

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 1

УДК 66.095.26:678.55-12

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ГЛИЦИДИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

*В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко,  
Г. Н. Горшкова, В. С. Богданов*

Как указывается во многих работах, при совместной полимеризации циклических эфиров по катионному механизму активность мономера определяется легкостью перевода его в оксониевый ион, т. е. основностью мономера [1—3]. В соответствии с этим принципом сополимеры тетрагидрофурана с  $\alpha$ -окисями, как правило, обогащены звеньями более основного тетрагидрофурана [4].

Процесс становится более сложным, когда в системе присутствуют другие доноры электронов. Так, простые эфиры и другие кислородсодержащие соединения являются эффективными агентами передачи цепи [5]. Конкурирующая способность полиэфирного кислорода показана Ениколопянном [6, 7].

Представлялось интересным изучить влияние кислородного атома боковой цепи одного из мономеров на процесс сополимеризации окисей с разной основностью циклов.

Мы исследовали сополимеризацию тетрагидрофурана (ТГФ) с метилглицидиловым (МГЭ) и аллилглицидиловым (АГЭ) эфирами, основность кислорода боковой цепи которых сопоставима с основностью кислорода цикла ТГФ [8]. Полимеризацию проводили в присутствии тетрагидрофураната фтористого бора и триэтилоксонийтетрафторбората.

### Экспериментальная часть

ТГФ сушили и перегоняли над натрием, встряхивали и хранили над сплавом калий — натрий. Мономер приобретал характерную голубоватую окраску, что свидетельствовало о высокой степени его чистоты и практическом отсутствии воды [9]. Окись пропилена (ОП) перегоняли на колонке с 10—12 теоретическими тарелками, отбирали фракцию, кипящую при 35,0—35,2° и сушили молекулярными ситами; содержащие воды — 0,004 %. Метилглицидиловый эфир получали по методике [10], сушили гидридом кальция и молекулярными ситами; содержание воды — 0,007 %. Аллилглицидиловый эфир перегоняли с абсолютным бензolem, далее сушили и хранили над молекулярными ситами; содержание воды — 0,008 %. Тетрагидрофуранат фтористого бора, полученный насыщением тетрагидрофурана газообразным  $\text{BF}_3$ , перегоняли в вакууме в токе сухого агрона во взвешенные ампулки, которые отпаивали. Эти навески использовали потом при полимеризации. Триэтилоксонийтетрафторборат получали по методу Meerweinса [11], навески брали так же, как для тетрагидрофураната  $\text{BF}_3$  и хранили в сосуде Дьюара с сухим льдом. Полимеризацию вели в ампулах в блоке при 0°. Дозировку мономеров осуществляли на высоковакуумной установке. Обрывы осуществляли раствором аммиака в метаноле; эффективность обрыва проверяли хроматографически и по выходу полимера. При фракционировании в качестве растворителя использовали метанол, а осадителя — воду.

Анионную полимеризацию ГЭ проводили в присутствии порошкообразного КОН (весовое соотношение катализатор : мономер 1 : 50) в гексане (по объему 1 : 1) при 70° в течение 24 час. Выход полимеров 70—80 %. Техника дозировки катализатора, мономеров и растворителя та же, что и катионной полимеризации. ИК-спектры полимеров (рис. 1) снимали на двухлучевом спектрофотометре UR-10. Образцы иссле-

довали в виде растворов в  $\text{CCl}_4$  (12,3 г/л). Состав сополимеров ТГФ-АГЭ определяли графически по предварительно полученной с помощью смесей гомополимеров кривой зависимости интегральной интенсивности полосы  $930 \text{ cm}^{-1}$  от мольной доли АГЭ. Эта полоса поглощения соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям С—Н связи при двойной связи АГЭ и полностью отсутствует в спектре гомополимера ТГФ.

