

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭПОКСИДОВ
ПРИ КООРДИНАЦИОННО-АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Н. В. Птицына, К. С. Казанский, С. Г. Энтелис

Корреляцию реакционной способности со структурой мономеров в последнее время широко используют для оценки влияния различных факторов и качественной идентификации механизма полимеризации. Возможность использования корреляционных уравнений типа Гамметта — Тафта, учитывающих напряженность циклов, их основность и стерические эффекты, продемонстрирована на примере катионной [1—3], анионной [4—6] и координационно-анионной [7] сополимеризации различных органических окисей. В случае гомополимеризации, однако, ситуация несколько усложняется, поскольку заместитель оказывает влияние как на реакционную способность мономера, так и на активность соответствующего центра, который в исследованиях сополимеризации стандартизирован.

В настоящей работе представлены результаты изучения кинетики гомогенной полимеризации эпоксидов: эпихлоргидрина (ЭХГ), нитрата глицидола (НГ) и 1,1,1-трифтормопропиленоксида (ФПО) в присутствии типичного координационного катализатора FeCl_3 — окись пропилена — H_2O (1 : 4 : 1) и сделана попытка сопоставить полученные кинетические параметры с константами заместителя.

Ранее показано [8, 9], что полимеризация окиси этилена (ОЭ) и окиси пропилена (ОП) в массе и в метиленхлориде протекает по первому порядку относительно катализатора и мономера. Аналогичные закономерности наблюдаются при исследовании начальных скоростей полимеризации ЭХГ и НГ. Результаты представлены в табл. 1. Видно, что в данном слу-

Таблица 1

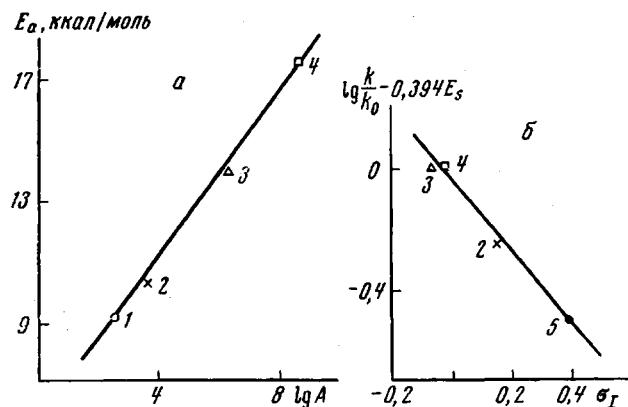
Зависимость начальных скоростей полимеризации эпоксидов от исходных концентраций катализатора (Kt) и мономера и активационные параметры полимеризации

Мономер	$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{Kt}] \cdot 10^2,$ моль/л	$[\text{M}],$ моль/л	$w_0 \cdot 10^4,$ моль/л·сек	$k_2 \cdot 10^4,$ л/моль·сек
ЭХГ *	80	1,57	12,00	1,53	8,1
	80	4,32	12,00	4,10	7,9
	80	6,30	12,00	6,08	8,0
	80	16,30	12,00	15,20	7,9
	80	6,25	9,00	4,55	8,1
	80	6,60	7,10	3,94	8,3
	80	6,10	6,20	2,98	7,9
	80	5,30	4,10	1,72	8,0
	60	—	—	—	3,4
	40	—	—	—	1,3
НГ **	60	3,84	10,60	1,13	2,8
	60	7,00	10,60	2,15	2,9
	60	11,40	10,60	3,34	2,8
	60	19,00	10,60	5,56	2,8
	60	4,51	8,80	1,19	3,0
	60	3,67	5,79	0,57	2,7
	60	7,54	4,11	0,87	2,8
	60	4,00	2,47	0,28	2,8
	40	—	—	—	1,1
	30	—	—	—	0,7
ФПО	80	4,72	10,30	0,97	2,0
	80	3,90	10,30	0,76	1,9

* $E_a = 10,2$ ккал/моль, $\Delta S^\neq = -44,1$ э. ед; ** $E_a = 9,2$ ккал/моль, $\Delta S^\neq = -49,5$ э. ед.

