

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) X

№ 5

1968

УДК 66.095.26:678.744-13

КАТИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ЭФИРАМИ

B. A. Пономаренко, A. M. Хомутов, A. P. Аликов

Проблема сополимеризации мономеров, принадлежащих к различным классам органических соединений (винильные производные, циклические эфиры, альдегиды, кетоны и др.) представляет большой научный и практический интерес. В литературе имеются сообщения о сополимеризации непредельных соединений с циклическими эфирами и формальдегидами [1—9]. Сведения о сополимеризации винилалкиловых эфиров с циклическими эфирами ограничиваются сообщениями о попытках японских авторов получить сополимеры винилизобутилового эфира с β -проциолактоном [7] и 3,3-бис-(хлорметил)оксациклогексаном [10].

Целью настоящей работы является изучение реакции сополимеризации винил-*n*-бутилового эфира (ВБЭ) с эпихлоргидрином (ЭХГ) и тетрагидрофураном (ТГФ) в присутствии каталитической системы триэтилалюминий — вода (ТЭА — вода). Как известно, ЭХГ полимеризуется в присутствии катализатора ТЭА — вода [11]. Каталитическая система ТЭА — вода — сокатализатор применяется для полимеризации ТГФ [12] и винилалкиловых эфиров [13], причем в качестве сокатализатора может быть применен ЭХГ [12, 14].

Сополимеризация ВБЭ и ЭХГ под действием катализатора ТЭА — вода при 0° в блоке протекает в начальный период бурно с разогреванием реакционной смеси. В этих условиях было изучено влияние концентрации катализатора на выход, характеристическую вязкость и состав полученного продукта. Результаты опытов, приведенные в табл. 1, показывают,

Таблица 1

Влияние концентрации катализатора ТЭА — вода (мольное соотношение 1 : 0,5) на сополимеризацию ВБЭ и ЭХГ
(Общее количество мономеров 5 г; мольное соотношение исходных мономеров 1 : 1; продолжительность полимеризации 48 час., температура полимеризации 0°)

Концентрация катализатора, мол. %	Выход сополимера, %	в бензоле при 30°, дл/г	Среднее содержание хлора в сополимере, %	Состав сополимера, мол. %	
				ВБЭ	ЭХГ
2,5	1,6	—	—	—	—
1,25	37,2	0,83	11,50	68,4	31,6
0,5	61,8	1,07	10,96	69,8	30,2
0,25 *	65,0	1,25	11,92	67,2	32,8

* Образец № 25.

что уменьшение концентрации катализатора приводит к увеличению выхода и характеристической вязкости полученного продукта и не влияет на его состав.

Вопрос об образовании в указанных случаях сополимеров, а не смеси гомополимеров требовал проведения специальных опытов. Для доказательства факта образования сополимеров нами был использован широко при-

Таблица 2
Селективная экстракция искусственно приготовленной смеси
гомополимеров ВБЭ и ЭХГ
(Взято 0,1404 г поли-ВБЭ * и 0,1477 г поли-ЭХГ **)

Фракция	Выход фракции, г	Содержание хлора, %	Состав фракции, мол. %	
			ВБЭ	ЭХГ
Растворимая в гептане	0,1375	0,61	98,3	1,7
Остаток, растворимый в ацетоне	0,1440	38,25	—	100,0

* Мол. вес. 450 000. ** Мол. вес. 100 000.

меняемый для этой цели метод селективной экстракции. В качестве растворителей были применены гептан и ацетон, так как полимер ВБЭ растворяется в гептане и не растворяется в ацетоне, а полимер ЭХГ растворим в ацетоне и не растворяется в гептане. Надежность метода

Таблица 3
Селективная экстракция сополимеров ВБЭ и ЭХГ, полученных в присутствии
катализатора ТЭА — вода