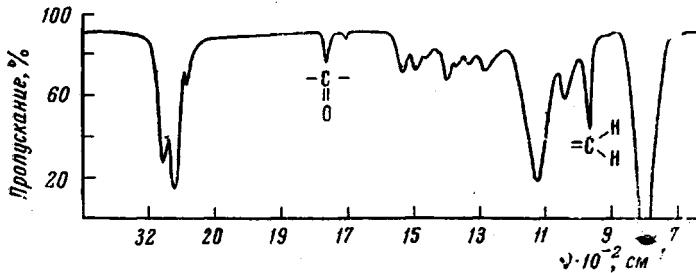


Рис. 1. ИК-спектр гомополимера АГЭ

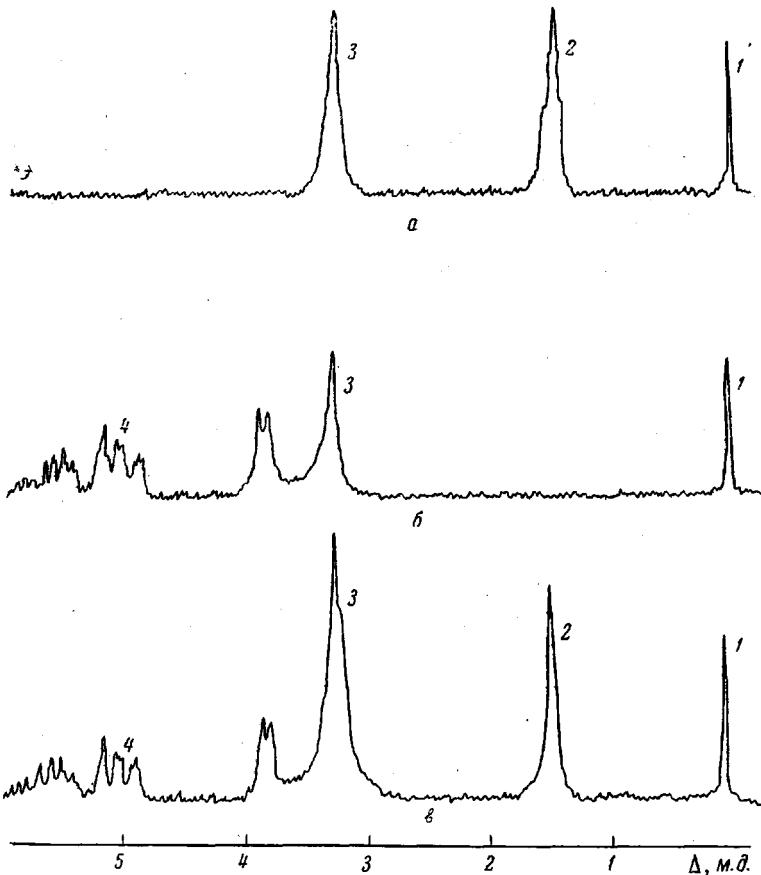


Рис. 2. Спектры ЯМР: а — гомополимер ТГФ; б — гомополимер АГЭ; в — сополимер ТГФ — АГЭ (1:1)

Отнесение пиков: 1 — гексаметилдисилоксан; 2 —  $-\text{C}-\text{CH}_2-$ ; 3, а —  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ; 3б, в —  $-\text{O}-\text{CH}_2$  и  $\text{O}-\text{CH}$ ; 4б, в —  $=\text{CH}_2$ .

Интенсивность поглощения определяли по площади полосы поглощения. Относительная ошибка метода не превышала 5 %.

Спектры ЯМР получены на приборе РС-60, при комнатной температуре, растворитель —  $\text{CCl}_4$  (концентрация 5 % вес.). Состав сополимеров ТГФ — АГЭ на основании этих спектров (рис. 2) рассчитывали следующим образом. В спектре гомополимера ТГФ имеется сигнал протонов  $-\text{C}-\text{CH}_2-$ . В спектре гомополимера АГЭ этот сигнал отсутствует но присутствует сигнал протонов  $=\text{CH}_2$ . Вычисляя по интегральной кри-

вой соотношения интенсивностей этих сигналов, определяли состав сополимера, используя графическую зависимость состава сополимера от отношения протонов  $=\text{CH}_2 : -\text{C}-\text{CH}_2$  при разном исходном соотношении мономеров. Аналогичным образом, по отношению сигналов  $-\text{CH}_3 : -\text{C}-\text{CH}_2$  спектров ЯМР (рис. 3) определяли состав сополимеров ТГФ-ОП.

Содержание эпоксидных групп в гомополимерах ГЭ определяли по методу [12].

### Результаты и их обсуждение

Доказательство факта сополимеризации органических окисей имеет принципиальное значение, поскольку собственно сополимеры окисей образуются не всегда [13].