чае полимеризация, по крайней мере на начальной стадии, следует простому кинетическому уравнению второго порядка. Значения констант k_2 для ФПО, представленные в табл. 1, рассчитаны в предположении первого порядка по мономеру и для этого эпоксида. На более глубоких стадиях полимеризации не подчиняется простому кинетическому закону, как установлено, из-за неаддитивности объемов реакционной смеси.

Исследование температурной зависимости констант скорости второго порядка позволило определить активационные параметры полимеризации, которые приведены в табл. 1. Общность кинетических закономерностей



Корреляции между энергией активации и $\lg A$ (а) и между относительной реакционной способностью эпоксида с поправкой на стерическую константу заместителя и полярной константой заместителя σ_I (б)

Эпоксиды: 1 — НГ, 2 — ЭХГ, 3 — ОП, 4 — ОЭ (по данным [9]),
5 — ФПО

для всех изученных эпоксидов и выполнение в данной реакционной серии изокинетического соотношения, т. е. линейной корреляции между $\lg A$ и E_a (рисунок), свидетельствуют о неизменности механизма полимеризации. Полученное из наклона прямой значение изокинетической температуры 600° К свидетельствует о том, что экспериментальные температуры далеки от температуры, при которой происходит изменение механизма реакции.

Для количественной оценки полярного и стерического эффекта заместителя проведено сопоставление полученных констант скорости при 80° С с соответствующими константами Тафта, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полярные σ_I и стерические E_S константы заместителей и константы скорости полимеризации эпоксидов при 80° С

Эпоксид	$k_2 \cdot 10^3$, л/моль·с·к	σ_I [10]	E_S [11]
ОП *	1,80	-0,05	0,00
ОЭ	5,65	0,00	1,24
ЭХГ	0,80	0,17	-0,24
НГ	0,63	0,22 **	-0,46 ***
ФПО	0,20	0,41	-1,16

* Мономер сравнения.

** Получено из индукционной константы заместителя [10, 12].

*** Рассчитано по уравнению (1).

Для исследованных α -окисей методом наименьших квадратов получено уравнение

$$\lg k/k_0 = -1,26\sigma_I + 0,394E_S, \quad (1)$$

описывающее экспериментальные данные с коэффициентом корреляции 0,98 (рисунок, б). Корреляция констант только с σ_I была неудовлетворительной. Корреляционные уравнения широко используют в процессах сополимеризации эпоксидов для качественной идентификации механизма процесса и оценки влияния различных элементов структуры мономеров. Такие корреляции получены для катионной [3]

$$\lg 1/r_1 = -1,07\sigma_I + 0,319, \quad (2)$$

анионной [4]

$$\lg 1/r_1 = 2,09 \sigma_I + 0,154 E_S + 0,110 \quad (3)$$

и координационно-анионной сополимеризации эпоксидов [7]

$$\lg 1/r_1 = -1,82 \sigma_I + 0,267 E_S - 0,145 \quad (4)$$

Следует подчеркнуть, что реакционную способность мономеров определяют в этом случае по отношению к одному и тому же активному центру, тогда как в гомополимеризации, где активным центром является конец растущей цепи, природа активного центра изменяется от мономера к мономеру, и заместитель оказывает, таким образом, двойкое влияние. Можно ожидать в связи с этим ослабления полярного влияния и усиления стерического эффекта при полимеризации. Действительно, сопоставление коэффициентов при σ_I и E_S в уравнениях (1) и (4) свидетельствует об ослаблении полярного влияния заместителя, поскольку оно частично компенсируется в мономере и активном центре, и резком усилении стericеского эффекта при гомополимеризации по сравнению с сополимеризацией. Полярное влияние заместителей при катионной сополимеризации и координационно-анионной гомополимеризации имеет одинаковую природу ($\rho < 0$), причем чувствительность координационных центров к нуклеофильности (основности) мономеров даже больше, чем у катионных. Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что важную роль в этих процессах играет предварительная электрофильная активация мономера активным центром в стадии координации.

Полученные закономерности хорошо согласуются с результатами исследования кинетики полимеризации ОП и ЭХГ в присутствии донорных растворителей и добавок [8]. Наблюдаемые при добавках доноров изменения скорости полимеризации являются следствием конкурентного комплексообразования мономера и донора с активными центрами, что определяет активность последних. Наличие комплексообразования катализатора с мономером и тетрагидрофураном непосредственно установлено и количественно охарактеризовано методом ЯМР [13]. Высокая основность эпоксидов, проявляющаяся в этих взаимодействиях, приводит к тому, что даже в присутствии щелочных катализаторов наблюдается существенная активация мономеров [14].