Фракция, растворимая в	Образец № 25 *				Образец № 45 **				Образец № 41 ***			
	содержание фракции, вес. %		состав фракций, мол. %		содержание фракции, вес. %		состав фракции, мол. %		содержание фракции, вес. %		состав фракций, мол. %	
	ВБЭ	ЭХГ	ВБЭ	ЭХГ	ВБЭ	ЭХГ	ВБЭ	ЭХГ	ВБЭ	ЭХГ	ВБЭ	ЭХГ
гептане	47,3	2,47	93,1	6,9	87,8	7,29	81,0	19,0	98,2	7,44	79,4	20,6
ацетоне	29,3	33,85	11,0	89,0	4,6	13,73	61,1	35,9	1,8	—	—	—
бензоле.	17,6	4,14	88,5	11,5	7,6	7,40	80,7	19,3	—	—	—	—
Остаток, нерасторимый в органических растворителях	5,8	8,9	75,4	24,6	—	—	—	—	—	—	—	—

* Условия получения см. в табл. 1. ** Условия получения см. в табл. 4. *** Условия получения см. в табл. 5.

селективной экстракции для данного случая была подтверждена количественным разделением искусственно приготовленной смеси гомополимеров ВБЭ и ЭХГ (см. табл. 2). Результаты селективной экстракции продукта, полученного при сополимеризации ВБЭ и ЭХГ в присутствии катализатора ТЭА — вода в блоке при 0°, показали, что он не является смесью двух гомополимеров (см. табл. 3, результаты экстракции образца № 25). Выделенные при селективной экстракции фракции содержат звенья обоих мономеров, что бесспорно свидетельствует о факте образования сополимера.

Для того чтобы сополимеризация ВБЭ и ЭХГ в присутствии катализатора ТЭА — вода протекала спокойно с регулируемой скоростью, реакцию проводили в растворе. В качестве растворителя применяли гептан. Было изучено влияние суммарной концентрации мономеров в гептане на сополимеризацию ВБЭ и ЭХГ при 0°. Как видно из табл. 4, понижение сум-

Таблица 4

Влияние концентрации мономеров на сополимеризацию ВБЭ и ЭХГ в присутствии катализитической системы ТЭА — вода (мольное соотношение 1 : 0,5)

(Мольное соотношение исходных мономеров 1 : 1; растворитель — *n*-гептан; количество катализатора 0,25 мол. % от общего количества мономеров; суммарное количество мономеров 5 г; температура полимеризации 0°)

Концентрация мономеров в гептане, об. %	Продолжительность реакции, часы	Выход сополимера, %	[η] в бензолне при 30°, д.л./г	Среднее содержание хлора, %	Состав сополимера, мол. %	
					ВБЭ	ЭХГ
100 *	48	65,0	1,25	11,92	67,2	32,8
50	72	66,2	1,24	12,34	66,1	33,9
40	96	58,4	0,73	11,97	67,1	32,9
30	96	54,8	0,8	9,72	73,2	26,8
20 **	96	50,4	0,74	6,33	82,4	17,6

* Образец № 25. ** Образец № 45.

марной концентрации мономеров несколько понижает выход и характеристическую вязкость и повышает содержание звеньев ВБЭ в сополимере. Результаты селективной экстракции продукта, полученного при сополимеризации ВБЭ и ЭХГ в растворе при 0°, показывают, что он также не является смесью гомополимеров (см. табл. 3, результаты экстракции образца № 45).

Изучена зависимость состава сополимеров ВБЭ и ЭХГ от состава исходной смеси как при неглубоких, так и при глубоких конверсиях мономеров. Сополимеризацию проводили в гептане при 0°. В табл. 5 приведены результаты опытов по сополимеризации ВБЭ и ЭХГ в присутствии катализатора ТЭА — вода при неглубоких конверсиях. Как видно из данных, приведенных в табл. 5, в начальный период реакции ВБЭ гораздо актив-

Таблица 5

Сополимеризация ВБЭ и ЭХГ при неглубоких конверсиях исходных мономеров в присутствии катализатора ТЭА — вода (мольное соотношение 1 : 0,5)

(Количество катализатора 1 мол. % от общего количества мономеров; концентрация мономеров в гептане 50 об. %; суммарное количество мономеров 5 г, температура полимеризации 0°)

Мольное соотношение ВБЭ : ЭХГ	Выход сополимера, %	Среднее содержание хлора в сополимере, %	Состав сополимера, мол. %	
			ВБЭ	ЭХГ
80 : 20	9,3	1,64	95,4	4,6
60 : 40	19,1	2,43	93,2	6,8
40 : 60	30	3,32	90,7	9,3
20 : 80 *	23,9	8,35	76,8	23,2

* Образец № 41.

