

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

№ 9

1968

УДК 66.095.26:678.55-13

## ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ТРИМЕТИЛЭТИЛЕНА

**Н. М. Геллер, Н. С. Кирикова, В. А. Кропачев,  
Б. А. Долгоплоск**

О полимеризации окиси триметилэтилена в литературе имеется лишь одно сообщение [1], в котором указано, что при полимеризации этой окиси в присутствии эфирата трехфтористого бора или триэтилалюминия образуется низкомолекулярный маслообразный полимер. Там же указывается, что комплексные катализаторы  $\text{FeCl}_3$  — окись пропилена и  $\text{Al}(\text{O-изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3 - \text{ZnCl}_2$  не активны для полимеризации окиси триметилэтилена.

Нами было проведено изучение полимеризации окиси триметилэтилена \* на различных катализаторах.

### Полимеризация окиси триметилэтилена на различных катализаторах

Катализатор	Количество катализатора, мол. %	Количество хлористого этила, об. %	T, °C	Время, сутки	Выход, %	$[\eta]$ (толуол, 20°)
$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,75	0	-73	5	78,0	0,12
То же	0,45	0	-73	2 часа	63,0	0,15
» »	1,40	50	-78	1	68,5	0,15
» »	0,70	50	-78	1	58,0	0,14
» »	0,42	50	-78	1	47,0	0,15
» »	0,20	50	-78	1	49,0	0,285
$\text{SnCl}_4$	0,40	50	-78	1	80,0	0,175
$\text{Al}(\text{O-изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$	1,0	0	20	1	27,0	0,03
То же	1,40	0	80	5	50,0	0,01
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1)	0,20	50	0	1	66,5	0,14

Было найдено, что анионные катализаторы ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ , металлический  $\text{Li}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) не вызывают полимеризации окиси триметилэтилена в интервале температур от 0 до 100°. Катализаторы  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (в мольном отношении 1 : 1) и  $\text{Al}(\text{O-изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$  оказались эффективными.

Поли-( trimetilэтиленоксид) получается в виде белого, кристаллического, растворимого в толуоле и хлороформе порошка с т. размягч. 58—62°; нам ни разу не удалось получить маслообразного продукта [1], хотя молекулярные веса синтезированных нами полимеров не превышают 4000 (определен методом обратной эбулиоскопии); кристалличность этих полимеров доказана рентгенографически.

\* Авторы выражают благодарность Е. В. Барту за предоставление окиси триметилэтилена.

Результаты, полученные при полимеризации окиси триметилэтилена на нескольких катионных катализаторах, приведены в таблице. Изменение концентрации катализатора от 1,40 до 0,42 мол. % в процессе полимеризации окиси триметилэтилена на эфирате трехфтористого бора при  $-78^{\circ}$  практически не влияет на вязкость раствора полимера в толуоле и лишь уменьшение концентрации до 0,2 мол. % приводит к увеличению вязкости почти вдвое (при одинаковой степени конверсии). Если использовать в качестве катализатора изопропилат алюминия, то образуются полимеры с особенно низкой характеристической вязкостью (0,01—0,03 в толуоле).

Результаты, полученные при полимеризации окиси триметилэтилена на каталитической системе триэтилалюминий — вода (1 : 1), представле-

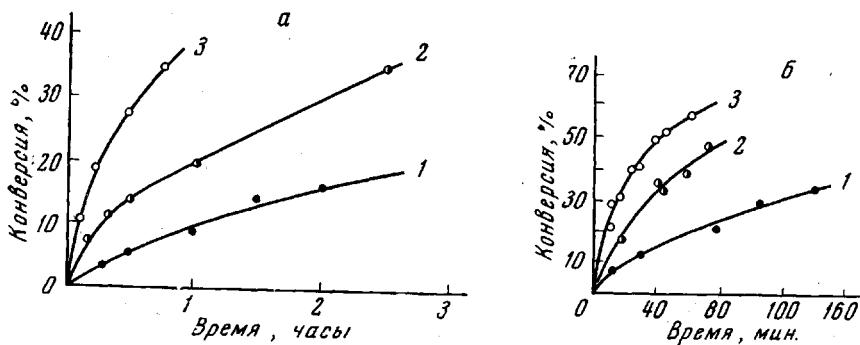


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации окиси триметилэтилена в массе от температуры (a) и концентрации  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (1 : 1) (б)