В табл. 1 представлены результаты фракционирования полимера, полученного из эквимолекулярной мономерной смеси ТГФ — АГЭ. Анализ ИК-

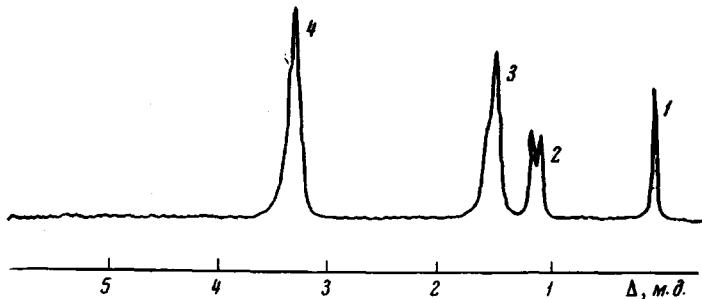


Рис. 3. Спектр ЯМР сополимера ТГФ : ОП (мольное соотношение 66,0 : 34,0):

1 — гексаметилдисилоксан; 2 —  $-\text{C}-\text{CH}_3$ ; 3 —  $-\text{C}-\text{CH}_2$ ; 4 —  $-\text{O}-\text{CH}_2$  и  $-\text{O}-\text{CH}-$

спектров фракций полимера показывает, что состав первых трех фракций, составляющих 83,5 % от веса полимера, мало отличается друг от друга. Это свидетельствует о том, что имеет место сополимеризация. Наряду с сополимером образуется небольшое количество гомополимера АГЭ.

Таблица 1

#### Фракционирование сополимера ТГФ — АГЭ

Фракция, №	Доля фракции, вес. %	$[\eta]$ в $\text{CCl}_4$	Состав сополимера, %	
			ТГФ	АГЭ
1	45,4	0,56	52,0	48,0
2	22,5	0,20	51,0	49,0
3	15,6	0,145	49,5	50,5
4	8,5	0,130	38,0	62,0
5	6,4	—	0	100*

\* В пределах точности метода, т. е.  $\pm 5\%$ .

Доказательством факта сополимеризации является также и то, что сополимеры ТГФ и АГЭ хорошо растворимы в метаноле, в то время как гомополимер ТГФ в нем нерастворим.

На рис. 4 представлены экспериментальные результаты изучения зависимости состава сополимеров, полученных на разных катионных катализаторах, от состава исходной мономерной смеси. На основании характера этой зависимости можно говорить о сопоставимой активности глицидиловых эфиров (ГЭ) с активностью ТГФ в реакциях совместной полимеризации по катионному механизму, что не находит объяснения в рамках критерия основности циклов. Относительно более высокое содержание звеньев

ГЭ в сополимерах, полученных в присутствии тетрагидрофураната фтористого бора, по сравнению с сополимерами, полученными в присутствии  $[(C_2H_5)_3O]BF_4$ , обусловлено участием ГЭ (в первом случае) в акте инициирования, что видно из результатов, представленных в табл. 2 и 3. Такое участие оказывается заметным при малой длине полимерных цепей, однако, это, как видно из полученных данных, не является основной причиной повышенной активности ГЭ при катионной сополимеризации их с ТГФ.

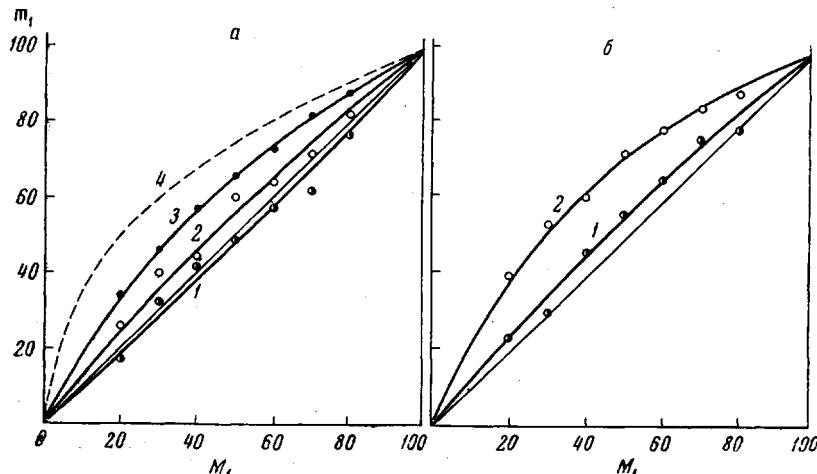


Рис. 4. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси:  
 а: 1 — ТГФ — МГЭ (элементарный анализ); 2 — ТГФ — АГЭ (ЯМР); 3 — ТГФ — ОП (ЯМР); 4 — ТГФ — ОЭ [16]. Катализатор — тетрагидрофуранат фтористого бора, с = 0,10 моль/л; б: 1 — ТГФ — МГЭ; 2 — ТГФ — АГЭ. Катализатор —  $BF_4(C_2H_5)_3O$ , с = 0,025 моль/л. m<sub>1</sub> и M<sub>1</sub> — содержание ТГФ в сополимере и исходной смеси соответственно (моль %).

