

З. Н. НЫСЕНКО, Е. Л. БЕРМАН, Е. Б. ЛЮДВИГ,
В. А. ПОНОМАРЕНКО

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИОКСОЛАНА ПОД ВЛИЯНИЕМ $(C_2H_5)_3OSbCl_6$ И $SbCl_5$

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 31 III 1975)

При исследовании полимеризации 1,3-диоксолана (ДОК) в последние годы был обнаружен ряд фактов, свидетельствующих о том, что в случае инициаторов, образующих противоионы $\bar{Sb}Cl_6$ и $\bar{BF}_4$, концентрация активных центров на 2—3 порядка меньше концентрации инициатора. К этим фактам относятся: 1) значительно более низкие скорости полимеризации с этими противоионами по сравнению со $\bar{Sb}F_6$ и $\bar{PF}_6$ (^{1, 2}); 2) ускорение процесса введением α -хлорметилового эфира (³); 3) исчезновение в у.ф.

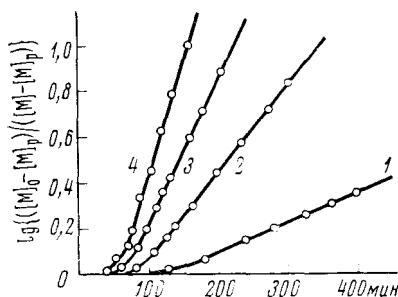


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации 1,3-диоксолана под действием $(C_2H_5)_3OSbCl_6$ в CH_2Cl_2 при 20° С: $[M]_0 = 2,88$ мол/л, $[C]_0 \cdot 10^3 = 1,2$ (1); 2,72 (2); 4,35 (3); 6,33 (4) мол/л

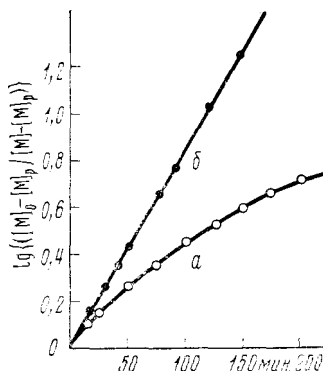


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации 1,3-диоксолана под действием $SbCl_5$ в CH_2Cl_2 при 20°: а — $[M]_0 = 4,44$ мол/л; $[C]_0 \cdot 10^3 = 2,74$ мол/л; б — введена новая порция мономера по истечении 16 час.: $[M]_0 = 4,44$ мол/л; $[C]_0 \cdot 10^3 = 2,74$ мол/л

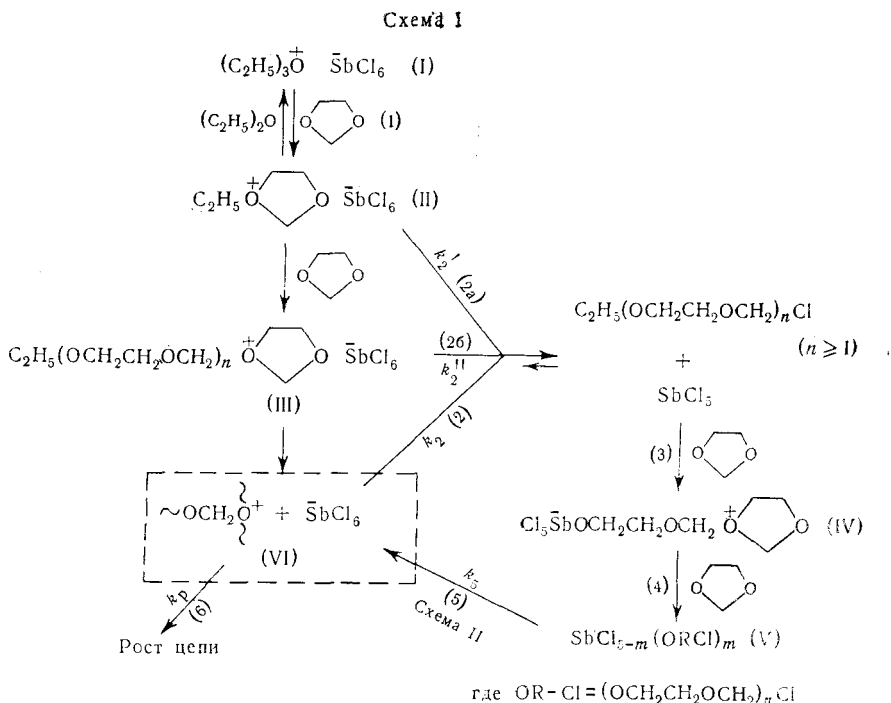
спектре системы максимума поглощения при 272 нм, характерного для противоиона $\bar{Sb}Cl_6$, и появление поглощения в области более коротких длин волн при иницировании полимеризации диоксолана $(C_2H_5)_3OSbCl_6$ (⁴).

Целью настоящей работы было детальное рассмотрение механизма процессов, приводящих к распаду основной части активных центров при полимеризации ДОК под действием $(C_2H_5)_3OSbCl_6$ и $SbCl_5$. На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации ДОК в присутствии $(C_2H_5)_3OSbCl_6$. Как видно, процесс характеризуется наличием индукци-

онного периода *. В течение индукционного периода происходит практически полная гибель инициатора, о чем свидетельствует исчезновение максимума при 272 нм. После индукционного периода процесс протекает стационарно до глубоких степеней превращения. Скорость имеет первый порядок по катализатору и активному мономеру.