Температура полимеризации: a1 —  $-20^{\circ}$ , a2, b1 —  $63 - 0^{\circ}$ , a3 —  $20^{\circ}$ . Концентрация катализатора (мол. %): a1 — a3, b1 — 0,40; b2 — 0,60; b3 — 0,90

ны на рис. 1. Из полученных данных следует, что увеличение концентрации катализатора и повышение температуры полимеризации приводят к увеличению скорости полимеризации.

При полимеризации окиси триметилэтилена в массе при  $0^{\circ}$  с 0,90 мол. % катализатора триэтилалюминий — вода (1 : 1) молекулярный вес полимера не зависит от глубины полимеризации:

Конверсия, %	29,8	40,9	53,8	69,4
$[\eta]$ (в толуоле, при $20^{\circ}$ )	0,11	0,09	0,10	0,12

Образование при полимеризации низкомолекулярного поли-(триметилэтиленоксида) можно было бы объяснить реакциями ограничения роста цепи за счет отщепления протона, либо за счет реакции обрыва с анионом. И в том и в другом случае полимер должен был бы содержать конечные группы с двойными связями типа



Исследование ИК-спектров полимеров с коэффициентом полимеризации, не превышающим 25, могло бы дать информацию о природе концевых групп в поли-(триметилэтиленоксида). Однако в ИК-спектрах полимера (рис. 2) нет полос поглощения в области  $1600 - 1670 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об отсутствии концевых непредельных групп. Отсутствие двойных связей в полимере доказано также химически титрованием иод-бромом. Наличие размытой полосы поглощения при  $3560 \text{ см}^{-1}$  показывает, что полимер содержит концевые гидроксильные группы, которые могут образовываться как при инициировании, так и при гидролитической дезактивации растущих полимерных цепей.

Следует отметить, что в ИК-спектрах кристаллического поли-( trimетиленоксида) появляются полосы поглощения при  $1195$  и  $1330\text{ см}^{-1}$  ( первую можно отнести к валентным колебаниям группы  $\text{CH}_3 - \overset{\mid}{\underset{\mid}{\text{C}}} - \text{CH}_3$ ,

вторую — группы  $- \overset{\mid}{\underset{\mid}{\text{C}}} - \text{CH}_3$ ), отсутствующие в ИК-спектре низкомолекулярного маслообразного поли-( trimетилэтиленоксида) [1]; появление этих полос может быть обусловлено кристаллической структурой изучаемого полимера.

Суммарная энергия активации полимеризации окиси trimетилэтилена, рассчитанная по уравнению Аррениуса (по начальным скоростям ре-

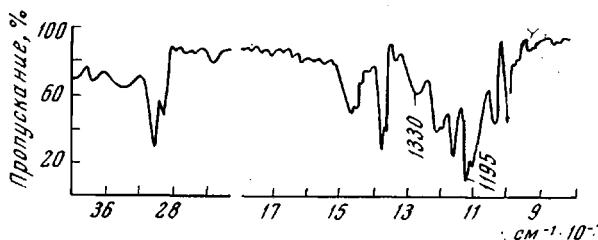


Рис. 2. ИК-спектр поли-(trimетилэтиленоксида) с мол. весом  $\sim 2000$

акции при трех температурах), равна  $11,1\text{ ккал/моль}$ . Эта величина ниже аналогичной величины для окиси этилена ( $15\text{ ккал/моль}$  при полимеризации на  $\text{SnCl}_4$  и  $14,7\text{ ккал/моль}$  —  $\text{BF}_3$  [2]). Это хорошо согласуется с большей электротрицательностью кислорода окиси trimетилэтилена по сравнению с окисью этилена. Большая основность окиси trimетилэтилена должна приводить к большему энергетическому выигрышу при образовании комплекса с электрофильным центром катализатора, следствием чего является уменьшение энергии активации.