Существующие в настоящее время методы не позволяют определить основность кислородного атома цикла ГЭ. Тем не менее приближенно оценить эту величину можно. В [8] для производных этиленоксида установлено, что величины констант основности  $pK_a$  линейно зависят от констант

Таблица 2

**Зависимость молекулярного веса и состава сополимера ТГФ—АГЭ от концентрации тетрагидрофураната фтористого бора при малых степенях превращения  
(Соотношение мономеров — равномольное)**

Концентрация катализатора, моль/л	Выход полимера, вес. %	Состав сополимера, мол. %		Молекулярный вес сополимера (эбулиоскопия)
		ТГФ	АГЭ	
0,2	10,4	63,5	36,5	1180
0,1	19,7	60,5	39,5	1220
0,05	8,7	70,5	29,5	1400
0,025	5,6	71,5	28,5	1290

полярности заместителя  $\sigma^*$ . Такая корреляция позволила нам приближенно оценить основность циклов ГЭ. В табл. 4 приведены числовые значения констант полярности заместителей и констант основности некоторых производных оксида этилена, в том числе и изучаемых нами ГЭ.

Из таблицы 4 видно, что основность циклов ГЭ меньше основности оксида этилена (ОЭ) и оксида пропилена (ОП). В силу этого можно было ожи-

дать меньшей активности ГЭ по сравнению с активностью ОП и ОЭ при катионной сополимеризации с ТГФ. Экспериментальные данные по сополимеризации ТГФ — АГЭ, ТГФ — МГЭ и ТГФ — ОП, а также данные Мербаха и Адикофа по сополимеризации ТГФ — ОЭ [16] свидетельствуют об

Таблица 3

Зависимость молекулярного веса и состава сополимера  
ТГФ—АГЭ от концентрации  $[(C_2H_5)_3O]BF_4$  при малых  
степенях превращения  
(соотношение мономеров — равномольное)

Концентрация катализатора, моль/л	Выход полимера, вес. %	Состав сополимера, мол. %		Молекулярный вес сополимера (збулиоскопия)
		ТГФ	АГЭ	
0,2	10,4	69,0	31,0	1500
0,1	12,2	70,0	30,0	1830
0,05	12,4	67,5	32,5	1870
0,025	10,1	72,0	28,0	2320

обратном (см. рис. 4, а). ОП, так же как и ОЭ, оказались менее активными, чем глицидиловые эфиры.

Таблица 4

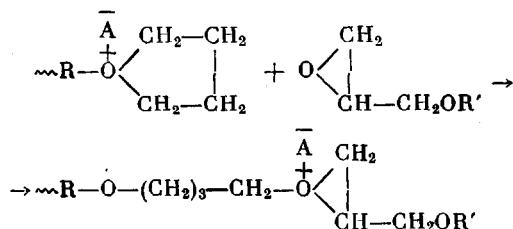
Числовые значения констант полярности заместителя  $\sigma^*$  Тафта [14], индукционных констант заместителя  $\sigma_I$  (алифатических) [15] и констант основности  $pK_B$  [8]

X в $CH_2-CH-X$	$\sigma^*$	$\sigma_I$	$pK_B$ циклов
$ClCH_2$	1,05	0,17	8,9
$C_6H_5OCH_2$	0,85	0,14	8,4 <sup>б</sup>
$CH_2=CH-CH_2OCH_2$	—	0,11 <sup>в</sup>	8,2 <sup>б</sup>
$CH_3OCH_2$	0,52	0,09	8,0 <sup>б</sup>
H	0,49	0,00)	7,3
$CH_3$	(0,00)	(0,05)	7,0

