

УДК 541.64:542.952:547.422

**О РЕАКЦИИ ОБРЫВА ЦЕПИ НА ПРОТИВОИОНЕ
ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА
С ОКИСЬЮ ПРОПИЛЕНА**

A. A. Berlin, L. N. Turovskaya, N. G. Matveeva

Исследовано влияние концентрации агента передачи цепи, катализатора и продолжительности процесса на содержание хлора в олигомерах, полученных катионной сополимеризацией ТГФ с окисью пропилена в присутствии метакрилового ангидрида под действием пятихлористой сурьмы. Показано, что хлор вводится в олигомер в результате реакции обрыва макроцепей, растущих на активных центрах, образованных без участия агента передачи цепи, так как содержание хлора в продуктах реакции возрастает с увеличением концентрации катализатора и не зависит ни от концентрации агента передачи цепи, ни от продолжительности реакции. Среднечисленная функциональность продуктов по хлору определяется мольным соотношением метакрилового ангидрида и $SbCl_5$.

Проблема синтеза олигомеров независимо от механизма олигомеризации включает две конкретные задачи: 1) регулирование длины молекулы олигомера и получение продуктов заданной молекулярной массы и 2) введение в олигомерные молекулы концевых групп определенной природы и синтез олигомеров с функциональностью, близкой к заданной. При получении олигомеров методом катионной полимеризации кислородсодержащих циклов успешное решение этих задач связано с изучением элементарных реакций, определяющих в общей совокупности сложный механизм процесса олигомеризации (иницирование, рост цепи, различные реакции передачи и обрыва цепи). Данная работа, не касаясь механизма процесса олигомеризации в целом, посвящена одному из вопросов, связанных с превращением макроцепей, приводящим к снижению функциональности образующихся продуктов — обрыву цепи на противоионе.

В зависимости от каталитической системы катионная полимеризация циклических окисей может протекать как по механизму «живых» цепей [1—5], так и сопровождаться различными реакциями обрыва. При определенных условиях в процессе полимеризации циклических окисей и сополимеризации последних с циклическими эфирами происходит обрыв цепи в результате отрыва галоида от противоиона с образованием связи углерод — галоид [6—9]. В связи с этим представляло интерес проследить за изменением содержания хлора в олигомерах, образующихся при катионной сополимеризации ТГФ с окисью пропилена (ОП) под действием $SbCl_5$ в присутствии метакрилового ангидрида (МА) в зависимости от условий реакции.

Очистку ТГФ и ОП, а также выделение олигомеров производили по методикам, описанным в [10, 11]. Содержание влаги в мономерах по Фишеру не превышало 0,02 %. Синтез олигомеров проводили в массе. Мольное соотношение ТГФ : ОП во всех синтезах сохраняли равным 3,33. Катализатор вводили в охлажденную до -30° смесь мономеров и агента передачи цепи МА, температуру в течение 15 мин. поднимали до 0° . После окончания интенсивного тепловыделения перемешивание прекращали и полимеризат выдерживали при 0° в течение 48 час. Образцы олигомеров анализировали на содержание органического хлора по методу Фольгарда с предваритель-

ным омылением 0,5 н. спиртовым раствором едкого кали в течение 10 час. Продолжительность омыления устанавливали в специальных опытах. Содержание хлора в образцах не изменялось и после дополнительной очистки кипячением эфирного раствора олигомера с активированным углем (2 часа) и последующим пропусканием раствора через колонку с Al_2O_3 и анионитом марки ЭД-10П. Точность определения хлора $\pm 0,05$. M_n олигомера определяли измерением тепловых эффектов конденсации [12].

