

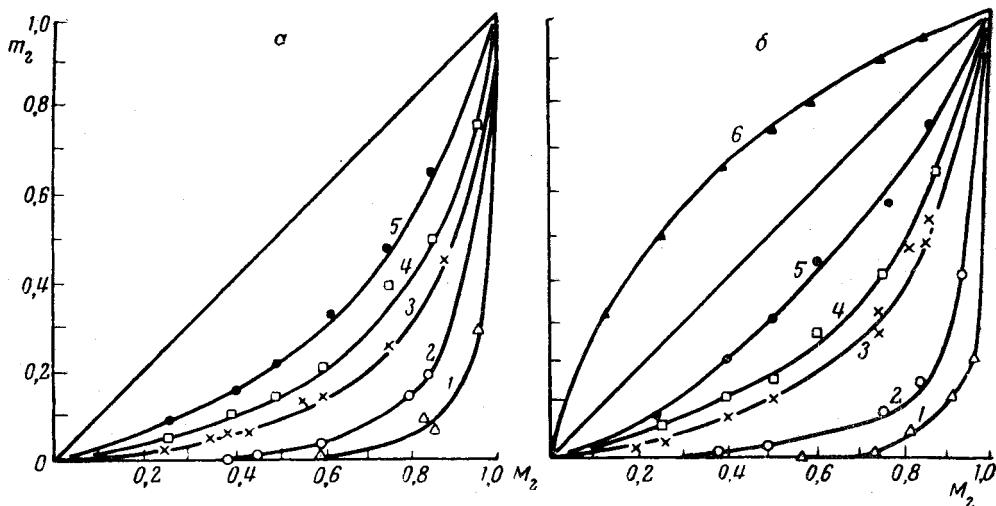
УДК 66.095.264+678.55

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ В ПРОЦЕССЕ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск

Процессы полимеризации циклических окисей в последние годы привлекают внимание многих исследователей. При постановке задачи синтеза полимеров на основе циклических окисей необходимо было изучить относительную реакционную способность окисей с циклами из трех, четырех и пяти атомов. Установление зависимости между химической структурой и реакционной способностью может быть осуществлено путем определения констант сополимеризации.

Вопросы сополимеризации циклических окисей сравнительно мало освещены в литературе. С целью получения эластомеров изучалась сополимеризация тетрагидрофурана с окисью этилена [1], окисью пропилена



Состав сополимеров при полимеризации в присутствии: *a* — $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, *b* — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1).

M_1 — МХМО; M_2 : 1 — эпихлоргидрин, 2 — окись этилена, 3 — окись пропилена, 4 — тетрагидрофуран, 5 — окись trimetilэтилена, 6 — окись trimетиленна. M_2 — Молярная доля мономера M_2 в исходной смеси мономеров, m_2 — молярная доля мономера M_2 в сополимере

[2] и окиси пропилена с аллилглицидиловым эфиrom [3]. Получены сополимеры и рассчитаны константы сополимеризации для пары эпихлоргидрин — окись пропилена на комплексном катализаторе, состоящем из FeCl_3 и окиси пропилена и на алкооксидах алюминия [4, 5]. Определены константы катионной сополимеризации 3,3-бис-(хлорметил)оксациклобутана с тетрагидрофураном [6] и глицидилметакрилатом [7]. Показана также возможность сополимеризации двух четырехчленных циклов [8, 9].

Настоящая работа посвящена изучению относительной реакционной способности циклических эфиров, различающихся по величине цикла и по природе заместителей, при их сополимеризации с 3-метил-3-хлорметилоксациклогубутаном (МХМО) *. В качестве катализаторов полимеризации применяли эфират фтористого бора и систему $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$ (молярное соотношение 1 : 1).

