

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 7

УДК 541 (84+128):546.27

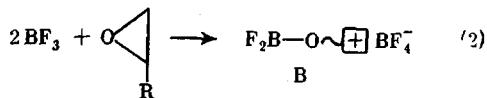
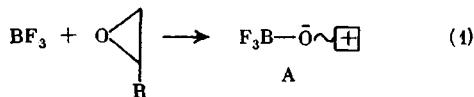
МЕХАНИЗМ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПРОСТЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ ТЕТРАГИДРОФУРАНАТОМ
ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

Гриневич Т. В., Шупик А. Н., Коровина Г. В.,
Энтелис С. Г.

Методом ЯМР ^{19}F исследован механизм инициирования полимеризации эпихлоргидрина и сополимеризации его с ТГФ на тетрагидрофуранате трехфтористого бора и триэтилоксоний тетрафторборате. Показано, что инициирование кислотой Льюиса приводит к образованию активного центра цвиттер-ионной природы.

Исследование процессов с участием трехфтористого бора и его эфиратов посвящено много работ, однако вопрос о природе активного центра в подобных системах до сих пор остается открытым.

Как известно, в литературе обсуждаются две возможные схемы инициирования полимеризации простых циклических эфиров BF_3 и другими кислотами Льюиса



Настоящая статья посвящена исследованию методом ЯМР ^{19}F полимеризации простых циклических эфиров, инициированной тетрагидрофуранатом трехфтористого бора ($\text{BF}_3\cdot\text{TGF}$) и триэтилоксонийтетрафторборатом (Et_3OBF_4). Сделана попытка на основании анализа спектров ЯМР решить вопрос о том, как идет инициирование на $\text{BF}_3\cdot\text{TGF}$: с образованием цвиттер-иона А или ионной пары В.

Объектом исследования служили реакции гомополимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) и его сополимеризации с ТГФ при широкой вариации концентраций реагентов и катализатора.

Реакцию проводили непосредственно в ампулах для снятия спектров ЯМР диаметром 5 мм в атмосфере аргона. Растворителем служил метиленхлорид (МХ), внутренним стандартом — гексафторбензол. Очистку реагентов проводили по методикам, описанным в работе [1]. Спектры ЯМР ^{19}F снимали на спектрометре SXP4-100 фирмы

(Brucker) с рабочей частотой 84,67 МГц. Концентрация мономеров варьировалась от 3 до 10^{-1} моль/л, инициатора — 10^{-1} — 10^{-2} моль/л. Реакцию и ЯМР-измерения проводили при 25°. Точность определения интегральной интенсивности сигналов была до 10%, а химических сдвигов — выше 30 гц.

В отсутствие гибели активных центров реакции (1) и (2) должны по-разному проявлять себя в спектрах ЯМР. Появление в спектре реакционной смеси одного нового сигнала, соответствующего продукту А, говорило бы в пользу цвиттер-ионного механизма. Наличие двух сигналов, отвечающих группе $\text{F}_2\text{B}-\text{O}-$ и иону BF_4^- — в пользу активных центров типа В. Выбирая условия проведения реакции, по возможности исключающие стадию гибели активных центров, мы остановились сначала на исследо-

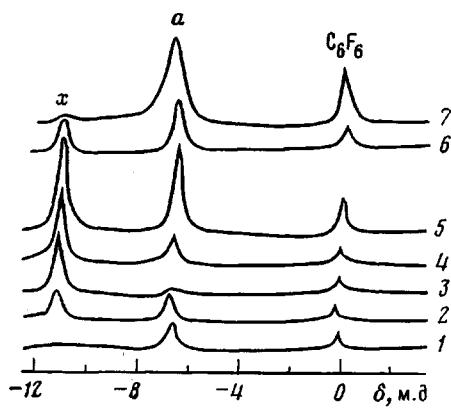


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЯМР ^{19}F реакционных смесей, полученных при сополимеризации ЭХГ с ТГФ на $\text{BF}_3\text{-TGF}$

Конверсия, %: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 29, 4 — 55, 5 — 64, 6 — 65, 7 — 77. Здесь и на рис. 2 и 3 $[\text{ЭХГ}]_0 = [\text{TGF}]_0 = 0,6$ моль/л; $[\text{BF}_3\text{-TGF}]_0 = 0,14$ моль/л