нее ЭХГ: во всех случаях, даже при избытке ЭХГ в реакционной смеси, происходит обогащение сополимеров звеньями ВБЭ по сравнению с составом исходной смеси. Результаты селективной экстракции сополимера ВБЭ и ЭХГ, полученного при неглубоких превращениях при избытке ЭХГ в исходной смеси, показывают, что он не содержит ни гомополимера ЭХГ,

ни фракции, содержащей преимущественно звенья ЭХГ (см. табл. 3, результаты экстракции образца № 41). При глубоких конверсиях также происходит обогащение сополимеров звеньями ВБЭ по сравнению с составом исходной смеси (табл. 6).

Таблица 6

Сополимеризация ВБЭ и ЭХГ при глубоких конверсиях исходных мономеров в присутствии катализатора ТЭА—вода (мольное соотношение 1 : 0,5)

(Количество катализатора 0,25 мол. %; концентрация мономеров в гептане 20 об. %; суммарное количество мономеров 2,5 г; температура полимеризации 0°; продолжительность полимеризации 150 час.)

Мольное соотношение ВБЭ : ЭХГ	Выход сополимера, %	[η] в бензоле при 30°, дж/г	M_w^*	Среднее содержание хлора в сополимере, %	Состав сополимера, мол. %	
					ВБЭ	ЭХГ
75 : 25	58,4	1,48	240 000	1,9	94,6	5,4
50 : 50	48,5	0,98	190 000	6,75	81,3	18,7
25 : 75	47,9	0,62	150 000	23,0	38,2	61,8

* Молекулярный вес определен седиментацией в ультрацентрифуге.

При проведении сополимеризации ВБЭ и ТГФ в присутствии катализитической системы ТЭА — вода в качестве сокатализатора применяли ЭХГ, так как ВБЭ [15] и ТГФ [12] не полимеризуются под действием катализатора ТЭА — вода (при мольном соотношении ТЭА — вода > 1).

Таблица 7

Сополимеризация ВБЭ и ТГФ при неглубоких конверсиях исходных мономеров в присутствии катализитической системы ТЭА — вода — ЭХГ (мольное соотношение 1 : 0,5 : 1)

(Количество катализитической системы 0,25 мол. % от общего количества мономеров; суммарное количество мономеров 5 г; температура полимеризации 20°)

Мольное соотношение ВБЭ : ТГФ	Выход сополимера, %	Состав смеси непрореагировавших мономеров вес. %		Состав сополимера, мол. %	
		ВБЭ	ТГФ	ВБЭ	ТГФ
80 : 20	21,2	81,7	18,3	98,4	1,6
60 : 40	21,6	60,5	39,5	96,7	3,3
40 : 60	17,5	42	58	76,9	23,1
20 : 80	6,4	23,3	76,7	67,2	32,8

Таблица 8

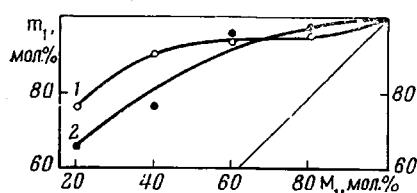
Сополимеризация ВБЭ и ТГФ при глубоких конверсиях исходных мономеров в присутствии катализитической системы ТЭА — вода — ЭХГ (мольное соотношение 1 : 0,5 : 1)

(Количество катализитической системы 0,25 мол. % от общего количества мономеров; суммарное количество мономеров 5 г; температура полимеризации 20°; продолжительность полимеризации 150 час.)