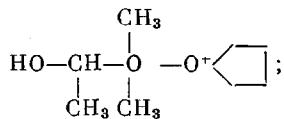
Склонность окиси trimетилэтилена к реакциям катионного характера и ее неспособность к полимеризации в присутствии анионных катализаторов также можно объяснить ее повышенной основностью.

Тот факт, что trimетилэтиленоксид дает с активным центром максимальный тепловой эффект координации, должен приводить к тому, что реакция полимеризации будет затруднена на следующей стадии — стадии вхождения в цепь, так как общий тепловой эффект складывается из суммы теплового эффекта координации и теплового эффекта раскрытия цикла координированного мономера. Таким образом фактически увеличивается продолжительность жизни комплекса активный центр — мономер, что увеличивает вероятность обрыва цепи. В случае отсутствия реакций обрыва это должно приводить к уменьшению молекулярного веса, что и имеет место в исследованном нами случае.

Нами была изучена сополимеризация и определены константы сополимеризации 3-метил-3-хлорметилоксациклогексана с окисью trimетилэтилена на катализаторах  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O}$  ( $1 : 1$ ) и  $\text{Al}(\text{O-изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ; результаты приведены на рис. 3. Из полученных результатов видно, что накопление метильных групп, приводящее к увеличению отрицательного заряда на кислороде, увеличивает и относительную реакционную способность окиси trimетилэтилена по сравнению с эпихлоргидрином и окисями этилена и пропилена [3]. Следует отметить, что при переходе от  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  к  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$  и далее к  $\text{Al}(\text{O-изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$  наблюдается тенденция к сближению активностей 3-метил-3-хлорметилоксациклогексана и окиси trimетилэтилена, что, вероятно, связано с уменьшением кислотности катализатора.

Обращает на себя внимание тот факт, что окись триметилэтилена не сополимеризуется с тетрагидрофураном на катализаторах  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (1 : 1) и  $\text{Al}(\text{O-изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$ . При любых соотношениях мономеров в интервале температур  $-78 - +80^\circ$  полимер не образуется вообще, т. е. не происходит и гомополимеризация окиси триметилэтилена. Известно также, что тетрагидрофуран сополимеризуется с  $\alpha$ - и  $\beta$ -окисями [4–6]. В случае пары мономеров окись триметилэтилена — тетрагидрофуран первой должна была бы вступать в реакцию полимеризации окись триметилэтилена, так как катализатор  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (1 : 1), являющийся слабой льюисовской кислотой, не способен вызывать раскрытие устойчивых пятичленных циклов.

Наличие трех метильных групп, стабилизирующих катион, образующийся при раскрытии окисного цикла в триметилэтиленоксиде, приводит, вероятно, к тому, что процесс заканчивается на стадии образования устойчивого триалкилоксониевого иона типа



дальнейшее раскрытие пятичленного цикла видимо энергетически невыгодно.

В случае же пары 3-метил-3-хлорметилоксациклогубутан — окись триметилэтилена сополимеры образуются; это свидетельствует о том, что процесс раскрытия четырехчленного цикла в аналогичном триалкилоксониевом ионе энергетически выгоден для прохождения полимеризации, так как прочность кольца в триалкилоксониевых ионах уменьшается с увеличением напряженности.

### Экспериментальная часть

Хлористый этил и мономеры сушили и фракционировали непосредственно перед полимеризацией; чистоту их контролировали хроматографически. Использованные мономеры имели следующие константы: окись триметилэтилена — т. кип.  $75^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,3834$ ,  $d_4^{20} 0,8204$ ; 3-метил-3-хлорметилоксациклогубутан — т. кип.  $41^\circ/10 \text{ mm}$ ,  $n_D^{20} 1,4508$ ,  $d_4^{20} 1,0946$ ; тетрагидрофуран — т. кип.  $65^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,4076$ ,  $d_4^{20} 0,8881$ . Полимеризацию и сополимеризацию проводили по ранее описанной методике [4]. Кинетику полимеризации изучали гравиметрически; состав сополимеров определяли по содержанию хлора.

