

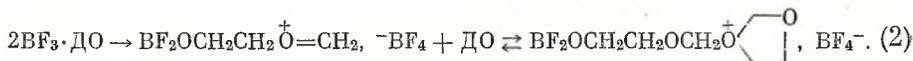
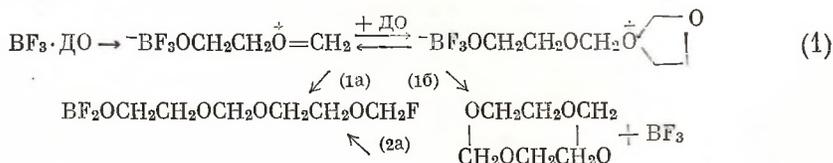
541.64:542.952/954:547.728.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. С. МОРОЗОВА, Б. Л. РЫТОВ, М. А. МАРКЕВИЧ, Л. А. ХАРИТОНОВА,
Г. В. РАКОВА, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

**ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИОКСОЛАНА
КОМПЛЕКСАМИ ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА**

При полимеризации диоксолана (ДО) как под действием комплексов трехфтористого бора, так и под действием триэтилоксоний тетрафторбората (¹, ²) кинетические кривые имеют S-образный характер. Природа индукционного периода в обоих случаях одна и та же, поскольку этильная оксониевая соль ДО с противоионом BF₄⁻ практически полностью превращается в молекулярные формы BF₃ и EtOCH₂CH₂OCH₂F (³), т. е. фактически полимеризация, и в случае оксониевой соли инициируют комплексы BF₃ с донорами системы. Скорость инициирования при полимеризации под действием кислот Льюиса определяется концентрацией комплексов мономер — катализатор и скоростью их превращения в активные центры. При полимеризации ДО под действием комплексов BF₃ инициирование является медленным по второй причине, причем реакция инициирования не связана с образованием диоксолаениевого иона за счет гидридного переноса (⁴). Возможны следующие реакции превращения комплекса ДО·BF₃ в активные центры:



Вопрос о природе активных центров при полимеризации ДО до сих пор остается дискуссионным (⁶). В спектрах я.м.р. реакционных систем при полимеризации ДО не обнаружены ни сигналы, отвечающие иону $\overset{+}{\text{O}}=\text{CH}_2$, в области 9δ (⁷), ни сигналы в области 4δ, которые можно было бы считать сигналами протонов групп —CH₂CH₂— третичных оксониевых ионов, аналогичных третичным оксониевым ионам при полимеризации тетрагидрофурана, сигналы которых наблюдали в спектрах реакционных систем (⁸).

Следует заметить, однако, что, согласно данным работ (³, ⁵), независимо от строения активных центров они должны легко превращаться в молекулярные формы (реакции (1а, б), (2а)).

Целью настоящей работы является выяснение механизма инициирования и природы активных центров при полимеризации ДО под действием комплексов BF₃.

В этой связи мы исследовали спектры я.м.р. (спектрометр «Varian NA-100», рабочая частота 100 Мгц) реакционной системы ДО—ДО·BF₃ в растворе хлористого метилена при концентрациях ДО, близких к равновесным, и концентрациях ДО·BF₃ порядка 10⁻¹ мол/л. Синтез ДО·BF₃ был проведен так же, как в работе (⁴). Выбор таких условий определен возможностями метода исследования. В спектре я.м.р. обычной полимериза-

ционной системы, когда в равновесии находятся мономер и полимер высокого молекулярного веса, сигналы протонов $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ групп мономера и полимера отстоят друг от друга на $0,1-0,15\delta$ и интенсивность этих линий настолько велика, что наблюдение в этих частях спектра других сигналов практически невозможно. При проведении же полимеризации в указанных условиях образуются низкомолекулярные продукты, так что интенсивности сигналов протонов звеньев, находящихся в середине и