Рис. 2. Изменение относительной интенсивности I (отношение интегральных интенсивностей сигналов a и x к эталону) сигналов a (1) и x (2) в ходе реакции

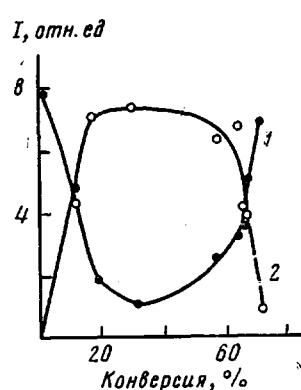


Рис. 2

вании сополимеризации ЭХГ с ТГФ при эквимольном соотношении обоих мономеров: $[\text{ЭХГ}]_0 = [\text{TGF}]_0 = 0,6$ моль/л. В этой системе, как ранее было показано нами [2], гибель активных центров практически отсутствует.

На рис. 1 даны ЯМР-спектры реакционной смеси при разной глубине конверсии. Как видно, с вводом в исходную систему $\text{BF}_3\text{-TGF} - \text{MX}$ (спектр 1) смеси сомономеров происходит уменьшение интенсивности сигнала $\text{BF}_3\text{-TGF}(a)$, сопровождающееся появлением одного нового пика x , который был отнесен нами к группе F_2BO — в активных центрах типа А. Никаких других сигналов во всем диапазоне (± 1100 м.д) в ходе реакции обнаружено не было. Следует отметить, что ситуация «быстрого обмена» $2\text{BF}_3 = \text{BF}_2^+ \text{BF}_4^-$, при котором появление единственного сигнала x может быть следствием усреднения двух или более сигналов, в нашем случае мало вероятна [3]. В пользу этого свидетельствует как неизменность положения сигналов a и x в ходе реакции, так и само наличие двух сигналов в системе. Действительно, обменный процесс должен включать в себя и $\text{BF}_3\text{-TGF}$, что в свою очередь привело бы к усреднению наблюдаемого спектра.

Существенно, что сумма интегральных интенсивностей сигналов a и x в пределах ошибки эксперимента в ходе реакции остается постоянной и близкой к исходной интенсивности введенного в реакцию BF_3 (рис. 2).

Этот факт говорит о наличии в системе только двух форм фторсодержащих компонентов и, следовательно, в пользу реакции (1) в отличие от реакции (2), где должны одновременно присутствовать три формы: $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$, $\text{F}_2\text{BO}-$, BF_4^- .

Падение концентрации активных центров (убыль пика x) в ходе процесса, видимо, связано с протеканием реакции передачи [2], которая в нашем случае представляет собой отрыв молекулы BF_3 от активных центров (реакция (3)) с дальнейшей регенерацией $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ или с образованием комплексов с другими присутствующими в системе донорами (растворикомплексов с другими присутствующими в системе донорами (раствори-

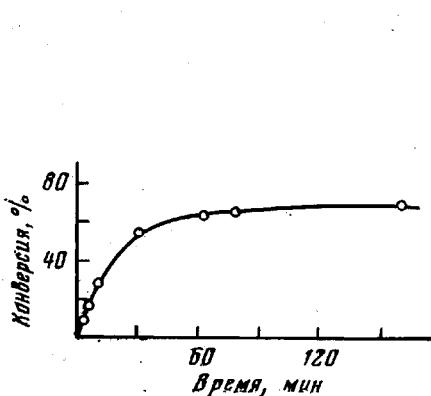


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика накопления полимера

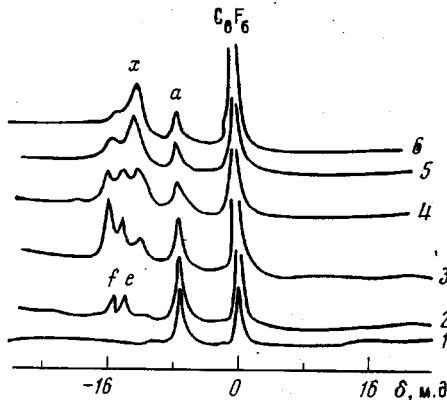
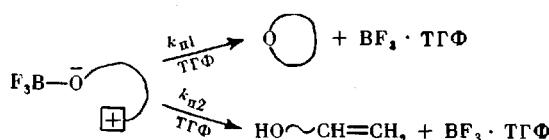


