SbCl_5$ очищали дистилляцией в атмосфере азота. Другие соединения, которые использовали в качестве катализаторов, применяли без очистки.

Полимеризацию хлорала проводили в вакуумированных запаянных ампулах. Наполнение ампул осуществляли с помощью приспособления (рис. 1), которое перед использованием вакуумировали, прогревали и наполняли очищенным азотом. Этую процедуру повторяли три раза перед введением хлорала с помощью шприца через боковой отвод, закрываемый резиновой пробкой. Операцию проводили в постоянном токе азота. Затем центральную часть аппарата помещали в раствор сухого льда в ацетоне, и катализатор (или раствор катализатора) вводили в мономер с помощью шприца, который взвешивали до и после добавления. Этот метод наиболее точен для определения небольших количеств катализатора.

Раствор, содержащий хлораль и катализатор, дегазировали и отпаривали в точке A. После этого раствор распределяли на шесть ампул, которые поочередно отпаривали.

Ампулы помещали в термостат с температурой -5° и вскрывали в нужное время. Перед вскрытием ампулы взвешивали и содержимое ампул переводили в большой объем ацетона. По разности весов наполненной и пустой ампул рассчитывали начальный вес мономера.

Полимер экстрагировали в течение 48 час. ацетопом, высушивали 12 час. при комнатной температуре и давления 0,1 тор. Конверсию определяли по весу полимера.

В ряде опытов было показано, что такая методика даёт действительный выход полимера и при этом не происходит разложения нестабильной доли полимера.

Было также показано, что смешение катализаторов с мономером не сопровождается мгновенной полимеризацией, как это наблюдается в случае анионной полимеризации.

При анионной гомо- и сополимеризации хлорала смешение его с катализатором при температуре выше предельной являлось необходимым условием для образования однородного полимера.

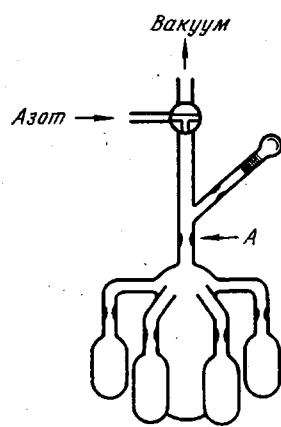


Рис. 1. Приспособление для наполнения ампул

В данной работе для изучения катионной полимеризации хлорала в качестве инициаторов использовали типичные протонные кислоты, кислоты Льюиса, устойчивые карбоновые и оксониевые соли. Общая скорость полимеризации хлорала на катионных катализаторах была очень низкой по сравнению со скоростью полимеризации на анионных катализаторах. При полимеризации хлорала в массе на трифенилфосфине (0,2 мол. %) при 0° полимеризация проходит более чем на 80% и менее чем за 10 мин. [11].

При использовании 1 мол. % катионных катализаторов оказалось, что за 72 часа при -5° в присутствии AlCl_3 хлораль полимеризуется на 80%; в присутствии 96%-ной H_2SO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, SbCl_5 и его смесей с CH_3COCl и $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ разного состава — на 10–20%, с CF_3COOH и эфиратом BF_3 за 1 месяц образуется около 5% полимера, а в присутствии систем $\text{SbCl}_5 + \text{Et}_2\text{O}$ (1 : 2), $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ и $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ полимеризация не идет.

Более детальное описание эффективности катионных катализаторов полимеризации хлорала, приведенное в таблице, показывает, что они могут быть разбиты на четыре группы: очень эффективные (AlCl_3 , AlBr_3);

Катионная полимеризация хлорала в массе (-5° , концентрация катализатора 2 мол. %, время полимеризации 14 дней)

Катализатор	Степень превращения, %	Примечания
—	0	
H_2SO_4 (96%)	21	Через 3 дня образуется порошок
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	0,9	
$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$	0	Катализатор частично растворим
$\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$	0	
AlCl_3	78	Время полимеризации 3 дня, скорость сравнима со скоростью анионной полимеризации
FeCl_3	4	3 дня
TiCl_4	2	
SbCl_5	13	3 дня, гель
$\text{SbCl}_5 + \text{CH}_3\text{COCl}$ (5 мол. %)	8	3 дня, гель
$\text{SbCl}_5 + \text{Et}_2\text{O}$ (5 мол. %)	0	

хорошие ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4); слабые (TiCl_4 , FeCl_3) и очень слабые (эфиры кислот Льюиса, стабильные карбониевые соли).