Мономеры предварительно кипятили с KOH, сушили в течение нескольких суток CaH_2 и перегоняли на эффективной ректификационной колонке. Нитрат глицидола перегоняли под вакуумом. $T_{\text{кип}} 44/2,5 \text{ torr}$. Хроматографический анализ (хроматограф фирмы «Пай», жидккая фаза — сквалан) показал полное отсутствие примесей; содержание воды $< 0,001\%$. Мономеры хранили на вакуумной установке в испарителях с CaH_2 . Катализатор получали по методике [15] в метиленхлориде, гидролиз проводили в ацетоне.

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически, измерения проводили катетометром KM-2, точность определения глубины превращения составляла $\pm 10^{-3}$. Начальные скорости полимеризации рассчитывали по уравнению

$$w_0 = \frac{d_M d_\Pi}{(d_\Pi - d_M) M V_0} \cdot \left(\frac{dV}{d\tau} \right)_{\tau \rightarrow 0},$$

где d_m и d_p — удельный вес мономера и полимера, V_0 — начальный объем системы, M — молекулярная масса мономера; $(dV/dt)_{t \rightarrow 0}$ определяли графически по начальному наклону касательной к кинетической кривой $V = f(t)$.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию:
2 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Aoki, I. Harita, I. Tanaka, H. Mandai, T. Otsu, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2585, 1968.
2. T. Kagiya, I. Sumida, T. Inoue, Polymer J., 1, 312, 1970.
3. B. A. Пономаренко, А. Н. Хомутов, С. И. Ильченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 454.
4. B. A. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, А. В. Игнатенко, Высокомолек. соед., A13, 1546, 1971.
5. M. Okada, J. Yamashita, J. Ishii, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sec., 68, 546, 1965.
6. H. M. Геллер, B. A. Кропачев, Высокомолек. соед., B16, 103, 1974.
7. B. A. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, А. В. Игнатенко, Н. Н. Хомутов, Высокомолек. соед., A13, 1551, 1971.
8. Н. В. Птицына, К. С. Казанский, И. В. Кумпаненко, Г. И. Банзырев, Высокомолек. соед., A14, 403, 1972.
9. К. С. Казанский, Диссертация, 1965.
10. B. A. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», 1967.
11. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1966.
12. В. И. Словецкий, А. А. Файнзильберг, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1488.
13. А. Н. Шупик, Н. В. Птицына, К. И. Замараев, К. С. Казанский, Докл. АН СССР, 201, 1158, 1971.
14. А. А. Соловьев, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., A16, 595, 1974.
15. К. С. Казанский, Г. И. Банзырев, С. Г. Энтелис, Докл. АН СССР, 155, 132, 1964.

УДК 541 (64 + 127) : 547 (514.71 + 256.2)

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОПЕНТЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРИМОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{WCl}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - (\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{AlCl}_3 - n$

B. A. Ходжемиров, B. A. Евдокимова, B. M. Чередниченко

Полимеризация циклоолефинов с раскрытием кольца привлекает в последнее время пристальное внимание исследователей, так как позволяет получать ряд новых синтетических материалов на основе *цис*- и *транс*-полиалкениленов. Несмотря на сравнительно большое количество работ в этой области, большинство из них носит описательный характер, а исследований, посвященных кинетике этого интересного процесса, практически нет.

В наших предыдущих сообщениях [1, 2] указано, что в случае полимеризации цикlopентена с раскрытием кольца под действием катализитической системы $\text{WCl}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - (\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{AlCl}_3 - n$ растворимые катализаторы образуются при мольном соотношении фенол/ $\text{WCl}_6 = 5 - 10$, причем в сравнимых условиях более активные системы дает применение $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$. В настоящей работе мы изучили некоторые кинетические закономерности полимеризации цикlopентена под действием растворимого катализатора $\text{WCl}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ при мольном соотношении фенол/ $\text{WCl}_6 = 5$.