Рис. 4

Рис. 4. Спектры ЯМР ^{19}F реакционных смесей в ходе полимеризации ЭХГ на $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$. Время, мин: 1 – 0, 2 – 4, 3 – 7, 4 – 14, 5 – 24, 6 – 34 (94%)

тель, полимер, мономер и т. д.). Если таким донором является ТГФ, то передачу можно условно представить схемой (3)



Из сопоставления рис. 2 с кинетической кривой полимеризации (рис. 3) видно, что в условиях опыта ($[\text{ЭХГ}]_0 = [\text{ТГФ}]_0 = 0,6 \text{ моль/л}$), когда реакция не доходит до 100%-ного превращения, убыль концентрации активных центров продолжается после практически полной остановки полимеризации. Это, видимо, связано с тем, что при предельной конверсии (~77%) в системе остается еще достаточное количество ТГФ, способного к участию в реакции передачи цепи с образованием $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ [4]. Наличие в системе единственного сигнала комплекса BF_3 с донором свидетельствует об отсутствии передачи на полимер. Последнее находит подтверждение в другой серии опытов при более высокой концентрации мономеров ($[\text{ЭХГ}]_0 = [\text{ТГФ}]_0 = 3 \text{ моль/л}$), когда после завершения процесса не происходит изменения интенсивности пика x , свидетельствующего о прекращении реакции передачи. В указанных условиях сополимеризация идет до 100%-ного превращения по обоим мономерам, т. е. при ее завершении отсутствует ТГФ, способствующий передачи цепи. Следует учесть, что одной из причин, приводящей к прекращению реакции переда-

чи, может также служить увеличение стабильности активного центра за счет сольватации его молекулой полимера.

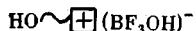
Более сложный спектр ЯМР наблюдается в условиях, когда $[\text{ЭХГ}] \gg [\text{ТГФ}]$. На рис. 4 приведена серия спектров ЯМР реакционных смесей в разные моменты времени при $[\text{ЭХГ}]_0 = 0,1 \text{ моль/л}$ и $[\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}]_0 = 0,01 \text{ моль/л}$. Как видно из рисунка, в данном случае, в отличие от предыдущего, появлению сигнала x из a сопутствует более быстрое образование сигналов e и f .

Как было показано нами в дополнительно проведенном эксперименте (рис. 5), в соответствии с работой Диля [5] эти сигналы относятся к гидратированным формам инициатора.

Отсюда следует, что и в этом случае появление сигнала x не сопровождается появлением сигнала, относящегося к группе $\text{F}_2\text{BO}-$.

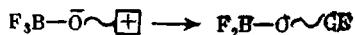
Уменьшение интенсивности сигналов e и f в ходе реакции, видимо, связано с расходом воды, идущей на образование концевых гидроксильных групп в полимере [6].

Интересно, что при добавлении ЭХГ в систему, содержащую лишь гидратированные формы инициатора (рис. 5), полимеризация, видимо, идет на новых типах активных центров,



которые характеризуются появлением сигналов p и q (сигналы a и x при этом отсутствуют), не наблюдавшихся в условиях, когда BF_3 гидратирован лишь частично за счет воды, имеющейся в системе. Отсутствие сигналов p и q в случае частичной гидратации BF_3 , может быть связано с тем, что они менее охотно, чем $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ взаимодействуют с мономером.

В условиях еще большего избытка ЭХГ ($[\text{ЭХГ}] : [\text{ТГФ}] = 10^2 - 10^3$) в спектрах ЯМР реакционной смеси помимо сигнала x появляются новые пики b , c и d (рис. 6, А), отнесенные нами к продуктам гибели цвиттерионного активного центра, например по реакции (4)



Специальными опытами было показано, что после обработки реакционной смеси водой (процедура отмыки катализатора) в ЯМР-спектрах полимера пики a , x и b исчезают (рис. 6, Б). Это позволило нам отнести пик b к группе $\text{F}_2\text{BO}-$ цепи. Оставшиеся сигналы c и d принадлежат, очевидно, группе $-\text{CF}$, находящейся в системе в двух негидролизующихся формах: $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{F}$ и $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{F}$.