Кислотой Льюиса, которая действует как сравнительно быстрый катализатор, является алюминийхлорид. Скорости такого же порядка наблюдали при полимеризации хлораля на алюминийбромиде [12]. Полихлораль,

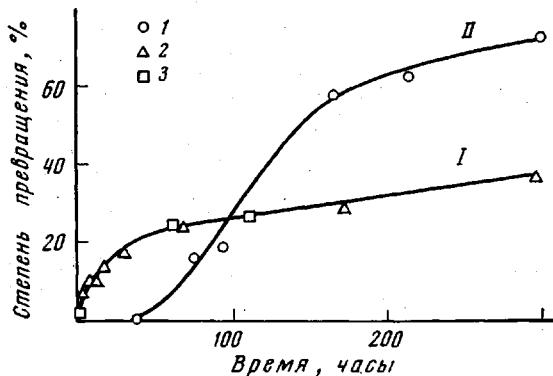


Рис. 2. Полимеризация хлораля в массе при -5° и концентрации катализаторов 2 мол. %: 1 — $\text{SbCl}_5 + 3\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$, 2 — SbCl_5 , 3 — $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

образующийся при полимеризации на AlCl_3 , не выпадает в ходе полимеризации в виде порошка, что типично для всех других катионных катализаторов, а образует «гомогенный» гель. Образование «гомогенного» геля характерно для полимеризации на анионных катализаторах с высокими скоростями полимеризации [11].

Общие скорости полимеризации хлораля, инициированной сильными протонными кислотами (H_2SO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) и некоторыми кислотами Льюиса имеют близкие значения.

Для доказательства катионного механизма полимеризации хлораля в присутствии SbCl_5 несколько опытов было проведено в присутствии ацетилхлорида и монохлорметилового эфира. Из других работ известно, что эти два соединения способны генерировать карбоксониевые ионы в присутствии кислот Льюиса. С этой целью нами было изучено влияние добавок ацетилхлорида и $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ на скорость полимеризации хлораля на SbCl_5 .

Показано, что скорость полимеризации не уменьшается, как это должно было бы быть в случае анионного механизма. Действительно, скорость анионной полимеризации хлораля в присутствии трифенилфосфина уменьшается при проведении процесса с использованием трехкратного избытка ацетилхлорида и полностью ингибируется при соотношении трифенилфосфин : ацетилхлорид = 1 : 10.

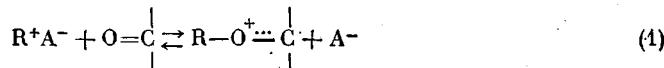
При использовании трет- BuOLi полимеризация хлораля полностью ингибируется при соотношении ацетилхлорид : трет- $\text{BuOLi} > 1$.

Кинетические кривые, представленные на рис. 2, показывают, что добавление хлорметилового эфира приводит к увеличению скорости процесса. Кривая I описывает полимеризацию хлораля в присутствии SbCl_5 в качестве катализатора и является типичной для полимеризации с относительно быстрым инициированием. Кривая II характерна для полимеризации с относительно медленным инициированием; S-образный характер кривой показывает, что инициирующие центры образуются во время индукционного периода.

Мы не можем дать количественного объяснения механизма полимеризации хлораля на катионных катализаторах, но качественно наблюдаемый порядок их эффективности следующий: сильные протонные кислоты ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) > частично стабилизированный карбониевый ион ($\text{CH}_3-\text{O}-$

$-\text{CH}_2^+\text{SbCl}_6^-) >$ стабилизированный карбониевый ион ($\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$).

Этот порядок катализаторов находится в согласии с ожидаемым возможным равновесием



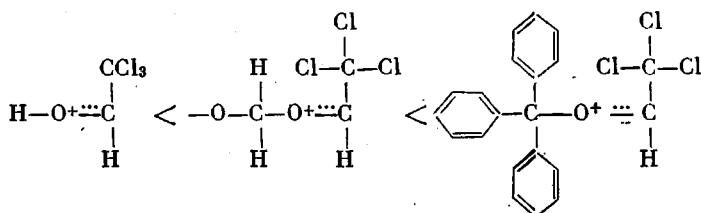
Электронная плотность на атоме кислорода, ответственная за эффективность инициирования и скорость роста в катионной полимеризации альдегидов, низки вследствие сильного эффекта оттягивания электронов трихлорметильной группой. Этим объясняется невыгодность равновесия (1) на стадии катализа, особенно в случае сильностабилизированных карбониевых ионов, а также в случае оксониевых ионов и эфиратов кислот Льюиса (таблица). При использовании кислоты Льюиса в комплексе с диэтиловым эфиром полимеризация хлораля идет или очень медленно, или вообще не идет. Это показывает, что кислородный атом эфира гораздо лучше удовлетворяет электронный дефицит кислот Льюиса, чем карбонильный кислород хлораля.