ИК-спектры поли-(триметилэтиленоксида) снимали в таблетках с KBr на спектрофотометре «Ниппон-Бунко», модель DS-301 с призмами из KBr. Перед снятием спектров полимер тщательно высушивали в вакууме.

### Выходы

1. Показана возможность получения кристаллических полимеров окиси триметилэтилена на катализаторах  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (1 : 1),  $\text{Al}(\text{O-изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$ . Увеличение концентрации катализатора и повышение температуры полимеризации приводят к увеличению скорости полимеризации. Суммарная энергия активации при полимеризации окиси триметилэтилена на катализаторе  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (1 : 1) равна 11,1 ккал/

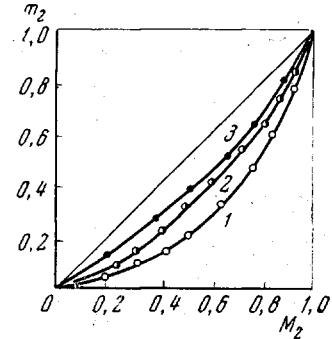


Рис. 3. Кривые сополимеризации 3-метил-3-хлорметилоксациклогубутана ( $M_1$ ) с окисью триметилэтилена ( $M_2$ ) на различных катализаторах:

1 —  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $-50^\circ$ ;  $r_1 = 3,60 \pm 0,10$ ;  $r_2 = 0,31 \pm 0,4$ ;  
2 —  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (1 : 1);  $0^\circ$ ;  $r_1 = 2,25 \pm 0,25$ ;  $r_2 = 0,48 \pm 0,14$ ;  
3 —  $\text{Al}(\text{O-изо-}\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $+80^\circ$ ;  $r_1 = 1,77 \pm 0,15$ ;  $r_2 = 0,75 \pm 0,13$

/моль). Анионные катализаторы (металлический Li, LiC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> и CH<sub>3</sub>ONa) не эффективны для полимеризации окиси trimetilэтилена.

2. Показана возможность сополимеризации окиси trimetilэтилена и 3-метил-3-хлорметилюксациклогубутана на катализаторах BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O (1 : 1) и Al(O-изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> и определены константы сополимеризации.

3. Найдено, что на катализаторах BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O (1 : 1) и Al(O-изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> сополимеризация окиси trimetilэтилена с тетрагидрофураном не происходит и при этом ингибируется и гомополимеризация окиси trimetilэтилена.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 XI 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sh. I sh i d a, Bull. Chem. Soc., Japan, 33, 924, 1960.
2. D. J. W o r s f o l d, A. M. E a s t h a m, J. Amer. Chem. Soc., 79, 897, 1957.
3. Н. М. Г е л л е р, В. А. К р о п а ч е в, Б. А. Д о л г о п л о с к, Высокомолек. соед., 8, 450, 1966.
4. L. A. D i c k i n s o n, J. Polymer Sci., 58, 857, 1962.
5. Т. Н. К у р е н ь г и на, Л. В. А л ф е р о в а, В. А. К р о п а ч е в, Высокомолек. соед., 8, 293, 1966.
6. T. S a e g u s a, H. I m a i, J. F u r u k a w a, Makromolek. Chem., 56, 55, 1962.

#### POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF TRIMETHYLETHYLENE OXIDE

N. M. Geller, N. S. Kirikova, V. A. Kropachev,  
B. A. Dolgoplosk

#### Summary

Possibility of preparation of crystalline polymers on trimethylene oxide on catalyst BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O (1 : 1) and Al(O-изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> has been considered. Increase of catalyst concentration and temperature bring higher polymerization rates. Total activation energy for catalyst Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O is 11.1 kcal/mol. Anionic catalysts (Li, CH<sub>3</sub>ONa, LiC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) are not effective for polymerization due to high basidity of the oxide. Mechanism accounting for low molecular polytrimethyleneoxide has been proposed. Copolymerization constants of 3-methyl-3-chlormethyloxetane with trimethylene oxide on catalysis BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O (1 : 1) and Al(O-изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> have been determined. Absence of co- and homopolymerization in the mixture tetrahydrofuran has been shown.