Сополимеризация МХМО с α -, β - и γ -окисями

M_1	M_2	r_1	r_2	r_1/r_2
Катализатор $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0,15—0,5 мол. % от смеси мономеров), температура — 50°				
МХМО Эпихлоргидрин 35 ± 5 $0,015 \pm 0,005$ 0,028				
То же	Окись этилена	67 ± 10	$0,027 \pm 0,09$	0,015
»	Окись пропилена	$13,2 \pm 1,4$	$0,24 \pm 0,06$	0,076
»	Окись триметил- этилена	$3,6 \pm 0,1$	$0,31 \pm 0,04$	0,278
»	Тетрагидрофуран	$6,2 \pm 0,2$	$0,26 \pm 0,04$	0,160
Катализатор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) (0,2—0,7 мол. % от смеси мономеров), температура 0°				
МХМО	Эпихлоргидрин	39,6	0,008	0,025
То же	Окись этилена	$36,0 \pm 9$	$0,2 \pm 0,12$	0,028
»	Окись пропилена	$8,3 \pm 0,75$	$0,2 \pm 0,05$	0,120
»	Окись триметил- этилена	$2,2 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,14$	0,444
»	3,3-бис-(Хлорме- тил) оксацикло- бутан	$3,6 \pm 0,1$	$0,02 \pm 0,02$	0,278
3-Этил-3- хлорметил- оксацикло- бутан	Окись тримети- лена	$0,64 \pm 0,22$	$3,0 \pm 0,4$	1,562
	Тетрагидрофуран	$4,3 \pm 0,3$	$0,22 \pm 0,05$	0,233
	Окись пропилена	$8,4 \pm 1,3$	$0,27 \pm 0,12$	0,119

Полученные нами результаты приведены в таблице и на рисунке *a* и *b*, причем на рисунке *b* не приведена кривая состава сополимера для пары МХМО — 3,3-бис-(хлорметил)оксациклогубутан, так как при концентрации M_2 до 0,5 молярных долей она совпадает с кривой 4, а при концентрации выше 0,7 — с кривой 3. Не приведена также кривая для пары 3-этил-3-хлорметилоксациклогубутан — окись пропилена, так как она почти накладывается на кривую 3.

Идентичный характер кривых состава сополимеров и близкое значение констант сополимеризации, полученных нами на обеих катализитических системах, согласуются с литературными данными о катионной природе действия системы $\text{AlR}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [10].

Можно было полагать, что относительная реакционноспособность циклических окисей будет связана с напряженностью циклов. Известно, что с увеличением числа атомов в цикле напряженность циклов уменьшается; в шестичленных циклах напряжение отсутствует. Рубле [11], учитывая величины дипольных моментов и отклонения углов от нормального состояния и допускаемую планарность циклов, вычислил относительную напряженность циклов. Для окисей этилена и пропилена она оказалась равной 4,68, для окиси триметилена 1,00, для тетрагидрофурана 0,0205, для тетрагидро-пирана и 1,4-диоксана 0.

Полученные нами результаты показывают, что в ряду незамещенных циклических окисей наиболее активной при катионной полимеризации оказывается четырехчленная окись триметилена, а не имеющая максимальную напряженность цикла — трехчленная окись этилена. Для неза-

* Приносим благодарность Д. М. Рудковскому и Е. К. Ремиз за предоставление 3-метил-3-хлорметилоксациклогубутана и 3,3-бис-(хлорметил)оксациклогубутана.

замещенных циклических окисей относительная активность при катионной полимеризации уменьшается в ряду: окись триметилена \gg тетрагидрофуран $>$ окись этилена, т. е. активность в данном случае оказывается связанный не с геометрической напряженностью циклов, а с их основностью, которая для кислородсодержащих циклов изменяется следующим образом: 4-членный \gg 5-членный $>$ 6-членный $>$ 3-членный [12].

Вывод о зависимости относительной реакционноспособности от основности подтверждается также и в ряду замещенных циклических окисей. Известно, что введение в α -положение по отношению к атому кислорода электронодонорных заместителей увеличивает донорную способность, а следовательно, и основность циклических эфиров [13]. Противоположное влияние должно оказывать введение электроакцепторных групп.