Мольное соотношение ВБЭ : ТГФ	Выход сополимера, %	[η] в бензоле при 30°, дж/г	M_w^*	Среднее содержание углерода в сополимере, %	Состав сополимера, мол. %	
					ВБЭ	ТГФ
75 : 25	31	1,6	280 000	71,06	77,1	22,9
50 : 50	43	1,15	—	70,16	57,8	42,2
25 : 75	54,5	1,66	230 000	68,37	25,2	74,8

* Молекулярный вес определен седиментацией в ультрацентрифуге.

Сополимеризацию проводили в блоке при 20°. Была изучена зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси при неглубоких и глубоких конверсиях мономеров. Результаты опытов приведены в табл. 7 и 8. Как и в случае сополимеризации ВБЭ и ЭХГ, в начальный период реакции ВБЭ значительно активнее ТГФ: при неглубоких превращениях во всех случаях даже при избытке ТГФ в реакционной смеси сополимеры обогащаются звенями ВБЭ по сравнению с составом исходной смеси (см. табл. 7). Однако это обогащение меньше, чем при сополимеризации ВБЭ и ЭХГ (см. рисунок).



Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров при неглубоких конверсиях мономеров для пар ВБЭ — ЭХГ (1) и ВБЭ — ТГФ (2)

M_1 (мол. %) — содержание ВБЭ в исходной смеси (ось абсцисс); m_1 — содержание звеньев ВБЭ в сополимере

При проведении сополимеризации ВБЭ и ТГФ при глубоких превращениях происходит незначительное обогащение сополимеров звенями ВБЭ по сравнению с составом исходной смеси (см. табл. 8).

Для доказательства факта образования сополимеров ВБЭ и ТГФ была про-

ведена экстракция полученных продуктов гептаном. Гомополимер ТГФ

нерасторовим в гептане в отличие от гомополимера ВБЭ, который растворяется в гептане.

Результаты экстракции гептаном продукта, полученного

при сополимеризации ВБЭ и ТГФ в присутствии каталитической систе-

мы ТЭА — вода — ЭХГ при мольном соотношении исходных мономеров

1 : 1, показывают (см. табл. 9), что он не является смесью двух гомополи-

Таблица 9
Экстракция сополимера ВБЭ и ТГФ гептаном

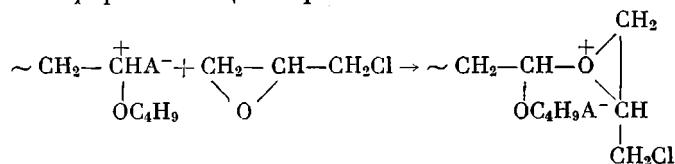
Фракция	Содержание фракции, вес. %	Среднее содержание углерода, %	Состав фракции, мол. %	
			ВБЭ	ТГФ
Расторимая в гептане	88,5	69,94	53,5	46,5
Нерасторимая в гептане	11,5	67,46	11,3	88,7

меров. Фракция, растворимая в гептане, содержит звенья обоих мономеров, что свидетельствует об образовании сополимера ВБЭ и ТГФ.

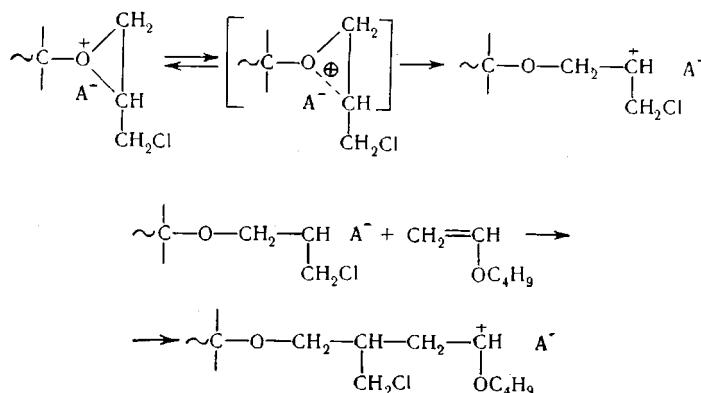
Из приведенных данных видно, что при сополимеризации ВБЭ с ЭХГ или ТГФ в начальный период происходит значительное обогащение сополимера звеньями ВБЭ. Это свидетельствует о том, что ВБЭ активнее ЭХГ и ТГФ при сополимеризации. По мере того, как активный мономер (ВБЭ) расходуется по ходу реакции, концентрация циклического эфира в реакционной смеси увеличивается, что приводит к повышению содержания звеньев ЭХГ или ТГФ в сополимере при глубоких превращениях. Однако и в этом случае сополимеры обогащены звеньями ВБЭ по сравнению с составом исходной смеси. Из полученных результатов (см. рисунок и табл. 6 и 8) также следует, что ТГФ более активен по отношению к ВБЭ, чем ЭХГ. Это можно объяснить тем, что основность ТГФ выше, чем основность ЭХГ [16].

