

УДК 66.095.26:678.55-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА
С 3-ЭТИЛ-3-ХЛОРМЕТИЛОКСАЦИКЛОБУТАНОМ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
НА ОСНОВЕ ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ*

Ю. А. Горин, К. Н. Чарская, Э. И. Родина

Развитие работ в области полимеризации и сополимеризации циклических органических окисей, наблюдающееся за последний период, свидетельствует о возрастающем интересе исследователей к изучению этих процессов. Опубликованы результаты исследования полимеризации и сополимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) с α -окисями под влиянием кислот Льюиса [1—6] и алюминийалкилов [7]. Вместе с тем мало освещены свойства указанных сополимеров.

Авторы настоящей статьи, основываясь на представлении, что наличие простых эфирных групп в полимерной цепи может способствовать повышению ее гибкости и улучшению эластических свойств полимеров, исследовали сополимеризацию ТГФ с другими циклическими окисями [8—11]. В результате проведенной работы был предложен новый способ синтеза каучукоподобных высокомолекулярных сополимеров ТГФ с хлорпроизводными оксациклоцетана под действием каталитической системы на основе алюминийалкилов. Японские исследователи [12] указывают, что для осуществления сополимеризации ТГФ с 3,3-бис-(хлорметил)оксациклоцетаном (БХМО) необходимо применение специальных промоторов или сокатализаторов (окиси пропилена (ОП), ацетилхлорида). Нами показано [8, 10], что производные оксациклоцетана, используемые как сомономеры для сополимеризации с ТГФ, одновременно выполняют функцию промотора.

В настоящей работе изучен процесс сополимеризации ТГФ с 3-этил-3-хлорметилоксациклоцетаном (ЭХМО) под действием каталитической системы — $\text{Al}(i\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{H}_2\text{O}$ — промотор. Как указывалось выше, ЭХМО является одновременно сомономером и промотором.

Экспериментальная часть

ТГФ многократно обрабатывали KOH , металлическим натрием и переконденсировали в вакууме над $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$; т. кип. 65—66°, d_{40}^{20} 0,888; хроматографически чистый.

ЭХМО — т. кип. 61—62°/10 мм, d_{20}^{20} 1,0756, обрабатывали CaH_2 и перегоняли в вакууме, хроматографически чистый. $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$ в растворе в гептане, концентрация 0,00258 моль/мл.

Растворители: *n*-гексан и толуол обрабатывали концентрированной серной кислотой, промывали водой, сушили CaCl_2 , кипятили и перегоняли над металлическим натрием, после чего переиспаряли над CaH_2 .

Для проведения кинетических опытов была использована следующая методика полимеризации. Перед заполнением реакционные ампулы тренировали один час при 300° и остаточном давлении 1 мм. Дозировка компонентов производили при встречном токе аргона из сосудов Шленка в двухгорлые ампулы с перегородкой, охлажденные до 0°. При обычной загрузке в малую емкость ампулы вводили $\text{Al}(\text{S}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$, в большую емкость — ТГФ с рассчитанным количеством воды и ЭХМО.

* 1-е сообщение из серии «Исследование в области сополимеризации циклических окисей и изучение свойств сополимеров».

В опытах с предварительным комплексообразованием в большую емкость ампулы загружали абсолютный ТГФ (94% от общей загрузки ТГФ); в меньшую вначале вводили $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3$, затем ТГФ (6%) с рассчитанным количеством воды и ЭХМО. Запаянную ампулу помещали в термостат и, спустя 10 мин., разбивали перегородку.

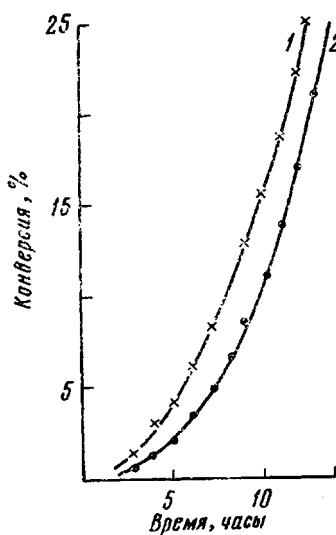


Рис. 1. Влияние предварительного образования каталитического комплекса на кинетику сополимеризации ТГФ (97 мол. %) с ЭХМО (3 мол. %)
1 — с образованием каталитического комплекса; 2 — без предварительного образования каталитического комплекса

