

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ

### I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭПИХЛОРГИДРИНА

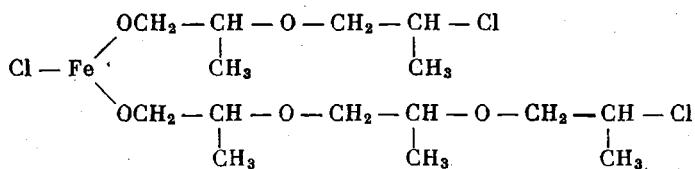
*Л. А. Бакало, Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев*

Полимеризация органических окисей, протекающая с раскрытием трехчленного кислородсодержащего цикла, является одним из наиболее интересных и перспективных методов синтеза высокомолекулярных соединений полиэфирного типа. Этим объясняется большой интерес, проявленный в последние годы к исследованию реакций полимеризации окиси этилена [1, 2] и окиси пропилена [3—7]. Как показывают опубликованные экспериментальные данные, полиокись пропилена обладает хорошими диэлектрическими свойствами, высокой прочностью, сохраняемой при температурах до  $-70^{\circ}$ . Пленки, получаемые из полиокиси пропилена, относятся к числу наиболее прочных.

Изучение реакций полимеризации других  $\alpha$ -окисей и их моно- и дизамещенных, помимо теоретического интереса, может иметь и практическое значение для синтеза новых высокомолекулярных соединений, обладающих ценным комплексом физико-химических и технических свойств.

В настоящей работе сообщаются результаты экспериментального исследования почти не освещенной в литературе реакции полимеризации эпихлоргидрина с помощью ряда катализаторов [11].

Из всех известных до сих пор катализитических систем, оказывающими активными в реакциях полимеризации эпоксисоединений, с нашей точки зрения, наибольший интерес представляет «комплексный» катализатор, получаемый при взаимодействии хлорного железа и окиси пропилена. Этому комплексу приписывается следующая структура [8]:



Однако по данным, полученным в нашей лаборатории, при образовании аналогичного «комплексного» катализатора (по сути дела он представляет собой химическое соединение алкоголятного типа) каждый моль хлорного железа присоединяет 4 моля окиси пропилена. Элементарный анализ катализатора отвечает этому:

Найдено, %: С 37,33;    Н 6,49;    Fe 15,06.  
Вычислено, %: С 36,5;    Н 6,14;    Fe 14,1.

С этой катализитической системой были найдены оптимальные условия полимеризации эпихлоргидрина (концентрация катализатора 5% по весу, время полимеризации 24 часа и температура  $80^{\circ}$ ). Нами установлено, что катализатор гомогенен. Это доказано фильтрованием раствора катализатора в мономере через бактериальный фильтр с величиной пор 0,7—1  $\mu$ . Отфильтрованный раствор был так же активен, как исходный.

С применением указанного катализатора эпихлоргидрин образовывал твердый полимер с т. пл. 115—120°.

Исследование молекулярно-весового распределения полиэпихлоргидрина на ультрацентрифуге дает основание оценить молекулярный вес этого

полимера, величиной порядка  $8 \cdot 10^4$ . Рентгеноструктурное исследование дало картину дифракции рентгеновских лучей, характерную для высококристаллического продукта (рис. 1) (см. вклейку к стр. 1401).

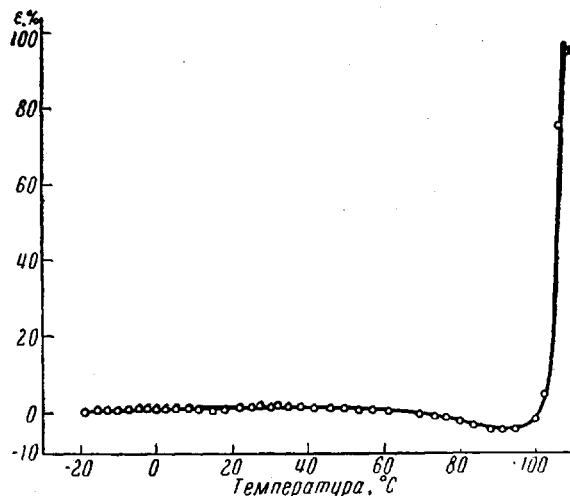


Рис. 2. Термомеханическая кривая полиэпихлоридрина.  
Нагрузка  $0,318 \text{ кГ/см}^2$