На основании полученных результатов и литературных данных возможный механизм сополимеризации винилалкиловых эфиров с простыми циклическими эфирами можно представить следующим образом. Так как ни ВБЭ [15], ни ТГФ [12] не полимеризуются в присутствии каталитической системы ТЭА — вода (при мольном соотношении ТЭА — вода > 1),

то акт инициирования связан, очевидно, со взаимодействием ЭХГ и катализатора ТЭА — вода с образованием ионной пары, которая и является инициатором реакции сополимеризации винилалкилового эфира и простого циклического эфира. Реакции перекрестного роста цепи, приводящие к образованию сополимера, происходят тогда, когда молекула простого циклического эфира присоединяется к растущей полимерной цепи со звеном винилалкилового эфира на конце с образованием оксониевого иона:



или когда молекула винилалкилового эфира присоединяется к растущей полимерной цепи со звеном циклического эфира на конце. Оксониевый ион превращается при раскрытии цикла в карбониевый, и к нему присоединяется молекула винилалкилового эфира:



В свете последних работ [17] нельзя при этом исключать возможность образования блок- и привитых сополимеров ВБЭ с простыми циклическими эфирами за счет передачи цепи через полимер с разрывом. Интенсивность этой реакции должна резко возрастать к концу процесса полимеризации, когда концентрация полимерных цепей увеличивается, а реакция роста цепи практически прекращается [17]. Таким образом, сополимеры, полученные при неглубоких и глубоких конверсиях исходных мономеров, могут существенно отличаться по своему строению. Так, при проведении сополимеризации ВБЭ и ЭХГ при глубоких превращениях в блоке полученный сополимер содержит фракцию, нерастворимую в гептане и ацетоне и содержащую звенья обоих мономеров, и фракцию, нерастворимую в органических растворителях, имеющую, очевидно, сетчатое строение (см. табл. 3, результаты экстракции образца № 25). Сополимер ВБЭ и ЭХГ, полученный при неглубоких конверсиях, не содержит этих фракций (см. табл. 3, результаты экстракции образца № 41). Этот сополимер, по всей вероятности, является статистическим, ибо в начальный период реакция передачи цепи через полимер с разрывом должна протекать с малой интенсивностью. Вопрос о роли реакции передачи цепи через полимер с разрывом при сополимеризации ВБЭ и ЭХГ в присутствии катализатора ТЭА — вода будет рассмотрен нами в другом сообщении.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора и очистка мономеров. Методика приготовления катализатора ТЭА — вода (мольное соотношение 1:0,5) и очистка ВБЭ и ЭХГ описаны в предыдущей работе [14].

ТГФ сушили едким калием, хлористым кальцием, металлическим натрием, кипятили и перегоняли над металлическим натрием и дегазировали в вакууме. ТГФ хранили в ампуле на вакуумной гребенке над сплавом калий — натрий.

Чистоту мономеров контролировали газожидкостной хроматографией. *n*-Гептан сушили хлористым кальцием и металлическим натрием, кипятили и перегоняли над металлическим натрием. После этого гептан был дегазирован в вакууме и его хранили в ампуле на вакуумной гребенке над сплавом калий — натрий.

Проведение сополимеризации проводили в запаянных ампулах. В ампулу, проделанную аргоном, из прибора Шленка приливали определенное количество раствора катализатора ТЭА — вода в гептане (концентрация катализатора ТЭА — вода в гептане 1 моль/л). Ампулу присоединяли к вакуумной гребенке, содержащую ампулы дегазировали и переконденсировали в ампулу растворитель (в случае пары ВБЭ — ЭХГ) или сокатализатор (для пары ВБЭ — ТГФ) и сомономеры. Ампулу отпаявали от гребенки и помещали в термостат.