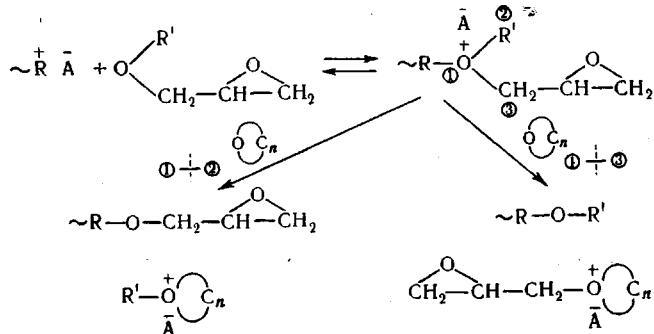
<sup>a</sup> +  $pK_B$  диэтилового эфира = 5,2; ТГФ = 5,0; <sup>б</sup> — рассчитано с помощью линейной зависимости  $pK_B = 6,95\sigma_I + 7,45$  (рис. 5); <sup>в</sup> — рассчитано на основании правила аддитивности [15].

Повышенную активность глицидиловых эфиров в реакции совместной полимеризации с тетрагидрофураном по катионному механизму с нашей точки зрения можно объяснить участием кислородного атома заместителя ГЭ в актах передачи и роста цепи.

Наряду с нормальным ростом полимерной цепи



может происходить передача цепи на мономер по схеме:



Это должно приводить к образованию более коротких макромолекул с концевыми функциональными группами. Анализ концевых групп показал, что каждая из двух полимерных цепей гомополимера МГЭ, полученного по катионному механизму, содержит эпоксидную группу. Полимер, полученный по анионному механизму, эпоксигруппы не содержит. Еще одним доказательством реакции передачи цепи на кислород боковой цепи ГЭ явилось

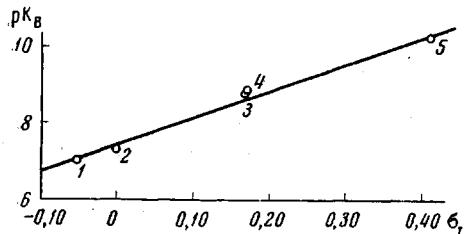
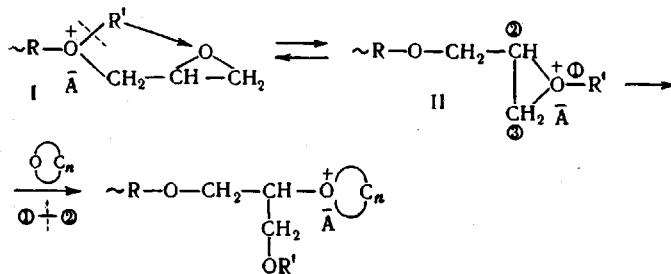


Рис. 5. Зависимость  $pK_b - \sigma_1$  для некоторых монозамещенных окиси этилена:

1 — окись пропилена, 2 — окись этилена,  
3 — эпихлоргидрин, 4 — эпихлоргидрин,  
5 — окись трифторметилэтилена

вхождение фрагментов диаллилового эфира (ДАЭ) в состав гомополимера ТГФ при катионной полимеризации последнего в среде ДАЭ. На рис. 6 представлен спектр ЯМР этого полимера. На основании ЯМР-спектра и величины молекулярного веса установлено, что каждая полимерная цепь имеет примерно две концевые аллильные группы. В условиях катионного процесса полимеры с концевыми эпоксигруппами могут вступать в реакции сополимеризации с образованием разветвленных сополимеров, независимо от наличия акта передачи цепи на полимер с разрывом.

Оксониевый ион I из-за близости эпоксигруппы к активному центру может образовать также линейный сополимер в результате «изомеризационного» роста цепи по схеме:



Если в циклическом оксониевом ионе II будет способна к разрыву и связь 1—3, то в сополимере должны будут присутствовать звенья иной, чем указано на схеме природы, а именно  $\sim O-CH_2-CH(OH_2^+)-CH_2-O \sim$ .