Отнесение всех наблюдавшихся в реакционной смеси сигналов представлено в таблице.

Из сопоставления интегральных интенсивностей сигналов b и $c+d$ видно, что значение интегральной интенсивности сигнала b не равно удвоенной интенсивности сигналов $c+d$, а значительно ниже ожидаемого из уравнения (4). Более того, при длительном хранении реакционной смеси наблюдается полное исчезновение пика b (рис. 6, А; спектр 3). Это, видимо, связано с реакцией образования эфира ортоборной кислоты, постулированной Меервейном [7]

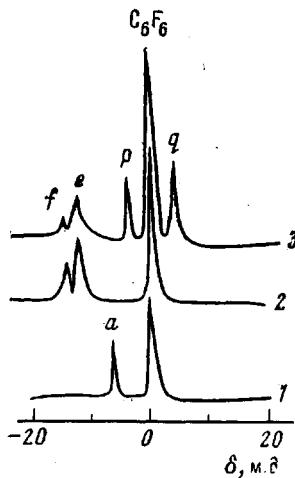
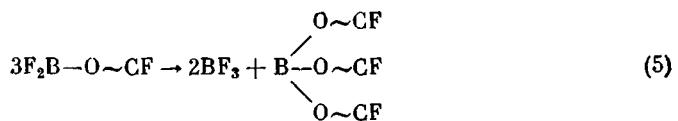


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{19}F реакционных смесей:

1 — $\text{BF}_3\text{ТГФ}$ в МХ, $[\text{BF}_3]_0 = 0,13 \text{ моль/л}$; 2 — в раствор 1 добавлена вода, $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 1,3 \text{ моль/л}$; 3 — в раствор 2 добавлен ЭХГ, $[\text{ЭХГ}]_0 = 1,3 \text{ моль/л}$



Обращает на себя внимание (рис. 6, A) факт отсутствия реакции полимеризации в системе, где имеются как активные центры (наличие пика *x*), так и достаточное количество неизрасходованного мономера (конверсия 60%). Это обстоятельство, видимо, связано с сольватацией

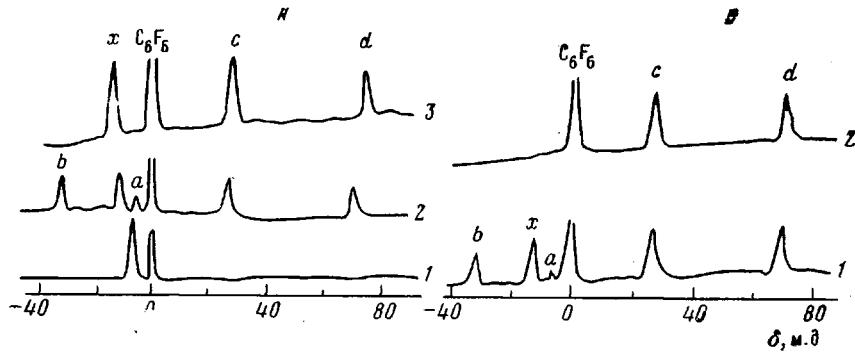


Рис. 6

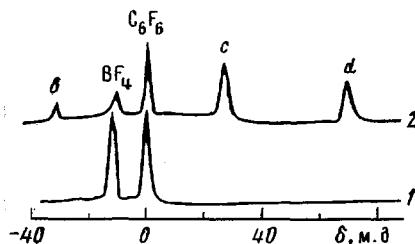


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{19}F реакционных смесей в ходе полимеризации ЭХГ на $\text{BF}_3\text{-ТГФ}$: А: время, час: 1 — 0, 2 — 0,7, 3 — 72 (60%); Б: 1 — реакционная смесь (90 мин); 2 — отмытый от катализатора полимер (90 мин). $[\text{ЭХГ}]_0 = 1$, $[\text{BF}_3\text{-ТГФ}]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 7. Спектры ЯМР ^{19}F реакционных смесей при полимеризации ЭХГ на Et_3OBF_4 : 1 — катализатор, 2 — реакционная смесь; $[\text{ЭХГ}]_0 = 6,4$, $[\text{Et}_3\text{OBF}_4]_0 = 10^{-2}$ моль/л

Рис. 7

растущего макрокатиона образовавшимся полимером, приводящей к стабилизации реакционного центра. Аналогичное явление в случае анионной полимеризации гетероциклов, получившее название автосольватации, приводит к ускорению реакции [8].