японскими исследователями [13]. Мы предполагаем, что ТГФ в присутствии системы алюминийалкил — вода образует устойчивый ион диалкилоксония, не обладающий склонностью к раскрытию пятичленного цикла и вследствие этого лишенный способности инициировать процесс полимеризации. Указанным обстоятельством объясняется невозможность полимери-

зации ТГФ в присутствии системы алюминийалкил — вода без промотора. При добавлении ЭХМО и взаимодействии последнего с системой алюминийалкил — вода также возникает ион диалкилоксония, который вследствие большей напряженности четырехчленного цикла способен к раскрытию последнего и присоединению следующей молекулы мономера.

Результаты исследования

Согласно нашим данным, которые соответствуют литературным [13], один ТГФ под влиянием $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3 - \text{H}_2\text{O}$ не полимеризуется. Однако добавка 0,1 мол. % ЭХМО уже вызывает полимеризацию ТГФ (табл. 1). Образуется каучукоподобный полимер с характеристической вязкостью $[\eta] = 3,0$ и $T_c = -80^\circ$. Это указывает на функцию четырехчленной окиси как промотора в катализитической системе $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3 - \text{H}_2\text{O}$. Вероятность такого предположения подтверждалась тем, что изменение порядка введения ЭХМО, создающее лучшие условия предварительного образования каталитического комплекса, приводило к сокращению индукционного периода и ускорению реакции полимеризации (рис. 1).

Промотирующее действие добавок ЭХМО при полимеризации ТГФ может быть объяснено на основе представлений, развитых

Таблица 1

Влияние концентрации ЭХМО в смеси с ТГФ на выход полимера
(30°, продолжительность 46 час. $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) — 0,35 мол. % от мономеров)

Содержание ЭХМО, мол. % в исходной смеси с ТГФ	в сополимере	Выход полимера, вес. %	$T_c, {}^\circ\text{C}$	Содержание ЭХМО, мол. %		Выход полимера, вес. %	$T_c, {}^\circ\text{C}$
				в исходной смеси с ТГФ	в сополимере		
0	—	0	-80	10	12	75	-76
0,1 *	—	40	-80	25	29	79	-67
3	4	60	-79	50	50	93	-53
5	6	69	-77	75	75	94	-35

* Продолжительность полимеризации 30 суток.

зации ТГФ в присутствии системы алюминийалкил — вода без промотора. При добавлении ЭХМО и взаимодействии последнего с системой алюминийалкил — вода также возникает ион диалкилоксония, который вследствие большей напряженности четырехчленного цикла способен к раскрытию последнего и присоединению следующей молекулы мономера.

При взаимодействии иона диалкиллоксия ЭХМО с ТГФ образуется ион триалкиллоксия, в пятичленном цикле которого кислород-углеродные связи ослаблены и он способен к раскрытию с дальнейшим присоединением молекул мономера и ростом полимерной цепи.

Четырехчленная окись одновременно является и сомономе-

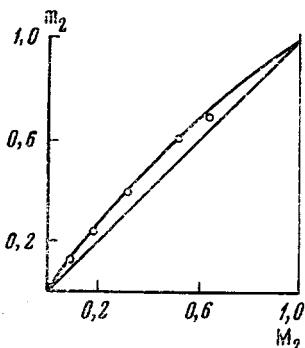


Рис. 2

Рис. 2. Состав сополимеров ТГФ с ЭХМО. M₂ — мольная доля ЭХМО в исходной смеси мономеров; m₂ — мольная доля ЭХМО в сополимере