Ранее при исследовании сополимеризации ТГФ с ОП под действием SbCl_5 в присутствии МА с целью получения полимеризационноспособных олигомеров было показано, что выход олигомеров достигает постоянного значения уже через 2 часа после начала реакции, в то время как молеку-

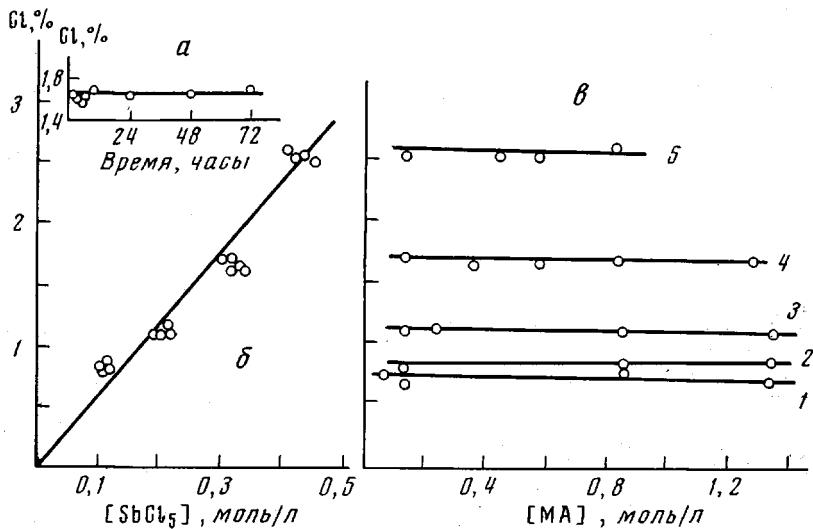
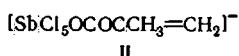
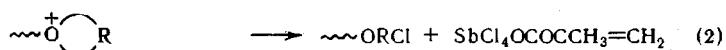
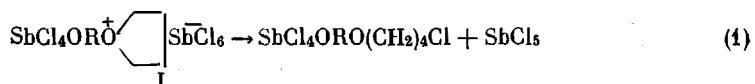


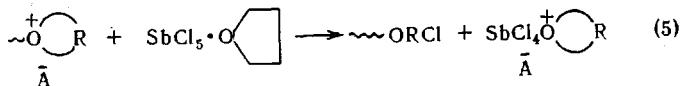
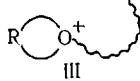
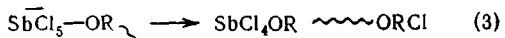
Рис. 1. Зависимость содержания хлора в олигомерах:

α — от продолжительности реакции (ТГФ=0,1972; ОП=0,0592; МА=13, $26 \cdot 10^{-3}$; $\text{SbCl}_5=7,81 \cdot 10^{-3}$ моль; 0°); *б* — концентрация катализатора SbCl_5 (ТГФ=0,1972; ОП=0,0592 моль); *в* — концентрации МА; $\text{SbCl}_5 \cdot 10^3$, моли: 1 — 1,25; 2 — 2,5; 3 — 5; 4 — 7,81; 5 — 10

лярная масса олигомеров, найденная по метакрилатным группам, достигает постоянных значений лишь через 24 часа. Однако функциональность полученных продуктов по метакрилатным группам существенно ниже двух, и в олигомерах обнаружен хлор [10]. Для выяснения причины появления хлора в олигоэфирах была изучена зависимость содержания галоида от условий реакции. Оказалось, что количество хлора в продуктах реакции достигает постоянного значения через 1 час после начала процесса (рис. 1, *a*), возрастает с увеличением концентрации катализатора (рис. 1, *б*) и не зависит от концентрации метакрилового ангидрида (рис. 1, *в*).

Согласно современным представлениям о механизме катионной полимеризации циклических окисей в системе ТГФ, ОП, МА и SbCl_5 хлор может входить в олигомерные продукты по следующим реакциям:





Рассмотрим эти реакции. Реакция (4), т. е. деструкция макромолекул и растущих цепей, подобно изученной в работе [13] деструкции ПТГФ в отсутствие мономера и сокатализатора, в нашей системе не протекает. Наличие данной реакции, а также реакции (5) передачи цепи на катализический комплекс $\text{SbCl}_5\cdot\text{TGF}$, должно приводить к накоплению хлора в продуктах синтеза с возрастанием продолжительности процесса. Как видно из рис. 1, *a*, такой зависимости не наблюдается. Более того, введение в

