

А. Г. ГРУЗНОВ, Л. М. РОМАНОВ

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЦЕТАЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕДАЧИ ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

(Представлено академиком Б. А. Долгополовом 23 VII 1971)

Вопрос о реакционной способности ацетальных связей в зависимости от строения полиацеталей до сих пор остается неясным. Нами отмечалось (1), что константа скорости передачи цепи на диметилвые эфиры полиоксиметиленгликолей (ДЭПОМГ) при полимеризации формальдегида практически не зависит от числа оксиметиленовых звеньев в олигомере

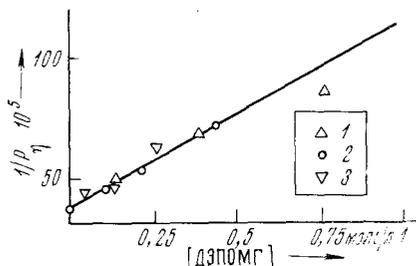


Рис. 1. Зависимость $1/\rho_{01}$ от концентрации $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_j\text{CH}_3$. $1-j=1$; $2-j=3$; $3-j=6$. $[\text{SnCl}_4]=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $t^\circ=30^\circ\text{C}$

(рис. 1). Другими авторами (2) это явление было отмечено при полимеризации триоксана и объяснено тем, что лимитирующей стадией реакции передачи цепи является распад оксониевого иона (2). Однако такое поведение системы может явиться следствием различной реакционной способности атомов кислорода ацетальной связи, в зависимости от строения молекул.

Для выяснения этого вопроса была исследована полимеризация формальдегида в присутствии эфиров полиоксиметиленгликолей с различными концевыми группами, общей формулы:



где R и R' — органические радикалы. Методика эксперимента была описана в (1).

Оказалось, что при замене в ДЭПОМГ одной метоксильной группы на ксиленильную (метилксиленилформаль МКФ) константа скорости реак-

Таблица 1

Олигомер	j	K _{равн}	K _(CH₂O)	K _(CH₂O)	K _(OC—O—CC)	K _n · 10 ³ , л/мол · сек
ДЭПОМГ	1	4,4	2,05	—	—	1,32 ± 0,012
ДЭПОМГ	2	4,86	2,05	0,76	—	1,28 ± 0,31
ДЭПОМГ	3	5,70	2,05	0,84	—	1,40 ± 0,08
ДЭПОМГ	4	7,08	2,05	0,98	—	—
ДЭПОМ	5	7,47	2,05	0,84	—	1,46 ± 0,14
ДЭПОМ	6	—	—	—	—	—
ДЭПОМГ	7	8,9	2,05	0,80	—	—
Триоксан (Тр)		2,58	—	0,85	—	—
БКМГ		0,59	—	0,59	—	0
МКФ		1,8	—	—	—	0,8 ± 0,2
ОДО*	1	10,1	2,05	—	3,00	6,0 ± 0,5
ОДО	2	15,9	2,05	—	2,96	9,8 ± 1,2
ОДО	3	20,3	2,05	—	2,78	15 ± 3

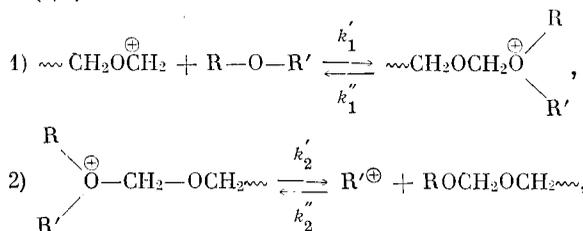
* Олигомеры диоксолана $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4)_j-\text{CH}_2\text{OCH}_3$

ции передачи цепи уменьшается почти в два раза (табл. 1); при замещении второй метоксильной группы (бисоксиметиленовый эфир диоксиметиленгликоля (БКОМГ)) реакция передачи цепи не имеет места даже при концентрации олигомера 10%.

Олигомеры диоксолана (ОДО) с концевыми метоксильными группами являются активными передатчиками цепи и константа скорости соответствующей реакции увеличивается с увеличением числа атомов кислорода в цепи олигомера (табл. 1).

Таким образом, изолированная ацетальная связь (бесконечная полиоксиметиленовая цепь) сравнительно устойчива к действию электрофильного реагента (активный центр растущей полиоксиметиленовой цепи) и активируется электронодонорными заместителями (CH_3 — или $-\text{CH}_2-$ — $-\text{CH}_2$).