$OR'$

На рис. 7, 8 представлены спектры ЯМР гомополимеров МГЭ и АГЭ, полученных по анионному и по катионному механизмам. Эти спектры сви-

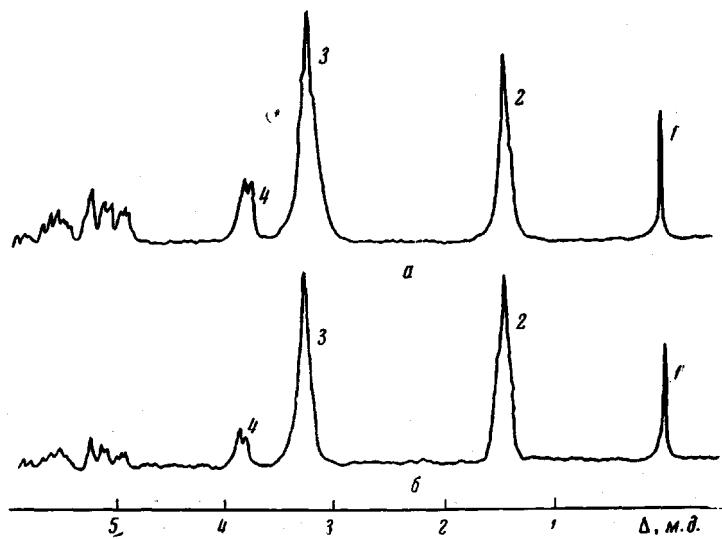


Рис. 6. Спектры ЯМР:

*a* — сополимер ТГФ : АГЭ (1 : 1), конверсия — 92%,  $[\eta] = 0,54$ ; *b* — гомополимер ТГФ, полученный полимеризацией ТГФ в среде диаллилового эфира в присутствии 5 вес.% тетрагидрофураната фтористого бора;  $[\eta] = 0,13$ ; мол. вес. 1,460  
 1 — гексаметилдисилоксан; 2 —  $-\text{C}-\text{CH}_2-$ ; 3а —  $-\text{O}-\text{CH}_2$  и  $-\text{O}-\text{CH}-$ ;  
 3б —  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ; 4 —  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ -аллил

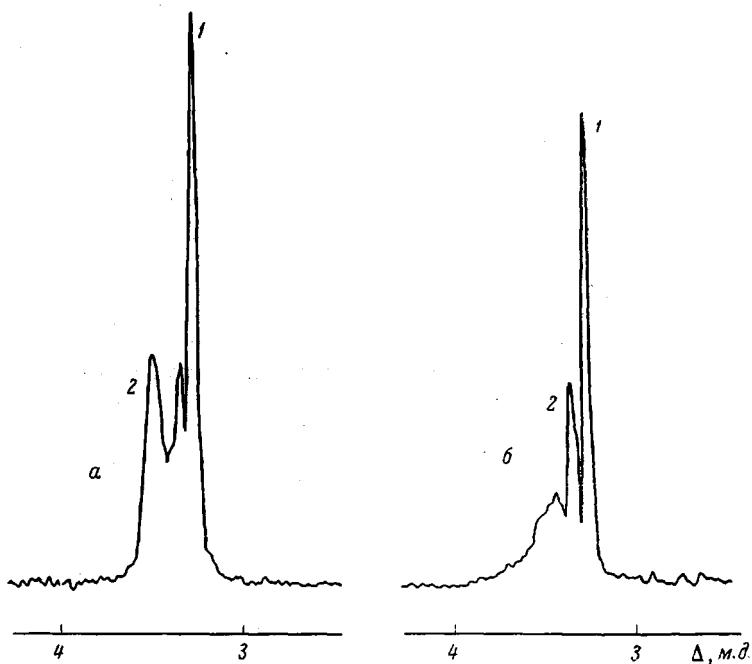


Рис. 7. Спектры ЯМР гомополимера МГЭ, полученного в присутствии 2 вес.% КОН (*a*) и 0,10 моль/л тетрагидрофураната фтористого бора (*b*):

1 —  $-\text{O}-\text{CH}_3$ ; 2 —  $-\text{O}-\text{CH}_2$  и  $-\text{O}-\text{CH}-$