**Влияние дополнительного введения катализатора на содержание хлора
в олигомерах**
(ТГФ=0,1972; ОП=0,0592; МА= $13,26 \cdot 10^{-3}$ моль; 0°)

Продолжи- тельность, часы	Момент вве- дения добав- очной SbCl_5 , часы	Общая [SbCl_5], моль/л	Выход, %	\bar{M}_n	Содержание хлора, %	f_n^{Cl}
2	-	0,3397	50	1700	1,60	0,76
48	-	0,3397	53	1450	1,57	0,69
48	4	0,6794	55	870	1,49	0,365
48	10	0,6794	51	2290 *	1,58	0,52
48 **	-	0,3397	35	1180 1800 * 620	8,85	1,53

* Молекулярная масса олигомеров, выделенных через 4 и 10 час. без введения добавки катализатора.

** Гомополимеризация ОП=0,296; МА $13,26 \cdot 10^{-3}$ моль.

полимеризат дополнительного количества SbCl_5 , также не вызывает увеличения содержания галоида в олигомерах, однако, приводит к существенному уменьшению молекулярной массы. По-видимому, в присутствии МА, который является агентом передачи цепи, деструкция макромолекул проходит в основном с его участием или на комплексе МА· SbCl_5 , или на катионах, образующихся при взаимодействии растущих цепей с молекулами МА (таблица). Поэтому добавка катализатора в полимеризат стимулирует реакции, приводящие к падению M_n олигомеров, причем введение SbCl_5 через 4 часа после начала процесса приводит к более резкому снижению M_n , чем при введении катализатора через 10 час., когда концентрация свободного МА становится меньше.

Если бы хлор входил в макромолекулы в результате отрыва растущим катионом галоида от комплексного аниона (реакция (2)), то его содержание должно было бы зависеть от концентрации МА. Отсутствие этой зависимости свидетельствует о малой вероятности такого процесса в изученных условиях (рис. 1, *b*). Следовательно, введение хлора должно протекать за счет реакций отрыва цепи на активных центрах, образованных без участия МА, типа I и III. Однако известно, что SbCl_5 является устойчивым

противоионом, в присутствии которого имеет место полимеризация по типу «живых цепей» с образованием высокомолекулярных продуктов [3, 14].

Все приведенное выше позволяет прийти к выводу, что наиболее вероятным механизмом введения хлора в молекулу олигомера при сополимеризации ТГФ с ОП является обрыв цепи на противоионе циклического цвиттер-иона, образованного на базе комплекса ОП·SbCl₅. Сделанный вывод наглядно подтверждается высоким содержанием Cl в гомополимерах ОП, полученных в условиях, идентичных условиям сополимеризации ТГФ