Действительно, при сополимеризации МХМО с α -окисями величина $1/r_1$, характеризующая относительную активность второго мономера, уменьшается по сравнению с окисью этилена для эпихлоргидрина ($-I$ -эффект атома хлора) и увеличивается при введении метильных групп ($+I$ -эффект). При этом реакционноспособность возрастает по мере накопления метильных групп: окись триметилэтилена оказывается активнее окиси пропилена.

Отклонение от этой закономерности, наблюдающееся при сополимеризации МХМО с окисью этилена в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, связано, вероятно, с неточностью определения констант сополимеризации для этой пары, так как известно, что окись этилена в присутствии сильных льюисовских кислот легко образует 1,4-диоксан [14], что не позволяет достаточно точно знать состав исходной мономерной смеси.

В ряду β -окисей, кроме незамещенной окиси триметилена, нами пока рассматривались лишь такие, которые содержат заместители в β -положении по отношению к атому кислорода. Влияние индукционного эффекта заместителей в этих соединениях, естественно, должно быть меньше, чем в случае замещенных α -окисей. Однако и для β -окисей наблюдается та же зависимость относительной реакционноспособности от характера замещающих групп, что и для α -окисей. Наличие двух хлорметильных групп понижает активность 3,3-бис-(хлорметил)оксациклобутана по сравнению с 3-метил-3-хлорметилоксациклобутаном, содержащим лишь одну хлорметильную группу. Замена метильной группы на этильную практически не изменяет активности окиси: для пар МХМО — окись пропилена и 3-этил-3-хлорметилоксациклобутан — окись пропилена величина $1/r_1$ равна 0,12. Отсутствие электроакцепторных групп резко повышает активность окиси триметилена.

Проведенная работа позволяет сделать заключение, что относительная активность циклических окисей при катионной полимеризации в значительно большей степени зависит от основности, чем от числа атомов в циклах. Повышение основности увеличивает способность атома кислорода к комплексообразованию с катализатором, что, как уже отмечалось ранее [15, 16], является необходимым условием для обеспечения участия мономера в реакции роста цепи.

Экспериментальная часть

Мономеры, кроме хлорсодержащих для очистки кипятили с KOH , фракционировали, сушили CaH_2 . Хлорсодержащие мономеры фракционировали и сушили CaH_2 . Окись триметилена и тетрагидрофуран сушили дополнительно металлическим натрием. Непосредственно перед полимеризацией мономеры перегоняли в сосуды Шленка в атмосфере сухого аргона. Чистоту мономеров проверяли хроматографически. Использованные мономеры имели следующие константы: МХМО — т. кип. $41^{\circ}/10 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4508, d_4^{20} 1,0946; эпихлоргидрин — т. кип. 116° , n_D^{20} 1,4378, d_4^{20} 1,1806; окись этилена — т. кип. $10,8^{\circ}$, n_D^{20} 1,3392, d_4^{20} 0,8970; окись пропилена — т. кип. 34° , n_D^{20} 1,3667, d_4^{20} 0,8317; окись триметилэтилена — т. кип. 76° , n_D^{20} 1,3834; d_4^{20} 0,8204; окись триметилена — т. кип. 48° , n_D^{20} 1,3920; d_4^{20} 0,8925; 3,3-бис-(хлорметил)оксациклобутан — т. кип. $72-75^{\circ}/3 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4856, d_4^{20} 1,2975; 3-этил-3-хлорметилоксациклобутан —

т. кип. 56—59°/3—4 мм, n_D^{20} 1,4549, d_4^{20} 1,0747; тетрагидрофуран — т. кип. 65°, n_D^{20} 1,4076, d_4^{20} 0,8881.

Сополимеризацию проводили в растворе в хлористом этиле, количество которого в реакционной смеси составляло 60 мол. %. Растворитель сушили CaH_2 , чистоту контролировали хроматографически.