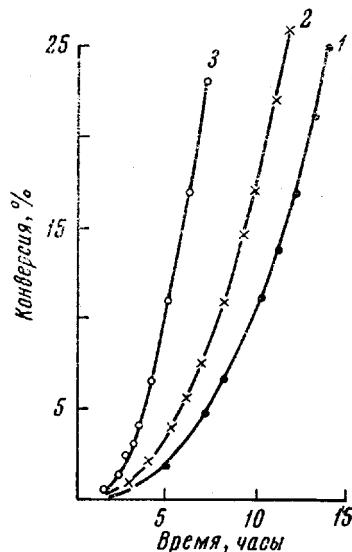


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика сополимеризации ТГФ с ЭХМО в массе при 30°; концентрация Al (C₄H₉-изо)₃ — H₂O (1 : 1) 0,7 мол.%; ЭХМО: 1 — 3; 2 — 5; 3 — 10 мол.%

ром, что дает возможность получать полимеры различного состава, начиная практически от гомополимера ТГФ до сополимера с 75 мол. % ЭХМО (табл. 1) и гомополимера ЭХМО.

Рассчитаны константы сополимеризации ТГФ с ЭХМО по методу Файнемана и Росса [14]: $r_1 = 0,72$ (ТГФ); $r_2 = 1,49$ (ЭХМО). Для этого проводили полимеризацию в массе при 0° до 10%-ной конверсии в присутствии системы Al(C₄H₉-изо)₃ — H₂O (1 : 1) (0,7 мол. % от мономеров). По сравнению с составом исходной смеси сополимер несколько обогащался более активным ЭХМО (рис. 2). Дилатометрически исследовали кинетику сополимеризации в массе в присутствии 0,7 мол. % Al(C₄H₉-изо)₃ — H₂O (1 : 1) смесей ТГФ с различным содержанием ЭХМО до 25%-ной конверсии* при 30° и смеси ТГФ с 5 мол. % ЭХМО при 20, 30 и 60° (рис. 3 и 4). Рис. 3 показывает, что скорость полимеризации увеличивается с концентрацией ЭХМО. На рис. 4 представлена зависимость изменений выхода полимера и состава сополимера от температуры процесса. При 60° максимальный выход сополимера составляет 46%, содержание в нем звеньев ЭХМО равно 10%.

Таблица 2
Влияние растворителей на скорость сополимеризации ТГФ (90 мол. %) с ЭХМО (10 мол. %) в присутствии Al(C₄H₉-изо)₃ — H₂O (1 : 1) (1 мол. % от мономеров) при 55°

Растворитель	Мольное отношение, мономер: растворитель	Время полимеризации, часы	Выход полимера, вес. %
Без растворителя	—	8	60
Голуул	60 : 40	8	14,3
Голуул	50 : 50	24	19,0
и-Гексан	50 : 50	24	4,5

* Для глубины полимеризации выше 25% в массе дилатометрический метод дает значительную погрешность, поэтому в опытах с большей конверсией последнюю определяли по выходу полимера.

При 20° из смеси мономеров такого же состава образуется сополимер с выходом 75% и содержанием звеньев ЭХМО 5.8%. В течение процесса состав сополимера остается постоянным, т. е. не зависит от глубины полимеризации. Наблюдаемое обогащение сополимера звеньями ЭХМО при повышении температуры объясняется процессом деполимеризации по звеньям ТГФ. Достигаемый максимум выхода отвечает по-видимому, такому состоянию системы, когда ЭХМО практически исчерпан, а количество непрореагировавшего ТГФ соответствует его равновесной концентрации при данной температуре.

Исследовано влияние некоторых углеводородных растворителей (*n*-гексана и толуола) на сополимеризацию ТГФ с ЭХМО. Скорость полимеризации в указанных растворителях для взятых концентраций очень мала даже при 55° (табл. 2). Большее торможение реакции наблюдается в растворе в *n*-гексане.

Выражаем свою признательность Д. М. Рудковскому и Е. К. Ремиз, предоставившим нам ЭХМО, и Р. А. Могилевской за помощь в выполнении микроаналитических определений хлора.