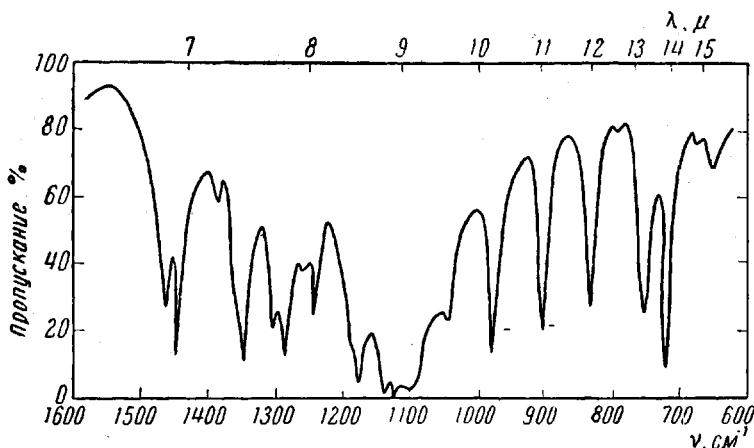


Рис. 3. ИК-спектр поглощения полиэпихлоридрина

Термомеханическая кривая полиэпихлоридрина, изображенная на рис. 2, характерна для кристаллического полимера. Полиэпихлоридрин хорошо образует однородные прозрачные пленки с прочностью  $\sigma = 530 \text{ кГ/см}^2$  при относительном удлинении, равном 15%.

ИК-спектр полимера, приведенный на рис. 3, характерен для следующей структуры макромолекулы:

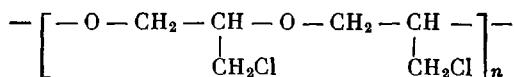


Табл. 1 содержит качественную характеристику растворимости полиэпихлоридрина в ряде органических растворителей. Заслуживают особого упоминания полученные нами данные о влиянии протонодонорных добавок на активность катализатора и молекулярный вес получаемого полимера.