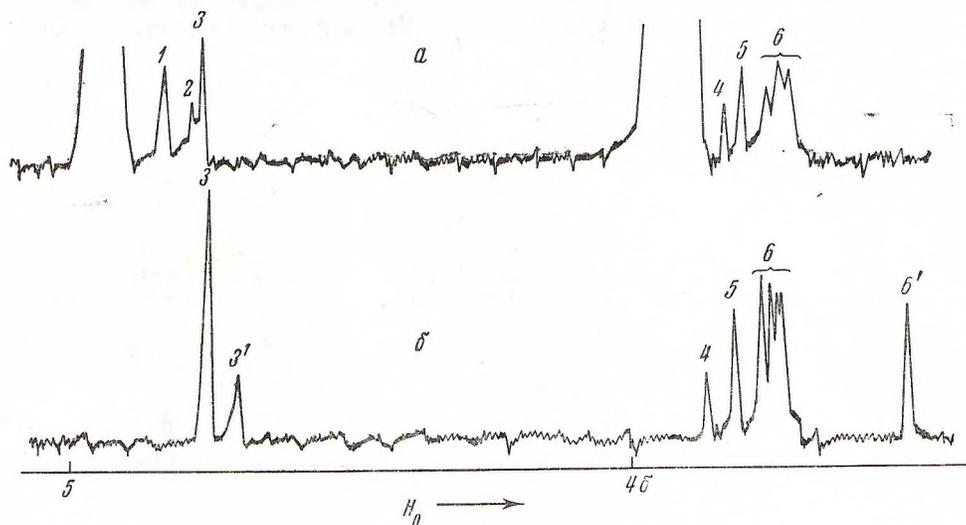


Рис. 1. Спектры я.м.р. (100 Мгц), растворитель хлористый метилен, 30° : *a* — спектр «живой» системы, $[\text{ДО}] = 1,4$ мол/л, $[\text{BF}_3 \cdot \text{ДО}] = 0,1$ мол/л; *b* — спектр олигомера, выделенного при полимеризации ДО под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в растворе хлористого метилена при 20° : $[\text{ДО}] = 1,6$ мол/л, $[\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}] = 0,3$ мол/л

на концах олигомерной цепи, соизмеримы, что дает возможность идентифицировать концевые группы.

Типичный спектр я.м.р. такой «живой» олигомерной системы приведен на рис. 1*a*. В области $3,87\delta$ и $4,87\delta$ поглощают протоны групп $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-$ мономерного ДО. Отношение суммарных интенсивностей сигналов в области $3,84-3,72\delta$ (пики 4, 5, 6) и $4,80-4,74\delta$ (пики 1, 2, 3) равно 1,85, что в пределах ошибки интегрирования слабых сигналов соответствует группам $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-$ олигомера. Поскольку, во-первых, в спектре не обнаружены сигналы ни в области 9δ , ни в области 4δ и, во-вторых, относительная интенсивность пиков 1 и 4+5 возрастает при увеличении концентрации катализатора и при этом отношение интенсивностей пиков 1 и 4+5 близко к 1 : 2, мы полагаем, что пики 1 и 4+5 соответствуют сигналам протонов концевых групп $-\text{OCH}_2\text{F}$ и $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OBF}_2$, которые образуются при переходе активных центров в молекулярные формы (реакции (1*a*, б) и (2*a*)). Реакции (1*a*, б) и (2*a*) могут быть и обратимыми, однако, судя по данным электропроводности роль обратных реакций ничтожна в условиях полимеризации.

Проверкой правильности такой интерпретации сигналов явилось определение предельной концентрации ДО $[M]_{\text{пред}}$ по данным спектров. Как известно (⁹), предельная и равновесная концентрации мономера $[M]_{\text{равн}}$ и степень полимеризации (\bar{P}_n) связаны следующим уравнением: $[M]_{\text{равн}} = [M]_{\text{пред}}(1 - 1/\bar{P}_n)$. По соотношению интенсивностей сигналов мономера и полимера была определена $[M]_{\text{равн}}$; степень полимеризации олигомера была определена по соотношению площадей сигналов 1+2+3 к 1 ($-\text{CH}_2-$ группа) и 4+5+6 к 4+5 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ группа). Мы нашли, что при 30° $[M]_{\text{пред}} = 2,43$ мол/л, что согласуется с данными работы [¹⁰].

Подтверждением выводов, сделанных выше, явилось изучение другой олигомерной системы $\text{DO} \cdot \text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (рис. 1б, 2).

В этом случае анализ спектров «живой» реакционной системы невозможен, так как BF_3 равномерно распределен между Et_2O и DO в соответствии с их основностями и концентрациями (⁴) и вследствие этого, во-первых, концентрация активных центров в такой системе значительно ниже, чем в предыдущем случае, и, во-вторых, квартет группы $-\text{CH}_2-$ эфира находится в той же области спектра, что и сигналы $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ групп мономера и полимера (рис. 2, спектрометр JEOL-3H-60, рабочая частота 60 Мгц).

