

УДК 66.095.26 + 678.55

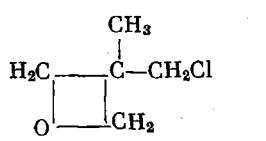
ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРЕХ-,
ЧЕТЫРЕХ- И ПЯТИЧЛЕННЫХ ОКИСЕЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ
АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. В. Алферова, В. А. Кропачев

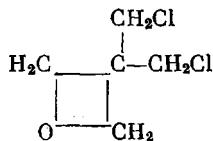
В предыдущих статьях [1, 2] нами сообщались данные о полимеризации 3,3-бис-(хлорметил)-оксациклогубтана под влиянием триэтилалюминия в полярных и неполярных растворителях.

Для дальнейших исследований по полимеризации и сополимеризации циклических окисей на алюминийорганических катализаторах представлялось необходимым изучить сополимеризацию окисей, содержащих одинаковое и различное число членов в цикле, и на основе данных о составе сополимера определить значение относительных активностей мономеров.

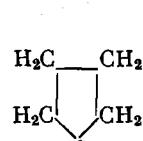
Следует отметить, что вопрос о сополимеризации циклических эфиров под влиянием алюминийорганических соединений почти не освещен в литературе. В статье Ванденберга [3] имеется лишь краткое упоминание о возможности получения сополимеров эпоксисоединений с использованием в качестве катализаторов систем триалкилалюминий — вода. В последнее время появился ряд работ, касающихся сополимеризации циклических окисей, где использовались катализаторы типа кислот Льюиса [4—7]. В данной работе в качестве мономеров были использованы:



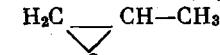
3-метил-3-хлорметил-
оксациклогубтан (I)



3,3-бис(хлорметил)ок-
сацисициклогубтан (II)



тетрагидрофуран (III)



окись пропилена (IV)

Исследована сополимеризация следующих пар мономеров: I—II; I—III; I—IV; II—III. В качестве катализатора для первых трех пар использовали $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, для II с III — систему $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1:1).

Полимеризацию проводили при 50° в толуоле (30 мол. % мономера к растворителю); концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ к сумме мономеров составляла 1 мол. %. Процесс прерывали при 10%-ной конверсии. Состав сополимера определяли по содержанию хлора. Константы сополимеризации рассчитывали по методу пересечения Майо и Льюиса.

Кривые состава сополимеров I с II, III и IV приведены на рис. 1.

Сополимеризация I с II. Гомополимер I — каучукоподобный продукт с температурой стеклования (T_c) — 31° . Гомополимер II — кристаллический полимер с т. пл. 180° и $T_c 7,5^\circ$. При сополимеризации I с II получены каучукоподобные полимеры с T_c до -30° .

Сополимеризацию I с II проводили в толуоле, температуру варьировали от 20 до 50°. При увеличении молярной доли II в смеси скорость полимеризации заметно понижается, поэтому для поддержания удобной для эксперимента скорости температуру в этих случаях повышали.

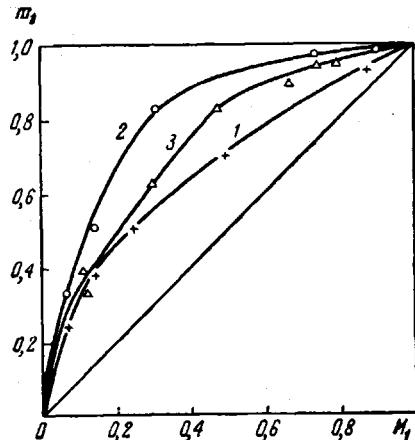


Рис. 1. Кривые состава сополимеров:
I — III (1); I — II (2); I — IV (3).

M_1 — молярная доля в исходной смеси мономеров, m_2 — молярная доля в сополимере

щеченный окситан оказался более активным мономером. Это видно из значений констант сополимеризации: $r_1 = 4,46 \pm 0,1$ (I) и $r_2 = 0,33 \pm 0,1$ (IV).

Эти данные подтверждают тот факт, что реакционноспособность мономерных циклических окисей зависит не только от величины цикла, но и от природы заместителей и основности циклов. В данном случае четырехчленное кольцо замещенного окситана оказалось более реакционноспособным, чем трехчленное в IV, что объясняется большей основностью I.

Сополимеризация I с III. Можно было ожидать, что среди сополимеров, образующихся при сополимеризации I с III, удастся получить такие, в которых при сохранении низкой температуры стеклования, присущей политетрагидрофурану, будет нарушена регулярность структуры цепи и исключена способность материала к кристаллизации.