Таким же образом можно объяснить неэффективность триэтилоксониевых солей (которые можно рассматривать как этильный катион, сольватированный диэтиловым эфиром). В этом случае различие в основности между диэтиловым эфиром и мономером также велико, и поэтому равновесие реакции



($\text{X}=\text{SbCl}_5$, BF_3 , Et^+) полностью свинуто влевую сторону. Однако одной из причин неэффективности триэтилоксониевых и тритиоловых солей как инициаторов полимеризации хлораля может быть их слабая растворимость в реакционной среде. Вследствие этого концентрация катализаторов была меньше используемой в случае эффективных анионных катализаторов (0,1–0,2 мол. %).

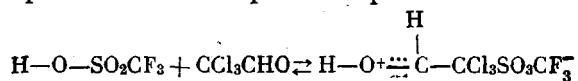
Помимо факторов, упомянутых выше, важную роль при инициировании полимеризации хлораля могут также играть стерические факторы, поскольку возможные стерические напряжения увеличиваются в том же порядке, что и в образующихся новых оксониевых ионах



Представляет интерес выяснение причин больших различий суммарных скоростей полимеризации хлораля на катионных и анионных катализаторах. Можно обсуждать химические, и особенно кинетические, причины большого различия в скорости катализа, но при этом необходимо также рассмотреть различия в морфологии полимера, образующегося при быстрой анионной полимеризации и медленной катионной. При неизвестных константах скорости роста большие различия суммарных скоростей полимеризации на анионных и катионных катализаторах можно объяснить двумя причинами: низкой константой скорости роста в катионной полимеризации и низкой эффективностью инициирования на катионных катализаторах.

Наши экспериментальные данные показали, что эффективность инициирования при катионной полимеризации действительно очень низка. На спектрах ЯМР раствора хлораля в метиленхлориде в присутствии три-

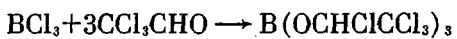
Фторсульфоновой кислоты (20 мол. % в расчете на хлораль) отсутствовали сигналы протонированного мономерного хлорала



Не наблюдалось расширения или изменения химического сдвига сигналов, которые должны были бы подтвердить обмен протонов и показать протонирование хлорала. Это не было неожиданным, поскольку при анионном инициировании хлорала выше предельной температуры полимеризации спектры ЯМР не показали присоединения хлора к хлоралю, что было бы легко идентифицировать, поскольку протон нового аллоксид-иона, образование которого ожидалось, имел бы химический сдвиг между 5 и 6 м. д.

Из рис. 2 видно, что эффективность инициирования в случае SbCl_3 , также низка. При добавлении хлорметилового эфира скорость полимеризации на более поздней стадии заметно возрастает, что свидетельствует о повышении концентрации активных центров. Хотя скорость инициирования при этом уменьшается, эффективность инициирования, очевидно, увеличивается.

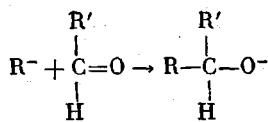
Ранее уже упоминалось, что галогениды алюминия, такие как AlCl_3 , или AlBr_3 , играют особую роль как катализаторы полимеризации хлорала. Допускалось, что галогениды алюминия, благодаря своей способности легко отдавать или присоединять хлор, могут отдавать хлор карбонильному углероду хлорала и вызывать анионную полимеризацию хлорала. Однако рассматривались также другие возможности реакции алюминийхлорида с хлоралем: образование моно-, ди- или триаллоксидов путем присоединения хлорала по связи $\text{Al}-\text{Cl}$. Очень похожая реакция между хлоралем и BCl_3 описана в [13]



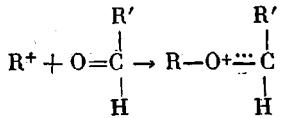
Аналогичная реакция между AlCl_3 и хлоралем должна приводить к образованию аллоксида алюминия, который может инициировать анионную полимеризацию хлорала, как это было описано для полимеризации хлорала на аллоксиде олова [14].