Расщепление ДЭПОМГ под действием катионных инициаторов, с формальной точки зрения, протекает в две стадии. На первой стадии происходит образование оксониевого иона. Далее следует распад образовавшегося иона (², ³).



если R' — имеет оксиметиленовую структуру, то в первом приближении можно записать $k_1'' = k_2'$ и $k_1' = k_2''$. При взаимодействии активного центра с ДЭПОМГ атака может происходить либо на кислород у метоксильной группы, либо на любой другой атом кислорода. Во втором случае как бы ни происходило расщепление оксониевого иона, R' имеет оксиметиленовую структуру. Для первого случая отщепление метил-катиона энергетически не выгодно (константа скорости кислотного расщепления простых эфиров много ниже, чем ацеталей (³)) и, следовательно, R' имеет также ацетальную структуру. На основании изложенного достаточно рассмотреть кислотно-основное равновесие (1).

Для решения вопроса о реакционной способности ацетальной цепи можно воспользоваться исследованием равновесия донор водорода — олигомер, путем сопоставления констант реакции передачи цепи для разных олигомеров с их основностью. Об основности данной системы можно судить по константе равновесия образования водородной связи, которую можно определить методом п.-к. спектроскопии.

Расчет констант равновесия основан на предположении, что коэффициент экстинкции групп ОН несвязанных молекул фенола не меняется при добавлении исследуемого вещества. Концентрацию растворов фенола в CCl_4 выбирали достаточно малой, чтобы исключить эффекты самоассоциации. В то же время концентрация фенола подбиралась близкой по значению к концентрации активных центров при полимеризации. Из данных табл. 1 видно, что олигомеры полиоксиметиленов (ПОМ) обладают различной реакционной способностью. Атака на каждый атом кислорода в ДЭПОМГ осуществляется пропорционально его вкладу в $K_{\text{равн}}$. В связи с тем, что для ДЭПОМГ с $j=1$ оба фрагмента CH_3-O равнозначны $K_{(\text{CH}_3\text{O})} = K_{\text{равн}}/2$. Отсюда вклад в константу равновесия оксиметиленовой группы (CH_2O) для ДЭПОМГ с $j > 1$ будет:

$$K_{(\text{CH}_2\text{O})} = (K_{\text{равн}} - 2K_{(\text{CH}_3\text{O})}) / (j - 1).$$

Значения этих величин также приведены в табл. 1. Аналогично были обработаны результаты, полученные при использовании других олигомеров

полиацетальной структуры. Следует отметить, что эти данные определены для модельной системы с водородной связью, а не для равновесия с участием активного центра растущей макромолекулы. Поэтому перенос численных значений, полученных для одной системы, в другую не является строгим. Тем не менее тенденция изменения реакционной способности исследованных веществ как в реакции передачи цепи, так и в реакции образования водородной связи с фенолом (табл. 1) сохраняется.

Из приведенных результатов видно, что реакционная способность атомов кислорода конечных групп и остальной полиоксиметиленовой цепи различна, и это различие оказывается столь существенным, что реакция передачи цепи на ДЭПОМГ идет практически только по концевым группам. Уменьшение электроотрицательности атомов кислорода концевых групп путем замещения метилов на ксиленилы приводит к прекращению реакции передачи цепи. Напротив, в олигомерах диоксолана ацетальный кислород цепи оказывается более активным, чем в конечной группе. Поэтому диоксолан и его полимеры так легко перераспределяются по цепям полиоксиметиленов при полимеризации формальдегида и триоксана с образованием сополимеров последних.

Из полученных результатов также можно сделать вывод, что перераспределение ДЭПОМГ с $j > 1$ под влиянием льюисовых кислот является в первую очередь следствием полимеризационно-деполимеризационного равновесия, так же как и образование циклических олигомеров при полимеризации формальдегида и триоксана. Для последнего случая наличие воды в системе должно облегчить этот процесс, так как при этом происходит образование вторичного оксониевого иона и затем отщепление протона.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступило
13 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Грузнов, Л. М. Пущаева, Л. М. Романов, *Высокомолек. соед.*, **A10**, 2495 (1968). ² Н. И. Васильев, В. И. Иржак и др., *ДАН*, **176**, 831 (1967).
³ J. Lobering, V. Rank, *Chem. Ber.*, **70**, 233 (1937).