Согласно имеющимся литературным данным [3] и результатам, полученным нами, III не полимеризуется под влиянием триэтилалюминия в отсутствие воды. В то же время нами было установлено, что в присутствии мономерной окиси с меньшим числом членов в цикле III и на триэтилалюминии охотно вступает в сополимеризацию.

Полученные нами сополимеры I и III представляют собой каучукоподобные продукты, свойства которых зависят от исходного соотношения взятых в реакцию мономеров. Увеличение содержания III в сополимере приводит к снижению T_c , причем состав полученного сополимера значительно отличается от состава исходной смеси. Сополимер обогащен более активным мономером I, что подтверждается значением констант сополимеризации: $r_1 = 1,74 \pm 0,1$ (I), $r_2 = 0,17 \pm 0,1$ (III).

Сополимеризация II с III. Сополимеризация II с III протекает с меньшей скоростью и при более высокой температуре, чем сополимеризация I с III, что находится в соответствии с относительной реакционноспособностью мономеров. На примере сополимера II с III было установлено, что добавление воды к триэтилалюминию (при соотношении 1 : 1 или 1 : 2) значительно увеличивает скорость сополимеризации, но не оказывает влияния на состав сополимера.

Ранее нами было показано, что скорость полимеризации окситанов в

сравнивая значения констант сополимеризации ($r_1 = 10,85 \pm 0,05$ (I); $r_2 = 0,09 \pm 0,05$ (II)), можно видеть, что замена в 3,3-замещенном оксациклооктане метильной группы на хлорметильную значительно понижает активность мономера.

Сополимеризация I с IV. Ускоряющее влияние окисей с меньшим числом членов в цикле на полимеризацию циклических окисей с большим количеством членов отмечается в работах Фурукава с сотр. [8]. Аналогичное влияние наблюдалось нами при сополимеризации мономера I с окисью дивинила и аллилглицидиловым эфирем.

В случае сополимеризации I (M_1) с IV (M_2) было установлено, что замещенный окситан оказался более активным мономером. Это видно из зна-

чений констант сополимеризации: $r_1 = 4,46 \pm 0,1$ (I) и $r_2 = 0,33 \pm 0,1$ (IV).

Согласно имеющимся литературным данным [3] и результатам, полученным нами, III не полимеризуется под влиянием триэтилалюминия в отсутствие воды. В то же время нами было установлено, что в присутствии мономерной окиси с меньшим числом членов в цикле III и на триэтилалюминии охотно вступает в сополимеризацию.

Полученные нами сополимеры I и III представляют собой каучукоподобные продукты, свойства которых зависят от исходного соотношения взятых в реакцию мономеров. Увеличение содержания III в сополимере приводит к снижению T_c , причем состав полученного сополимера значительно отличается от состава исходной смеси. Сополимер обогащен более активным мономером I, что подтверждается значением констант сополимеризации: $r_1 = 1,74 \pm 0,1$ (I), $r_2 = 0,17 \pm 0,1$ (III).

Сополимеризация II с III. Сополимеризация II с III протекает с меньшей скоростью и при более высокой температуре, чем сополимеризация I с III, что находится в соответствии с относительной реакционноспособностью мономеров. На примере сополимера II с III было установлено, что добавление воды к триэтилалюминию (при соотношении 1 : 1 или 1 : 2) значительно увеличивает скорость сополимеризации, но не оказывает влияния на состав сополимера.

Ранее нами было показано, что скорость полимеризации окситанов в

полярных растворителях значительно больше, чем в неполярных. Аналогичное ускоряющее влияние полярного растворителя наблюдается и в случае сополимеризации.

На рис. 2 показана кинетика сополимеризации II (10%) с III (90%) в толуоле и хлористом этиле при одинаковых концентрационных условиях. Сополимеризацию II (M_2) с III (M_1) проводили в толуоле и хлористом этиле при 20° в присутствии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$.

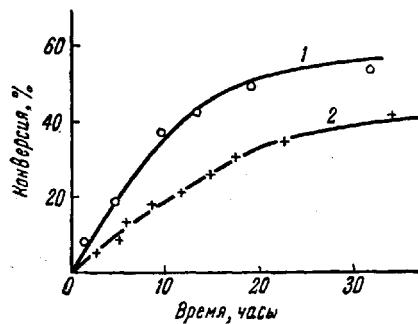


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика сополимеризации 3,3-бис-(хлорметил)оксациклобутана (10%) с тетрагидрофураном (90%) при 20° в хлористом этиле и толуоле.