Как видно из табл. 2, протонодонорные добавки снижают общий выход

*К статье Л. А. Бакало и др.*

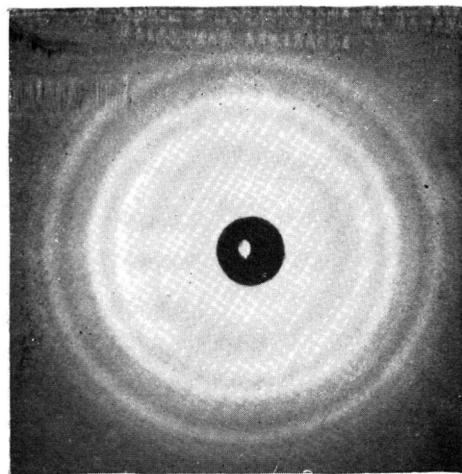


Рис. 1. Рентгенограмма  
полиэпихлоридрина

*К ст. Т. Э. Липатовой и др.*

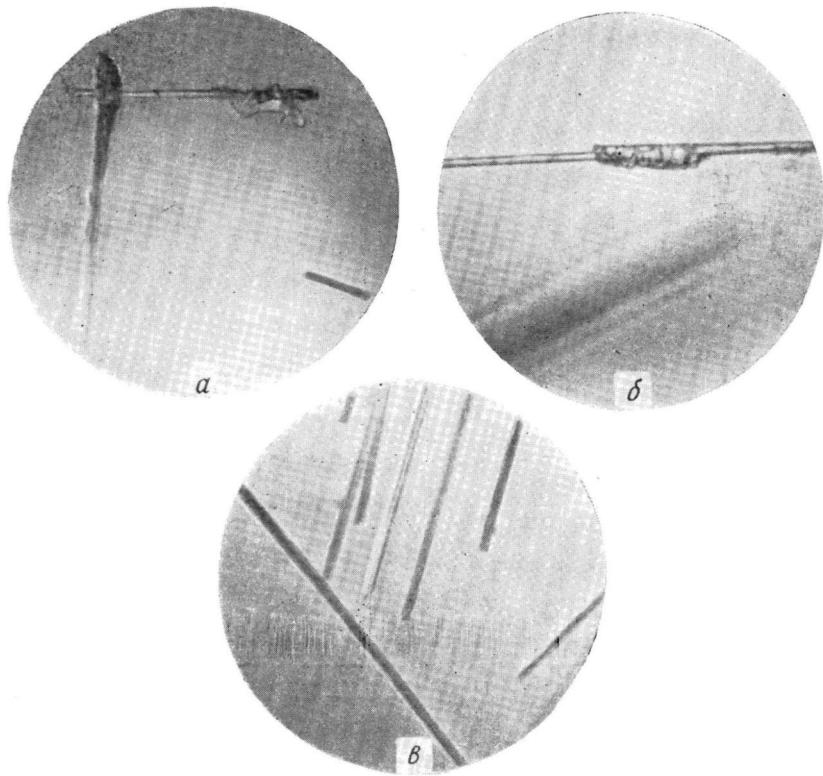


Рис. 3. Микрофотографии образцов полистирола на волокне, подвергнутом различной обработке

Таблица 1  
Характеристика растворимости полиэпихлоргидрина \*

Растворитель	Т. кип. рас- творителя, °C	Температура растворения, °C	Время	Растворимость **	Примечание
Эпихлоргидрин	115	22	2 часа	н. р.	
Гликоль	50	15 мин.	15 мин.	х. р.	
	197,2	22	2 часа	н. р.	
	50	1	»	н. р.	
Диоксан	75	22	2 часа	ч. р. (набухает)	При охлаждении едва заметные хлопья
	50	1,5	»	х. р.	
	105	22	2 часа	ч. р. (набухает)	
Тетрагидрофуран	64—66	22	2 часа	х. р.	Полимер не выпадает при длительном стоянии
Уксусноэтиловый эфир	22	22	2 часа	н. р.	Выпадает при охлаждении
	50	1	»	н. р.	
	75	15 мин.	15 мин.	х. р.	
<i>o</i> -Ксиол	144	22	2 часа	н. р.	То же
	50	1	»	ч. р. (набухает)	
	75	25 мин.	25 мин.	х. р.	
Толуол	110	22	2 часа	ч. р.	То же
	50	1	»	ч. р. (набухает)	
	75	25 мин.	25 мин.	х. р.	
Бромбензол	155	22	2 часа	н. р.	Выпадает при охлаждении
	156	50	1	»	
		75	25 мин.	х. р.	
Четыреххлористый углерод	22	22	2 часа	Набухает	
		50	4	»	То же
Уксусная кислота (ледяная)	22	22	2 часа		
		50,75	2	»	н. р.
Этиленхлоргидрин	128	22	2 часа		
		50	1	»	н. р.
		75	2	»	

\* Во всех опытах пытались получать 0,5 %-ный раствор полимера.

\*\* н. р. — нерастворим, ч. р. — частично растворим, х. р. — хорошо растворим.

Таблица 2

Роль протонодонорных добавок при полимеризации эпихлоргидрина  
(Катализатор —  $\text{FeCl}_3$ ·окись пропилена, концентрация катализатора 4 вес. % (0,472 г), температура 80°, время 24 часа)

Добавка	Добавка: ка- тализатор	Превращение, %	Выход твер- дого полиме- ра, %	Т. пл., °C	[η]
вещество	количество, г				
Без добавки	—	0 : 1	85	39	116—118 0,93
Гидрохинон	0,0236	0,02 : 1	42,5	65	120—125 1,36
Дизтиламин	0,424	1 : 1	40	—	—
Вода	0,0115	0,032 : 1	85	20	118—122
То же	0,0207	0,044 : 1	80	18	119—122 1,36
Вода *	0,0505	0,107 : 1	—	—	—
Вода **	0,1266	0,27 : 1	—	—	—

\* Воду дозировали капиллярной пипеткой.