Стационарность процесса при наличии относительно быстрой гибели инициатора свидетельствует о том, что концентрация активных центров поддерживается постоянной в период полимеризации за счет частичной компенсации процессов распада процессами возникновения новых активных центров.

Реакции, протекающие в системе, представлены на схеме I.



Лимитирующей стадией, определяющей длительность индукционного периода, является реакция эфирного обмена (первая стадия), что согласуется с наблюдаемыми зависимостями индукционного периода от концентрации компонентов, скоростями эфирного обмена оксониевых солей с тетрагидрофураном ⁽⁶⁾ и ДОК ⁽⁷⁾, а также с найденным в настоящей работе уменьшением индукционного периода при введении в систему полимера. (В случае $SbCl_5$ из-за отсутствия эфирного обмена индукционный период не наблюдается (рис. 2a)).

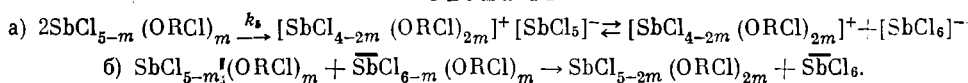
Образующиеся в индукционном периоде нестабильные ацетальные оксониевые ионы III быстро распадаются по реакции 2б с образованием $C_2H_5-(OCH_2CH_2OCH_2)_n Cl$ и пятихлористой сурьмы, и лишь незначительная часть их может по реакции 2 образовывать активные центры VI, которые в свою очередь по реакции 2 могут обратимо распадаться на те же продукты.

$SbCl_5$, взаимодействуя с диоксоланом, по реакциям 3 и 4, легко образует хлоралкоксихлориды сурьмы V. Это приводит к уменьшению концентра-

* Нам было показано, что небольшая модификация методики Мейервейна ⁽⁵⁾ (применение несколько большего избытка эпихлоргидрина) дает $(C_2H_5)_3O^+ \bar{Sb}Cl_6^-$ с примесью внутренней оксониевой соли, снимающей индукционный период. Большое количество внутренней оксониевой соли может существенно изменить кинетику процесса, привести к его нестационарности.

пии активных центров VI в системе. Основной реакцией, обеспечивающей стационарность активных центров, очевидно, является хорошо известная в органической химии реакция диспропорционирования алкоксихлоридов сурьмы (⁸, ⁹), представленная на схеме II.

Схема II



Доказательством наличия диспропорционирования в нашем случае могут быть опыты по полимеризации диоксолана под действием SbCl_5 . Форма кинетической кривой (рис. 2а) в этом случае свидетельствует о гибели активных центров во времени, что объясняется относительно малой устойчивостью активного центра $\text{Cl}_5\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n-\text{O}^+\sim$ с несимметричным

противоионом. Однако, если систему $\text{SbCl}_5 - \text{ДОК}$ (в CH_2Cl_2) выдержать после окончания полимеризации в течение 12–16 час. при 20° С и после этого добавить новую порцию мономера, то процесс полимеризации протекает стационарно (рис. 2б). Эти данные указывают, что реакция диспропорционирования является медленной и не может обеспечить накопления $\overline{\text{SbCl}}_6$ в количестве, необходимом для стационарности процесса в случае SbCl_5 (рис. 2а). Но скорость ее достаточна, чтобы поддерживать постоянной малую концентрацию $\overline{\text{SbCl}}_6$ в системе $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbCl}_6 - \text{ДОК}$.

Реакция диспропорционирования ускоряется при введении в систему хлорметилэтилового эфира, о чем свидетельствует заметное возрастание максимума поглощения при 272 нм (пик $\overline{\text{SbCl}}_6$) при выдерживании системы после окончания полимеризации. Ускорение диспропорционирования скорее всего связано с участием ионных форм (схема IIб).

Таким образом, рассмотрение кинетики полимеризации диоксолана в ее стационарной стадии под действием $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbCl}_6$ и учетом реакций распада (схема I, реакция 2) и образования активных центров (схема II, реакция 5) при условии существования их в виде свободных ионов (концентрация около $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л) приводит к следующему выражению, хорошо описывающему наблюдаемые зависимости

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p k_5^{1/2}}{k_2^{1/2}} [C]_0 ([M] - [M]_p). \quad (1)$$

Степень распада инициатора определяется отношением $k_5^{1/2}/k_2^{1/2}$, входящим в константу скорости.

Экспериментальные данные, полученные в этой и предыдущей работах (¹⁰) не укладываются в схему с гидридным переходом, предложенную авторами работы (¹¹).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9 III 1975

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Stolarczyk S. Slomkowski et al., IUPAC XXIII Congr., Boston, 1971, Symp., M3.
- ² О. А. Плечова, В. В. Иванов и др., Высокомолек. соед., А15, 14 (1975). ³ В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова и др., Высокомолек. соед., Б14, 743 (1972). ⁴ Е. Б. Людвиц, Е. Д. Берман и др., ДАН, т. 182, 108 (1968). ⁵ H. Meerwein, E. Battenberg et al., J. Pract. Chem., v. 154, 83 (1939). ⁶ T. Saegusa, J. Kimura et al., Macromol., v. 6, 5 (1973). ⁷ И. С. Морозова, В. В. Иванов и др., ДАН, т. 215, 641 (1974). ⁸ L. Kolditz, H. Preis, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 311, 9 (1961). ⁹ H. Perst, Oxonium Iones in Organic Chemistry, Weinheim, 1971, p. 33. ¹⁰ Е. Л. Берман, З. Н. Нысенко и др., II Международн. микросимпозиум по ионной полимеризации, ГДР, март, 1975.
- ¹¹ P. Kubisa, S. Penczek, Makromol. Chem., v. 144, 169 (1971).