Концентрация катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) — 1 мол.-% к сумме мономеров: 1 — в хлористом этиле, 2 — в толуоле

Рис. 3. Кривые состава сополимера 3,3-бис-(хлорметил)оксациклобутана с тетрагидрофураном, полученные при сополимеризации в толуоле и хлористом этиле:

1 — в толуоле, катализатор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 2 — в хлористом этиле, катализатор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 3 — в хлористом этиле, катализатор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1). M_2 — молярная доля в исходной смеси мономеров, m_2 — молярная доля в сополимере

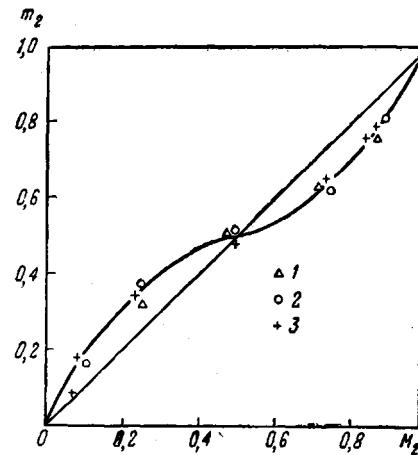


Рис. 3

(1 : 1) (концентрация к сумме мономеров — 1 мол.-%). Как видно из рис. 3, кривые состава сополимера в обоих растворителях одинаковы; состав сополимера не изменялся и при проведении процесса в хлористом этиле в присутствии системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) (рис. 3).

Константы сополимеризации имеют значения: $r_1 = 0,40 \pm 0,05$, $r_2 = 0,45 \pm 0,05$.

По данным Фурукава с сотр. [4], при катионной полимеризации этой пары мономеров константы сополимеризации, полученные при использовании в качестве катализатора эфирата фтористого бора, имеют следующие значения: $r_1 = 1,00 \pm 0,06$; $r_2 = 0,82 \pm 0,05$.

Хотя полученные нами значения несколько отличаются от последних, однако их можно считать величинами одного порядка. Эти данные являются подтверждением катионного характера сополимеризации четырех- и пятичленных циклических окисей в присутствии системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Этот вывод согласуется с существующими предположениями [10] о механизме гомополимеризации III и II под влиянием катализатора $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальная часть

3-Метил-3-хлорметилоксациклобутан (I)* и 3,3-бис-(хлорметил)-оксациклобутан (II)* сушили гидридом кальция и перегоняли в вакууме на высокоеффективной колонке. Мономеры имели следующие характеристики: I — т. кип. $41^\circ/10$ мм, d_{20}^{20} 1,0961; n_D^{20} 1,4510, т. пл. 29,2°; II — т. кип. $65^\circ/2$ мм, d_{20}^{20} 1,2998; n_D^{20} 1,4858, т. пл. 18,85°.

* Мономеры I и II были любезно предоставлены нам Е. К. Ремиз и Е. К. Гадаскиной, за что выражаем им нашу признательность.

Окись пропилена (IV) сушили KOH и перегоняли. Перегнанный продукт повторно сушили гидридом кальция в течение 12 час., после чего IV конденсировали в ампулу, содержащую триэтилалюминий ($1-2 \text{ мл } 2 M$ раствора триэтилалюминия на 50 мл IV). Ампулу помещали в сосуд Дьюара, охлажденный до $-30 - -40^\circ$. При этих условиях начиналось образование полимера. Исследовавшийся мономер перегоняли в мерник, из которого затем IV дозировали в ампулы для полимеризации; т. кип. 35° ; $d_{20}^{20} 0,8297$, $n_D^{20} 1,3666$.

Тетрагидрофуран (III) обрабатывали KOH с целью разрушения перекисей, сушили гидридом кальция и дважды перегоняли в токе аргона над металлическим натрием; т. кип. $66,0^\circ$, $d_{20}^{20} 0,888$, $n_D^{20} 1,4076$. Хроматографический анализ III и IV показал отсутствие примесей.

Хлористый этил сушили гидридом кальция в течение 12 час., перегоняли в мерник, в котором находился триэтилалюминий для удаления следов влаги, а из мерника конденсировали необходимое количество в реакционную ампулу.

Толуол сушили и перегоняли над натрием.

Методика эксперимента. Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах емкостью 20 мл с мерной шейкой. В отрендированную сухую ампулу (нагревание до 300° при остаточном давлении $0,1 \text{ мм}$ в течение 2-3 час.) через боковой отвод сначала вводили точно дозированные количества мономера, а затем растворитель и катализатор. Все операции проводили в среде сухого аргона. Ампулу отпаявали, раствор энергично перемешивали и помещали в термостат. При небольшой глубине конверсии ($5-8\%$; степень конверсии определяли дилатометрически) ампулу вскрывали и полимер осаждали внесением содержимого ампулы в метanol. Для снятия кинетики сополимеризации в среде толуола и хлористого этила использовали ампулу с перегородкой, мерной шейкой и бойком. В одну часть ампулы помещали мономеры, во вторую — растворитель с катализатором. Ампулу помещали в термостат; при достижении необходимой температуры разбивали перегородку и раствор энергично перемешивали. О скорости процесса судили по уменьшению объема.