\*\* Катализатор полностью гидролизовался до  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Таблица 3  
Эффективность различных катализаторов полимеризации эпихлоргидрина

Катализатор	Превращение, %	Выход твердого полимера, %	T. пл., °С	$[\eta]^*$
FeCl <sub>3</sub> ·окись пропилена	100	60	115—118	0,93
FeCl <sub>3</sub> ·окись пропилена + вода (соотношение 1 : 0,044)	80	18	119—122	1,36
FeCl <sub>3</sub> ·окись пропилена + гидрохинон (0,1 вес. %)	42,5	65	120—125	1,36
Al(P) <sub>3</sub> + ZnCl <sub>2</sub> ** (1,1)	50	2	112—114	0,44
Al(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -изо) <sub>3</sub>	100	—	Очень вязкая жидкость	

\* Вязкость полимера определяли в растворе в тетрагидрофуране при 30°, концентрация 0,3%.

\*\* Р = OCН (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

полимера, одновременно способствуя повышению характеристической вязкости твердого полимера, что равносильно увеличению молекулярного веса. Это может быть объяснено тем, что в результате использования протонодонорных добавок в определенных количествах происходит, по-видимому, частичный гидролиз катализатора. Гидролиз может идти по связи Fe — Cl (8) либо Fe — OR. Если гидролизуется только одна — OR-связь, то рост полимерной цепи стереорегулярно может происходить только по оставшейся — OR-связи, так как полимеризация на гидроксильной группе проходит ступенчато и не приводит к получению полимера регулярного строения. Теоретически рассчитанное количество воды, необходимое для гидролиза одной аллоксидной связи, равно 0,0215 г; нами найдено — 0,0207 г. При добавке воды в большем количестве происходит полный гидролиз катализатора и твердого полимера не образуется.

Помимо катализатора на основе хлорного железа и окиси пропилена были предприняты попытки провести полимеризацию эпихлоргидрина на металлоганических катализаторах с добавкой H<sub>2</sub>O, TiCl<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>. Однако с этими катализаторами при полимеризации эпихлоргидрина, в отличие от окиси пропилена [9], высокомолекулярного продукта не образовывалось. Малоэффективной оказалась каталитическая система из изопропилата алюминия и безводного хлористого цинка (см. табл. 3).

Из других каталитических систем нами были испытаны для окиси пропилена и эпихлоргидрина растворимые производные титана, рекомендуемые для полимеризации виниловых эфиров [10]. В присутствии дицикlopентадиенилтитандихлорида, взятого в различных концентрациях по отношению к мономеру, полимеризация не прошла даже при многочасовом термостатировании при 80°. При применении бинарных каталитических систем (триизобутилалюминий + цикlopентадиенилтитандихлорид) были получены жидкие полимеры.

Проводилась также полимеризация окиси пропилена и эпихлоргидрина в присутствии растворителя хлористого метилена и катализатора TiCl<sub>4</sub>. Температура полимеризации варьировалась от —70 до +30° (+80° для эпихлоргидрина). Однако и в этом случае мы не получили высокомолекулярных продуктов.

#### Экспериментальная часть

Исходный мономер — продажный эпихлоргидрин после сушки над прокаленным CaCl<sub>2</sub> перегоняли и собирали фракцию, выкипающую при 115—116°/750,6 мм. После очистки эпихлоргидрин характеризовался следующими константами:  $n_D^{20}$  1,4370,  $d_4^{20}$  1,1806,  $MR_D$  20,54. По литературным данным  $n_D^{20}$  1,4364,  $d_4^{20}$  1,1801. Вычислено  $MR_D$  20,61.

«Комплексный» катализатор получили из безводного сублимированного хлорного железа и чистой окиси пропилена по методике, рекомендованной ранее [3]. Для полимеризации использовали раствор этого катализатора в химически чистом ацетоне. Галогениды металлов, используемые в некоторых случаях как сокатализаторы, обезвоживали плавлением соответствующих кристаллогидратов.