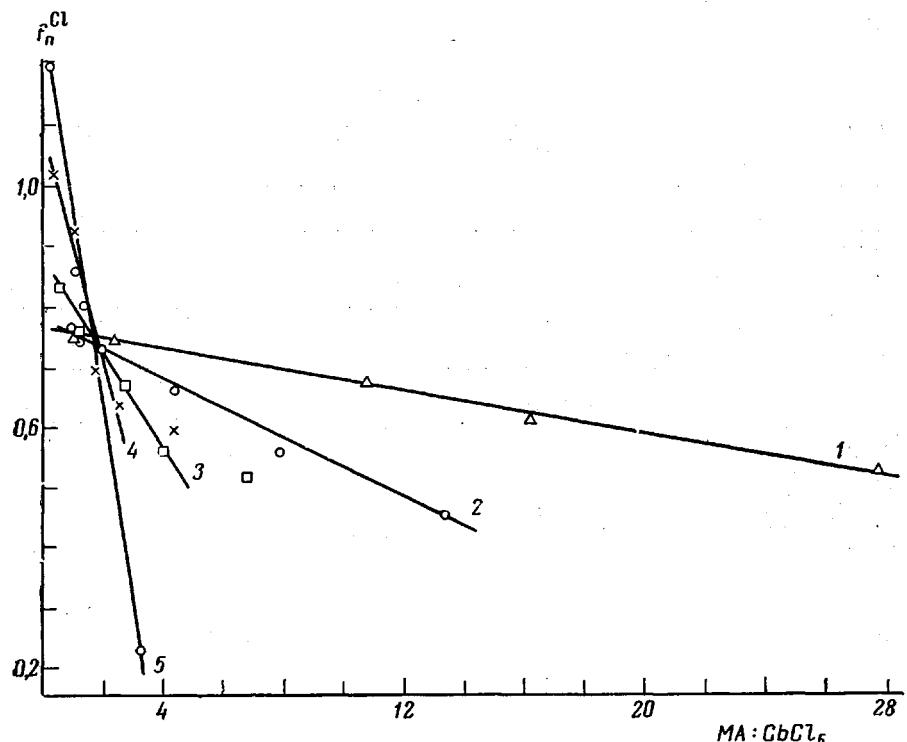


Рис. 2. Изменение функциональности олигомеров по хлору в зависимости от соотношения MA : SbCl₅; SbCl₅·10⁻³, моли: 1 — 1,25; 2 — 2,5; 3 — 5; 4 — 7,81; 5 — 10

с ОП (таблица). Низкий выход олигомера ОП и столь высокое содержание хлора свидетельствуют об интенсивном протекании реакции обрыва, в результате которой хлор входит в образующиеся продукты.

Полученные нами результаты хорошо согласуются с данными по полимеризации ОП на BF₃·ТГФ [9]. Авторы также наблюдали гибель активных центров, сопровождающуюся образованием связи C—F. Содержание фтора в образцах соответствовало полной дезактивации катализатора в расчете на отрыв одного атома галоида от молекулы BF₃ при условии образования активного центра на каждый моль последнего. Этот факт, а также низкая конверсия ОП связываются с обрывом цепи на противоионе циклического цвиттер-иона.

На основании данных по среднечисленным молекулярным массам олигомеров [10] и содержанию хлора была рассчитана среднечисленная функциональность продуктов по хлору \bar{f}_n^{Cl} . Эта величина обратно пропорциональна мольному соотношению MA : SbCl₅, причем чем выше концентрация катализатора, тем более резко выражена данная зависимость (рис. 2). Тангенс угла наклона прямых $\bar{f}_n^{\text{Cl}}\text{—MA : SbCl}_5$ отражает, по-видимому, соотношение реакций ограничения роста цепи, определяющих природу концевых групп олигомеров.

Таким образом, сополимеризация ТГФ с ОП на данной катализитической системе сопровождается гибелью активных центров в результате реакции обрыва цепи на противоионе циклического цвиттер-иона с образованием связи С—Сl. Этот процесс, так же как и сама полимеризация, практически заканчивается через 2 часа после начала реакции. Дальнейшие превращения макроцепей, приводящие к введению метакрилатных групп в олигомеры, не сопровождаются изменением содержания хлора в продуктах в пределах ошибки определения.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2030, 1964.
2. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2035, 1964.
3. Е. Б. Людвиг, Б. А. Розенберг, Г. М. Зверева, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 269, 1965.
4. D. Sims, J. Chem. Soc., 1964, 864.
5. D. Sims, Makromolek. Chem., 98, 235, 1964.
6. O. Wichterle, Z. Laita, M. Pazar, Collection, 21, 614, 1956; Chem. Listy, 49, 1612, 1955.
7. Р. О. Колколо, К. Уилкинсон, Химия и технол. полимеров, 1964, № 8, 145.
8. G. A. Latremonille, G. T. Merrall, A. M. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., 82, 120, 1960.
9. Д. Д. Новиков, Диссертация, 1970.
10. Л. Н. Туровская, Н. Г. Матвеева, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A15, 1842, 1973.
11. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Высокомолек. соед., A9, 1325, 1967.
12. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
13. H. Rausch, Angew. Chem., 72, 927, 1960.
14. P. Dreyfuss, M. Dreyfuss, Advances Polymer Sci., 4, 528, 1967.