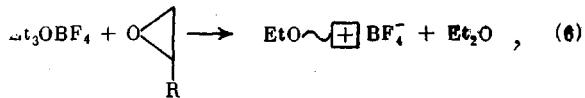
Отнесение сигналов реакционной смеси при полимеризации простых циклических эфиров на $\text{BF}_3\text{-ТГФ}$

Группа	Сигнал	Хим. сдвиг, м.δ	Группа	Сигнал	Хим. сдвиг, м.δ
$\text{BF}_3\text{-ТГФ}$	a	-6,6	BF_3OH^-	p	+3,5
F_3BO^-	x	-11,3		q	-3,5
F_2BO^-	b	-31,9	$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$	e	-13,4
$-\text{CF}$	c	+26,0		f	-15,3
	d	+69,7	BF_4^-	-	-10,1

Гуталс с сотр. [9, 10] при исследовании катионной полимеризации серосодержащих циклов также рассматривает сольватацию полимером растущего макрокатиона как фактор ограничения роста цепи.

Резюмируя представленные выше данные по полимеризации простых циклических эфиров на BF_3 , можно сказать, что инициирование приводит к образованию активных центров цвиттер-ионной природы.

Инициирование оксониевой солью. На рис. 7 представлены спектры ЯМР реакционных смесей, полученные при полимеризации ЭХГ, инициированной Et_3OBF_4 . Напомним, что в этом случае инициирование протекает медленно с $k_i = 10^{-5} \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ [11, 12] по схеме



т. е. в спектрах ЯМР следовало бы ожидать появления единственного сигнала, соответствующего иону BF_4^- . Наличие большого числа сигналов, видимо, связано с процессом превращения исходного активного центра по реакции (7) с образованием соответствующей кислоты Льюиса



Образовавшийся BF_3 будет инициировать реакцию полимеризации по ранее рассмотренному цвиттер-ионному механизму. Следствием этого является сходство фторсодержащих продуктов, образующихся при двух способах инициирования, и отсюда сходство спектров ЯМР реакционных смесей в обоих случаях.

В условиях эксперимента, когда концентрация мономера (эпоксида) значительно превышает концентрацию катализатора, скорость взаимодействия продукта А (реакция (1)) с эпоксидом много больше скорости взаимодействия его со второй молекулой эфирата BF_3 , вследствие чего оксониевая соль в условиях полимеризации не образуется.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
15 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Гриневич, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A21, 1160, 1979.
2. S. Entelis, G. V. Korovina, Makromolek. Chem., 175, 1253, 1974.
3. J. S. Hartman, G. J. Schrobilgen, Inorgan. Chem., 13, 875, 1974.
4. А. И. Кудаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A12, 995, 1970.
5. P. Diehl, Helv. phys. acta, 31, 685, 1958.
6. Г. В. Коровина, Д. Я. Россина, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A16, 1274, 1974.
7. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, J. prakt. Chem., 154, 83, 1939.
8. К. С. Казанский, Н. В. Птицына, В. К. Казакевич, С. А. Дубровский, П. А. Берлин, С. Г. Энтелис, Докл. АН СССР, 234, 858, 1977.
9. E. I. Goethals, Makromolek. Chem., 175, 1309, 1974.
10. D. V. Ooteghem, E. I. Goethals, Makromolek. Chem., 177, 3389, 1976.
11. Т. В. Гриневич, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Р. Н. Поцекина, Высокомолек. соед., A21, 1160, 1979.
12. P. E. Black, D. J. Worsfold, J. Macromolec. Sci., A9, 1523, 1975.

MECHANISM OF INITIATION OF CYCLIC ETHERS POLYMERIZATION BY BORON TRIFLUORIDE TETRAHYDROFURANATE

Grinevich T. V., Shupik A. N., Korovina G. V., Entelis S. G.

Summary

The mechanism of the initiation of polymerization of epichlorohydrin and its copolymerization with THF on the boron trifluoride tetrahydrofuranate and triethyloxonium tetrafluoroborate has been studied by ^{19}F NMR method. It was shown that the initiation by Lewis acid resulted in the formation of the active center of zwitterionic nature.