

УДК 541.64:542.952:546.27

ОБРАТИМОСТЬ РЕАКЦИИ ОГРАНИЧЕНИЯ РОСТА ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ BF_3^1

© 1997 Г. Т. В. Гриневич, Г. В. Коровина, А. А. Соловьевич

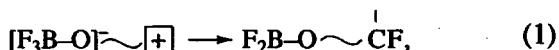
Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 09.07.96 г.

Принята в печать 16.10.96 г.

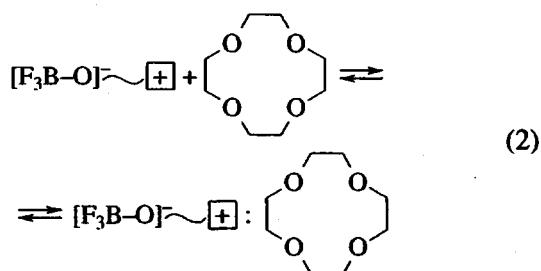
Изучена реакция дезактивации активных центров продуктами реакции при полимеризации эпихлоргидрина под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$. Показано, что процесс ограничения роста цепи, связанный с присутствием в системе циклического тетрамера эпихлоргидрина, является обратимым.

Ранее [1] при исследовании природы активного центра (АЦ) в процессах катионной полимеризации простых циклических эфиров под действием BF_3 было обнаружено, что для гомополимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) характерны два пути гибели АЦ: первый – за счет передачи атома фтора от противоиона.



второй путь – не затрагивающий природу анионного конца цвиттер-иона. Специальными опытами было показано [2], что второй путь дезактивации АЦ обусловлен наличием в системе циклического тетрамера ЭХГ. Последний является одним из основных продуктов полимеризации, содержание которого может превышать 50 мас. % [3, 4].

Представленные в работе [2] данные указывают на то, что дезактивация АЦ происходит по реакции (2) за счет нуклеофильной сольватации циклическим тетрамером ЭХГ катионного конца расщепившей молекулы



Проведенное в настоящей работе исследование² показало, что дезактивация по второму пути обратима: при повышении температуры реакции

онной смеси после остановки процесса реакция возобновляется.

Из приведенных в таблице данных следует, что при 0°C максимальная конверсия мономера (54.5 мас. %) достигается за 2 ч и далее практически не меняется в течение 24 ч (55.5 мас. %). При повышении температуры после прекращения реакции (т.е. через 2 ч) конверсия мономера начинает увеличиваться и может быть доведена практически до 100%. Анализ продуктов полимеризации по ходу реакции с помощью ГПХ показывает, что возобновление процесса почти не влияет на молекулярно-массовый состав полимера.

С другой стороны, высокая температура в начале реакции не приводит к росту конверсии мономера (рисунок), хотя начальная скорость

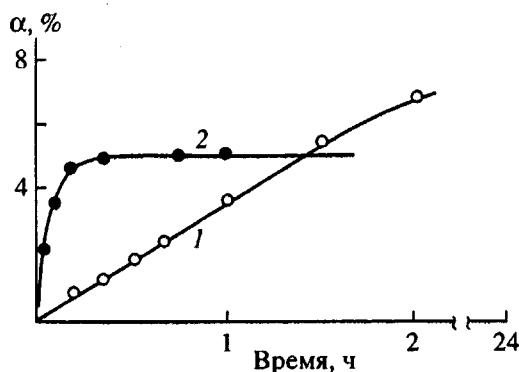
Влияние температуры на выход полимера α и состав продуктов при полимеризации ЭХГ под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ ($[\text{ЭХГ}] = 6$, $[\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л, растворитель CH_2Cl_2)

Время, ч	Температура, °C	α , %	Содержание циклического тетрамера, %	Содержание циклических пента- и гексамеров, %
1	0	32.1	26.8	18.2
2	0	54.5	28.8	21.0
3	5*	67.3	30.3	19.6
4	10	78.6	30.9	18.5
5	20	86.0	29.7	20.5
6	30	94.0	30.1	18.9
24	0	55.5	29.1	20.5

¹ Работа частично выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 93-3222).

² Экспериментальная часть описана в работе [3].

* При данной температуре реакционная смесь выдерживалась в течение 1 ч.



Кинетические кривые полимеризации ЭХГ под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ в зависимости от начальной температуры. 1 – 0°C, 2 – 20°C; [ЭХГ] = 2, $[\text{BF}_3 \cdot \text{THF}] = 10^{-3}$ моль/л; растворитель CH_2Cl_2 .

полимеризации увеличивается. Более того, повышение температуры реакции после достижения максимальной конверсии в этом случае не ведет к

возобновлению процесса. Очевидно, что рост начальной температуры способствует ускорению необратимой гибели АЦ по ходу полимеризации по реакции (1).

Таким образом, проведенное исследование показало, что процесс ограничения роста цепи в полимеризации ЭХГ под действием BF_3 , связанный с присутствием в системе его циклического тетрамера, является обратимым. При повышении температуры реакция возобновляется и увеличивается конечный выход полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grinevich T.V., Shupik A.N., Korovina G.V., Entelis S.G. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 3. P. 1107.
2. Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1080.
3. Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1244.
4. Ito K., Usami N., Jamashita J. // Polym. J. 1979. V. 11. № 2. P. 171.

Reversibility of Chain Termination in the Polymerization of Epichlorohydrin Initiated by BF_3

T. V. Grinevich, G. V. Korovina, and A. A. Solov'yanov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—The deactivation of active centers by reaction products was studied in the polymerization of epichlorohydrin initiated by $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$. It was shown that the chain termination associated with the presence of the cyclic tetramer of epichlorohydrin is reversible.