Помимо химического объяснения различий в скорости полимеризации хлорала, необходимо также рассмотреть физические причины такого различия.

Инициирование (а также рост) при анионной полимеризации сопровождается атакой нуклеофила на карбонильный углерод с образованием нового аллоксида



В случае катионной полимеризации инициирование и рост сопровождаются электрофильной атакой на карбонильный кислород



Легкость полимеризации альдегидов по определенному механизму зависит от индуктивного эффекта группы R' , которая влияет на электронную плотность у атомов углерода и кислорода карбонильной группы и требует нуклеофилов или электрофилов различной эффективности для инициирования полимеризации.

В ходе полимеризации хлорала даже при очень низких конверсиях (<0,2%) полимер начинает осаждаться из раствора. Очевидно, полимериза-

ция протекает в растворе или на поверхности раздела фаз твердого полимера и мономера. На основании экспериментов по анионной и катионной полимеризации хлорала можно допустить, что различия в морфологии образующегося полимера определяются механизмом полимеризации, а именно структурой растущих центров, типом противоиона и сольватацией растущих центров.

Различия в активности растущих центров при дальнейшей полимеризации были продемонстрированы на примере полимеризации формальдегида в безводной среде [15]. Условия полимеризации и кристаллизации полимера в ходе полимеризации и тип растущих кристаллитов определяют морфологию полимера и активность концевых групп, как было показано на примере катионной полимеризации формальдегида в суспензии [2, 16, 17].

При полимеризации хлорала в массе на обычных анионных катализаторах предельное превращение мономера в полимер составляет ~85 %. В присутствии ~20 % инертного растворителя конверсия достигает 96 %. Более низкая конверсия при полимеризации в массе обусловлена, по-видимому, ограниченной подвижностью молекул мономера в конце полимеризации.

Мы полагаем, что когда хлораль осаждается в ходе полимеризации в виде гомогенного геля, его концы сохраняют активность и «живут» в ходе всего процесса.

Гранулированные формы, образующиеся в ходе катионной полимеризации, не могут полимеризоваться до высоких конверсий. Дальнейшая полимеризация ограничена, по-видимому, вследствие блокировки («замуровывания») полимерных ионов. Полимер может также эффективно абсорбировать активный катализатор и тем самым дезактивировать его [2, 18].

Центр молекулярных и макромолекулярных исследований · Поступила в редакцию
Польской Академии наук, Лодзь 4 VII 1974

Факультет полимерной науки и технологии
Массачусетского университета,
Ахмерст, США

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kubisa, O. Vogl, *Polymer J.*, в печати.
2. O. Vogl, IUPAC Symposium on Cationic Polymerization, Rouen, 1973.
3. E. Erdmann, Герм. пат. 139392, 1901.
4. M. A. Mouneynat, *Bull. Soc. chim. France*, **19**, 260, 1898.
5. M. J. Boeseken, *Recueil trav. chim.*, **29**, 104, 1910.
6. H. Kolbe, *Ann.*, **53**–**56**, 183, 1846.
7. J. Novak, E. Whalley, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1490, 1959.
8. P. Kubisa, O. Vogl, *Macromol. Synth.*, в печати.
9. H. Meerwein, G. Minz, P. Hofman, E. Kronig, E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.*, **147**, 25, 1937.
10. W. Gilman, A. H. Blatt, *Organic Synthesis*, ed. John Wiley and Sons, v. 1, 1955, p. 369.
11. O. Vogl, Пат. США 3454527, 1969.
12. J. Rosen, C. L. Sturm, G. H. McCain, R. M. Wilhjelm, D. E. Hudgin, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1535, 1545, 1965.
13. M. J. Frazer, W. Gerrard, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, 1957, 739.
14. A. G. Davies, W. R. Symes, *J. Chem. Soc., C*, 1967, 1009.
15. N. Brown, *J. Macromolec. Sci.*, **A1**, 209, 1967.
16. W. Kern, E. Eberius, V. Jaacks, *Makromolek. Chem.*, **141**, 63, 1971.
17. V. Jaacks, K. Boehlke, E. Eberius, *Makromolek. Chem.*, **118**, 354, 1968.
18. J. Mita, I. Imai, H. Kambe, *Makromolek. Chem.*, **137**, 143, 1970.