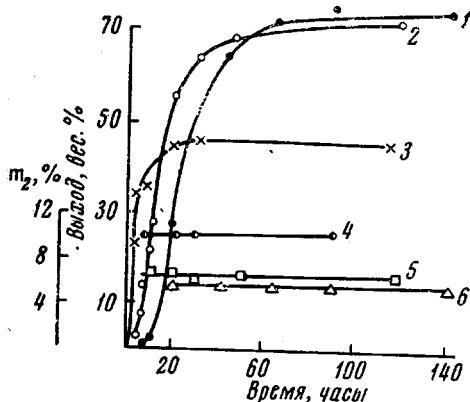


Рис. 4. Влияние температуры на кинетику сополимеризации ТГФ (95 мол.-%) с ЭХМО (5 мол.-%) в массе:

1 — 20; 2 — 30, 3 — 60° и состав сополимеров, 4 при 60, 5 при 30, 6 при 20°, концентрация $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1), 0,7 мол.-%; m_2 — содержание звеньев ЭХМО в сополимере

Выводы

1. Исследован процесс сополимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) с 3-этил-3-хлорметилоксациклогексаном (ЭХМО) под действием катализитической системы $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9\text{-изо})_3 - \text{H}_2\text{O}$ — промотор.
2. Показано, что четырехчленная окись в процессе сополимеризации с ТГФ в данных условиях одновременно является промотором и сопономером. Высказаны предположения, основанные на представлениях японских исследователей, объясняющие отсутствие полимеризации одного ТГФ и промотирующее действие добавок ЭХМО на процесс полимеризации под влиянием $\text{AlR}_3 - \text{H}_2\text{O}$.
3. Установлено, что скорость сополимеризации ТГФ с ЭХМО зависит от условий образования катализитического комплекса.
4. Найдено, что увеличение концентрации ЭХМО в исходной смеси с ТГФ ускоряет процесс полимеризации.
5. Изучена кинетика сополимеризации ТГФ с ЭХМО при различных температурах; показано, что процесс сополимеризации ТГФ с ЭХМО протекает до равновесного состояния.
6. Определены константы сополимеризации ТГФ и ЭХМО.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
24 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2030, 1964.

2. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2035, 1964.
3. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, И. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1010, 1965.
4. Е. Б. Людвиг, Б. А. Розенберг, Т. М. Зверев, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 269, 1965.
5. Н. В. Маклещова, И. В. Эпельбаум, Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., 7, 70, 1965.
6. Б. А. Розенберг, Н. В. Маклещова, И. В. Эпельбаум, Е. Б. Людвиг, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1051, 1965.
7. Т. Н. Куреньгина, Л. В. Алферова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., 8, 293, 1966.
8. В. А. Кропачев, Л. В. Алферова, Б. А. Долгоплоск. Т. Н. Куреньгина, Ю. А. Горин, К. Н. Чарская, Э. И. Родина, Авт. свид. 172042, 1964; Бюлл. изобретений, 1966, № 22, 94.
9. Ю. А. Горин, К. Н. Чарская, Э. И. Родина, В. А. Кропачев, Л. В. Алферова, Т. Н. Куреньгина, Авт. свид. 188670, 1965; Бюлл. изобретений, 1966, № 13, 79.
10. Ю. А. Горин, Э. И. Родина, К. Н. Чарская, Авт. свид. 183396, 1965.
11. Ю. А. Горин, К. Н. Чарская, Э. И. Родина, В. Н. Рейх, В. П. Миронюк, О. П. Галанов, Каучук и резина, 1967, № 2, 4.
12. T. Saegusa, T. Ueshima, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 79, 221, 1964.
13. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 65, 60, 1963.
14. M. Fineman, S. D. Ress, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
15. H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chem., 72, 927, 1960.

**COPOLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURANE WITH
3-ETHYL-3-CHLOROMETHYLOXETANE CAUSED WITH CATALYST
BASED ON TRIISOBUTYLALUMINIUM**

Yu. A. Gorin, K. N. Charskaya, E. I. Bodina

Summary

Copolymerization of tetrahydrofuran (THF) with 3-ethyl-3-chlormethyloxetane (ECMO) caused with system Al (*iso-C₄H₉*)₃ — H₂O has been studied. ECME simultaneous acts as promoter and comonomer forming active complex AlR₃—H₂O—ECMO. Rate of copolymerization depends on conditions of formation of the catalytic complex and increases with ECMO concentration. At different temperatures the reaction proceeds up to equilibrium. The copolymerization constants have been determined. Some considerations based on Japanese works and explaining lack of THF polymerization with AlR₃ — H₂O and mechanism of promoting effect with ECMO are given.