Полимеризацию проводили в запаянных двухкамерных ампулах с тонкой перегородкой, которые заполняли по методике, обычной при работе с металлоорганическими соединениями. Ампулы предварительно нагревали при 250—300° при $1 \cdot 10^{-2}$ мм в течение 3—4 час., затем заполняли сухим аргоном. Заполняли ампулы в противотоке аргона. В первую камеру из сосудов Шленка заливали мономеры. В случае окиси этилена последнюю конденсировали в вакууме из градуированного мерника в охлажденные до —78° ампулы. При работе с катализатором $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$ в ампулу вначале вводили из микропипетки по весу необходимое количество воды. Во вторую камеру из сосуда Шленка заливали раствор катализатора и конденсировали в вакууме из градуированного мерника хлористый этил. После термостатирования перегородку разбивали, содержимое ампулы перемешивали. Полимеризацию во всех опытах прерывали при конверсии не выше 10%. Состав сополимеров определяли по содержанию хлора [17]. Истинность и однородность сополимеров подтверждали фракционированием и установлением идентичного состава фракций. Константы сополимеризации рассчитаны по методу пересечения Майо и Льюиса [18].

Благодарим З. С. Тепину за помощь в выполнении микроаналитических определений хлора.

Выводы

1. Показано, что константы сополимеризации 3-метил-3-хлорметилоксациклогексана с эпихлоргидрином, окисями этилена, пропилена, trimethylэтилена и тетрагидрофураном на катализаторах $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) имеют близкие значения.

2. Определены константы сополимеризации 3-метил-3-хлорметилоксациклогексана с окисью trimethylэтилена и 3,3-бис-(хлорметил)оксациклогексаном, а также 3-этил-3-хлорметилоксациклогексана с окисью пропилена на катализаторе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1).

3. Показано, что относительная активность циклических окисей при катионной полимеризации определяется в основном не напряженностью циклов, а плотностью электронов на атоме кислорода.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Murbach, A. Adicoff, Industr. and Engng. Chem., 52, 772, 1960.
2. L. A. Dickinson, J. Polymer Sci., 58, 857, 1962.
3. J. G. Hendrickson, A. E. Gurgiolo, W. E. Prescott, Industr. and Engng. Chem., Product research and development, 2, 199, 1963.
4. Sh. Ishida, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 727, 1960.
5. Sh. Sekiguchi, K. Kawakami, Z. Mizutani, Y. Ishii, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 65, 979, 1962.
6. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 56, 55, 1963.
7. O. Takayuki, A. Schuzo, I. Minori, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1536, 1963.
8. T. W. Campbell, J. Organ. Chem., 22, 1029, 1957.
9. M. Miura, T. Hirai, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 67, 492, 1964.
10. J. Furukawa, T. Saegusa, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 40, 171, 1962.
11. H. V. Roubles, Recueil trav. chim., 59, 184, 1940.
12. H. S. Gutowsky, R. L. Rutledge, M. Tamres, S. Seearles, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4242, 1954.
13. S. Seearles, M. Tamres, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3704, 1951.
14. D. J. Worsfold, A. M. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., 79, 900, 1957.
15. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2035, 1964.
16. Sh. Iwatsuki, N. Takikawa, M. Okada, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 67, 1236, 1964.
17. W. Schöniger, Mickrochem. Acta, 1955, 123; 1956, 869.
18. R. F. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.

RELATIVE REACTIVITIES OF CYCLIC OXIDES IN CATIONIC POLYMERIZATION

N. M. Geller, V. A. Kropatchev, B. A. Dolgoplosk

Summary

It were determined the copolymerization constants of 3-methyl-3-chloromethyloxetane with epichlorohydrin, ethylene, propylene and trimethylene oxides and tetrahydrofuran on catalysts $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ and $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1). Similar values of copolymerization constants for these catalysts say in favour of cationic character of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$ system. The copolymerization constants for 3-methyl-3-chloromethyl-oxetane with trimethyleneoxide and 3,3-*bis*-(chloromethyl)oxetane with catalyst $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$ were determined. On the basis of copolymerization constants it was shown that the relative reactivity of cyclic oxides at cationic polymerization is determined not by cycles strain but their basity.