Для выделения сополимеров было использовано различие в растворимости и метод фракционного осаждения.

Выделение сополимеров I-II (a) и II-III (b). После прекращения полимеризации реакционную смесь выливали в метanol, содержащий небольшое количество соляной кислоты. Выпавший полимер отделяли и растворяли в хлороформе при комнатной температуре. Так как полимер II (пентон) растворяется только в циклогексаноне и *o*-дихлорбензоле (при нагревании), то нерастворимую часть, состоящую из гомополимера II, отделяли центрифугированием. В растворимой в хлороформе части наряду с сополимером может частично присутствовать политетрагидрофуран в случае б и гомополимер I в случае a; поэтому для доказательства чистоты сополимера проводили фракционирование полимера метанолом при 20° из 5%-ного раствора в хлороформе методом дробного осаждения. Выделенные фракции переосаждали из бензола и сушили до постоянного веса в вакууме. Идентичность состава фракций служила доказательством чистоты сополимера (гомополимеров не найдено).

Выделение сополимера I-IV. Полимер из реакционной смеси осаждали метанолом, содержащим небольшое количество соляной кислоты для разрушения катализатора. Полимер IV от сополимера отделяли смесью ацетона с метанолом, после чего проводили фракционирование полимера метанолом, как указано выше.

Выводы

1. Исследована сополимеризация циклических окисей с разным числом членов в цикле в присутствии катализаторов $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$.

2. Определены константы сополимеризации для следующих пар мономеров: 3-метил-3-хлорметилоксациклобутан с окисью пропилена, 3,3-бис-(хлорметил)оксациклобутаном и тетрагидрофураном; 3,3-бис-(хлорметил)оксациклобутан с тетрагидрофураном.

3. Установлено, что реакционноспособность циклических окисей при сополимеризации зависит не только от величины цикла, но и от характера заместителей и основности цикла. Показано, что скорость сополимеризации в хлористом этиле значительно больше, чем в толуоле, однако изменение полярности среды почти не оказывает влияния на константы сополимеризации. Последние не изменяются и при использовании в качестве катализатора системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($1 : 1$) вместо триэтилалюминия. Полученные данные согласуются с предположением о катионном характере процесса полимеризации циклических окисей на катализаторах $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($1 : 1$).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Н. М. Геллер, А. М. Розинеер, Высокомолек. соед., 1, 42, 1959.
 2. В. А. Кропачев, Л. В. Алферова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., 5, 994, 1963.
 3. E. J. Vandenberg, J. Polymer Sci., 149, 486, 1960.
 4. H. Imai, S. Hirai, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, 65, 699, 1962.
 5. K. Sakaguchi, K. Kawakami, J. Chem. Soc. Japan, 65, 979, 1962.
 6. I. A. Dickinson, J. Polymer Sci., 58, 857, 1962.
 7. R. C. Burrows, B. F. Grawe, J. Appl. Polymer Sci., 6, 465, 1962.
 8. J. Furukawa, Polymer, 3, 487, 1962.
 9. S. Kambara, S. M. Hatanaka, J. Polymer Sci., 27, 584, 1958.
 10. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 65, 60, 1963.
-

COPOLYMERIZATION OF CYCLIC THREE-, FOUR- AND FIVE-MEMBERED OXIDES UNDER THE ACTION OF ORGANOALUMINUM COMPOUNDS

L. V. Alferova, V. A. Kropachev

Summary

The copolymerization of cyclic oxides with varying numbers of atoms in the ring in the presence of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ and $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ catalysts has been investigated and the monomer reactivity ratios have been determined for the following monomer pairs: 3-methyl-3-chloromethyl oxacyclobutane (I) with 3,3-bis(chloromethyl)oxacyclobutane (II), tetrahydrofuran (III) and propylene oxide (IV), and 3,3-bis(chloromethyl)oxacyclobutane (IV) with tetrahydrofuran (III). It has been found that the reactivity of cyclic oxides in the copolymerization reaction depends not only on the ring size, but also on the nature of the substituents in the ring. It has been shown that the rate of copolymerization in ethyl chloride is much greater than in toluene; but increase in polarity of the medium has no significant effect on the monomer reactivity ratios. The monomer reactivity ratios also do not change on using the system $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ instead of triethylaluminum as catalyst. The postulate that copolymerization of cyclic oxides in the presence of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ and $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) proceeds by a cationic mechanism has been confirmed.