Полимеризацию проводили в ампулах. Ампулы предварительно прогревали при 200—300° в течение 20 мин. в вакууме, охлаждали, трижды продували сухим азотом. В ампулу, заполненную азотом, подавали раствор катализатора в ацетоне известной концентрации. Ацетон удаляли в вакууме при комнатной температуре. Затем ампулу охлаждали (0—2°), прибавляли мономер, ее повторно заполняли азотом и запаивали.

В тех случаях, когда катализатор был твердым, например при полимеризации в присутствии изопропилата алюминия, навеску его вносили в токе азота в заполненную азотом ампулу. Ампулы помещали в кожухи и термостатировали в специальной ампульной установке в течение определенного промежутка времени при перемешивании.

По истечении заданного времени полимеризации ампулы охлаждали сухим льдом и вскрывали. Не вступивший в реакцию мономер отгоняли, а твердый остаток растворяли в ацетоне при кипячении. Далее обработку вели по-разному в зависимости от характера продукта полимеризации. В случае вязкой жидкости катализатор гидролизовали прибавлением к ацетоновому раствору 2% воды и затем отфильтровывали осадок и удаляли ацетон в вакууме. Если же продукт полимеризации был твердым, то горячий ацетоновый раствор подкисляли концентрированной соляной кислотой (до перехода окраски от красно-коричневой до зеленоватой) и охлаждали в холодильнике (0—2°) в течение 1—2 час. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали на фильтре ацетоном (2—3 раза).

Если полимер выпадал в виде густого геля, раствор разбавляли ацетоном и полимер отделяли на центрифуге (1500 об/мин). Эту высокомолекулярную фракцию, не растворимую в холодном ацетоне, переосаждали из ацетона при кипячении и промывали водой на фильтре (5 раз), метанолом (3 раза), сухим эфиром и сушили в вакууме до постоянного веса.

### Выводы

1. Исследована полимеризация эпихлоргидрина на ряде катализитических систем ионного типа.
2. Показано, что «комплексный» катализатор  $\text{FeCl}_3 \cdot$  окись пропилена может быть использован для получения полиэпихлоргидрина регулярного строения и с хорошим выходом. Данна основная физико-химическая характеристика кристаллического полиэпихлоргидрина.
3. Исследована роль протонодонорных добавок. В присутствии последних молекулярный вес полимера возрастает.

Институт нефтехимического  
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VI 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Worsfold, A. M. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., 79, 897, 1957.
2. L. Raphael, Manufacturing Chem., 30, 321, 1959.
3. E. Pruitt, J. M. Baggett, Пат. США 2706181, 1955, Chem. Abstrs 49, 9325f, 1955.
4. C. C. Price, M. Osgan, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4787, 1956.
5. C. C. Price, M. Osgan, R. E. Hughes и др., J. Amer. Chem. Soc., 78, 3432, 1956.
6. R. O. Colclough, G. Gee и др., Plastics, 1958, 381.
7. F. Furukawa, T. Saegusa, M. Mise, Makromolek. Chem., 58, 244, 1960.
8. R. O. Colclough, G. Gee и др., J. Polymer Sci., 34, 171, 1959.
9. R. O. Colclough, G. Gee, A. H. Gage, Международный Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960, секция I, стр. 270.
10. G. Natta, Angew. Chem., 71, 205, 1959.
11. I. Ishida, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 727, 1960.

### POLYMERIZATION OF ORGANIC OXIDES. I. POLYMERIZATION OF EPICHLOROHYDRIN

L. A. Bakalo, B. A. Krentsel, A. V. Topchiev

#### С у м м а р у

It has been found and confirmed by x-ray and thermomechanical studies that epichlorohydrin in the presence of  $\text{FeCl}_3 \cdot$  propylene oxide catalyst forms polymers of regular structure. The part played by proton — donating additions was investigated. With such additions the molecular weight of polyepichlorohydrin increases 1.5 times. The possibility of using other catalytic systems of the ionic type for this reaction has been explored.