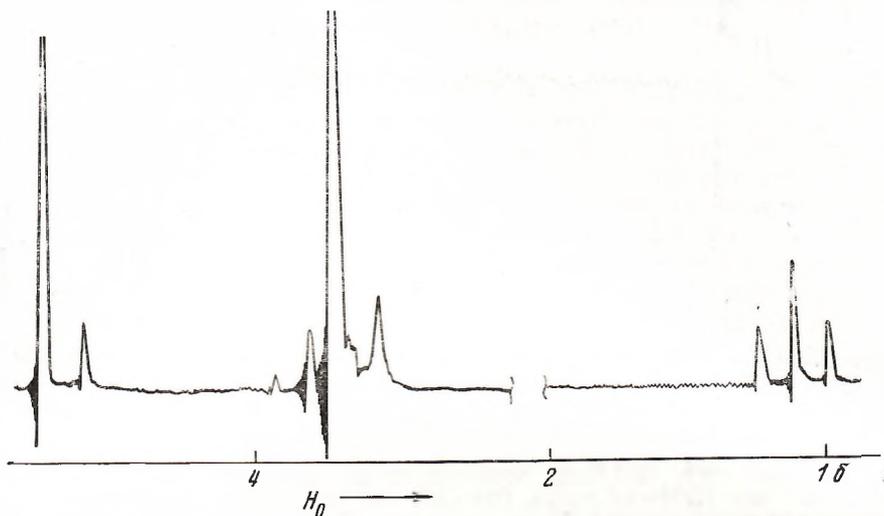


Рис. 2. Спектр я.м.р. (60 Мгц) «живой» системы $\text{DO} \cdot \text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, растворитель хлористый метилен, 20° : $[\text{DO}] = 1,6$ мол/л, $[\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}] = 0,3$ мол/л

Поэтому мы обрывали полимеризацию метилатом натрия и исследовали спектры я.м.р. выделенных олигомеров. Летучие продукты отгоняли в вакууме и из остатка экстрагировали олигомеры хлористым метиленом. Типичный спектр я.м.р. олигомера в растворе хлористого метилена приведен на рис. 1б (спектрометр «Varian HA-100», рабочая частота 100 Мгц).

Сравнение рис. 1а и рис. 1б показывает, что пик 1 исчез, появились пики 3' и 6', пики 4+5 сохранились. Поглощение пиков 3' и 6' и отношение их интенсивностей (2 : 3) позволяют считать их сигналами протонов групп $-\text{OCH}_2\text{O}$ и $-\text{OCH}_3$ в концевых звеньях $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$, которые образуются из групп $-\text{OCH}_2\text{F}$ при обрыве полимеризации. Отношение интенсивностей пиков 4+5 и пика 6', равное 1,3, соответствует рассчитанному, в предположении, что эти пики являются сигналами протонов концевых групп $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OBF}_2$ и $-\text{OCH}_3$. С увеличением времени реакции (до момента обрыва) возрастает относительная интенсивность пика 6. Величина $[M]_{\text{равн}}$ при 20° , рассчитанная по данным спектров аналогично случаю «живых» олигомеров, составила 1,8 мол/л, что согласуется с данными работы (¹⁰).

Спектр я.м.р. на ядрах F^{19} раствора $\text{DO} \cdot \text{BF}_3$ в CH_2Cl_2 содержит узкий одиночный сигнал при 151,4 м.д. (CFCl_3 — внешний стандарт, спектрометр «Varian-NA-60», рабочая частота 56,4 Мгц). Известно (¹¹), что сигналы групп BF_2OR поглощают в области 153,2—148,9 м.д. Спектр «живой» олигомерной системы содержит один сигнал при 151,1 м.д., что может быть связано как с наличием быстрого обмена F, так и с наложением сигналов комплекса и концевых групп. Сигнал от группы $-\text{OCH}_2\text{F}$ обнаружить не удалось из-за низкой чувствительности метода.

Таким образом, на основании анализа спектров я.м.р. «живой» реакционной системы и олигомеров, выделенных при обрыве полимеризации, нами установлено наличие концевых групп, которые идентифицированы как $\text{BF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ и $-\text{OCH}_2\text{F}$. Это означает, что в результате инициирования катализатор входит в полимерную цепь. Концентрация активных центров мала, поскольку они быстро превращаются в молекулярные формы по реакциям типа (1а, б) и (2а). Однако этих результатов недостаточно для выбора между моно- (реакция (1)) и бимолекулярным (реакция (2)) механизмами инициирования. Этот вопрос рассмотрен в работе (12).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Кузнецов, В. И. Пржак, Б. А. Розенберг, ДАН, т. 192, 1281 (1970). ² F. R. Jones, P. H. Plesch, Chem. Commun., № 21, 1230 (1969). ³ И. С. Морозова, В. В. Иванов и др., ДАН, т. 215, № 3 (1974). ⁴ И. С. Морозова, Л. А. Харитонова и др., ДАН, т. 212, № 1 (1973). ⁵ В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова и др., Высокомолек. соед., т. Б14, 743 (1972). ⁶ P. H. Plesch, Brit. Polym. J., v. 5, 1 (1973). ⁷ G. A. Olah, J. M. Bollinger, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 2993 (1967). ⁸ G. Prucktauer, T. K. Wu, Macromolecules, v. 6, 33 (1973). ⁹ А. Гобольский, Свойства и структура полимеров, М., 1964. ¹⁰ Р. Д. Сабирова, Диссертация, М., 1973. ¹¹ W. Gerrard, E. F. Mooney et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 29, 943 (1967). ¹² Л. А. Харитонова, И. С. Морозова и др., IV симпозиум, Полимеры 73, Варна, 1973, т. 1, стр. 204.