Через определенное время ампулу вскрывали, сополимер растворяли в бензоле, осаждали метанолом, содержащим небольшое количество соляной кислоты, и сушили в вакууме до постоянного веса. Состав сополимеров ВБЭ и ЭХГ рассчитывали по результатам анализа на хлор. Состав сополимеров ВБЭ и ТГФ, полученных при максимальных конверсиях мономеров, рассчитывали по результатам анализа на углерод. Состав сополимеров ВБЭ и ТГФ, полученных при неизгубочных конверсиях, рассчитывали по результатам определения состава смеси непрореагировавших мономеров с помощью газожидкостной хроматографии. Характеристическую вязкость определяли в бензоле при 30° в вискозиметре с висящим уровнем. Средневесовой молекулярный вес полученных сополимеров определяли седиментацией в ультрацентрифуге. Селективную экстракцию сополимеров органическими растворителями проводили по методике, применяемой для экстракции полимеров винилалкиловых эфиров метилэтилкетоном [18].

Выходы

1. В присутствии катализитической системы триэтилалюминий — вода получены высокомолекулярные сополимеры винил-*n*-бутилового эфира с эпихлоргидрином и тетрагидрофураном.

2. Установлено, что в реакции сополимеризации винил-*n*-бутиловый эфир активнее эпихлоргидрина и тетрагидрофурана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
16 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Merten, пат. ФРГ 1 083 055, 1960; Цит. по Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965, стр. 381—383.
2. Англ. пат. 866 323, 1961; Цит. по тому же источнику, стр. 384.
3. W. Kern, H. Cherdron, V. Jaacks, Angew. Chem., 73, 177, 1961.
4. T. Tsuruta, R. Fujio, Makromolek. Chem., 64, 219, 1963.
5. А. А. Дургарян, Р. М. Бегиян, Высокомолек. соед., 5, 28, 1963.
6. M. Okada, Y. Yamashita, Y. Ishii, Makromolek. Chem., 80, 196, 1964.
7. S. Aoki, K. Fujisawa, T. Otsu, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1928, 1965.
8. S. Aoki, K. Fujisawa, T. Otsu, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 729, 1966.
9. T. Tsuda, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., 86, 304, 1965.
10. S. Aoki, Harita, T. Otsu, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1922, 1965.
11. E. Vanderberg, Англ. пат. 898 306, 1962; Цит. по Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965, стр. 248—249.
12. T. Saegusa, T. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 65, 60, 1963.
13. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 64, 224, 1963.
14. А. П. Алимов, А. М. Хомутов, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., Б10, 68, 1968.
15. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 79, 207, 1964.
16. S. Seearles, M. Tamgess, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3704, 1951.
17. Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, 35, 714, 1966.
18. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, А. П. Алимов, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1848.

CATIONIC COPOLYMERIZATION OF VINYLALKYL ETHERS WITH
CYCLIC ETHERS

V. A. Ponomarenko, A. M. Khomutov, A. P. Altinov

Summary

Copolymerization of vinyl-*n*-butyl ether with epichlorohydrin and tetrahydrofuran in presence of catalyst $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1$ has been studied. Effect of the catalyst and monomers concentration on yield and intrinsic viscosity of copolymers with epichlorohydrine, dependence of the composition of copolymerization with epichlorohydrine and tetrahydrofuran on the feeding mixture composition at low and maximum conversions have been studied. In all cases the copolymers are enriched with the more active cationic monomer (vinyl-*n*-butyl ether). Copolymerization is confirmed with selective extraction and with dependence of copolymers composition on monomers mixture at low and maximum conversions. Possible reaction mechanism is discussed. Copolymerization with epichlorohydrin is carried in heptane at 0° C., with tetrahydrofuran in mass at 20° C. In both cases rubber-like polymers with molecular weight 100 000—200 000 have been obtained.