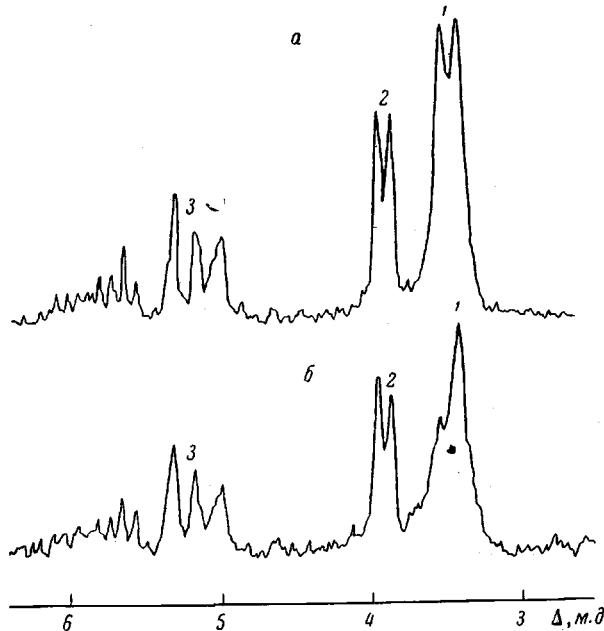


Рис. 8. Спектры ЯМР гомополимера АГЭ: а — катализатор KOH (2 вес. %); б — тетрагидрофуранат фтористого бора, с = 0,10 моль/л:  
1 —  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  и  $\text{O}-\text{CH}-$ ; 2 —  $-\text{O}-\text{CH}_2$ -аллил; 3 —  $\text{CH}_2$

действуют о различном строении полимеров. Ответить на вопрос, является ли это различие в спектрах следствием реакции «изомеризационного» роста, пока не представляется возможным.

Наличие кислорода в боковой цепи ГЭ, вероятно, может влиять и на процесс сольватации растущего макроиона. Если по этой причине концентрация ГЭ вблизи активного центра будет выше, чем в объеме, то сополимер также будет обогащаться звеньями ГЭ.

На рис. 9 представлены кривые зависимости молекулярного веса полимеров при малых степенях превращения от состава исходной смеси мономеров. Общим для всех пар мономеров является уменьшение молекулярного веса с увеличением в исходной смеси доли  $\alpha$ -окиси. Характер этого уменьшения, однако, различен. В случае пары ТГФ — ОП для смесей, содержащих более 30 мол. % ОП, молекулярный вес остается постоянным. Для сополимеров ТГФ — АГЭ при содержании 20—80 мол. % АГЭ в исходной смеси наблюдается уменьшение молекулярного веса, хотя и незначительное. В случае пары ТГФ — МГЭ понижение молекулярного веса равномерно на всем протяжении состава смеси мономеров. Указанные зависимости в определенной степени можно

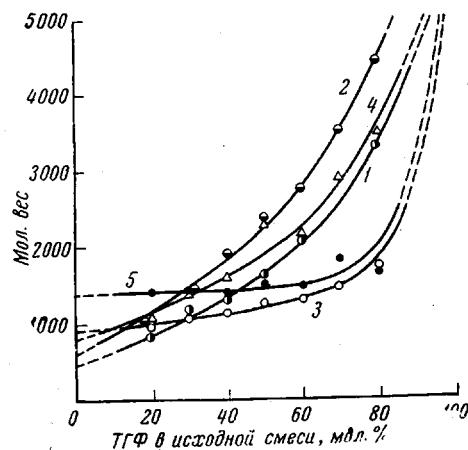
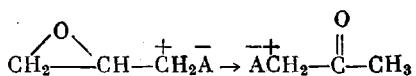


Рис. 9. Зависимость молекулярного веса (эбулиоскопический) сополимеров от состава исходной смеси мономеров при степенях превращения 8—13%:  
1, 2 — ТГФ — МГЭ; 3, 4 — ТГФ — АГЭ; 5 — ТГФ — ОП. Катализаторы: 1, 3, 5 — тетрагидрофуранат фтористого бора, с = 0,10 моль/л, 2, 4 —  $\text{BF}_4[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]$ , с = 0,025 моль/л

связать с протеканием в полимеризационной системе реакций передачи цепи на мономер. Обе предполагаемые реакции в большей степени, по-видимому, будут выражены в случае МГЭ из-за большей основности кислорода заместителя МГЭ и большей подвижности метильного радикала по сравнению с аллильным.

В заключение отметим, что в ИК-спектре гомополимера АГЭ в области  $1730 \text{ см}^{-1}$  нами обнаружена полоса поглощения карбонильной группы (см. рис. 1). Образование карбонильных групп при катионной полимеризации глицидиловых эфиров ранее уже отмечалось Сорокиным и Кочновой [17]. Одной из причин появления карбонильных групп в полимере может быть изомеризация начинаящего новую цепь эпоксикатиона, образующегося при распаде оксониевого иона I:



или изомеризация эпоксигруппы [18] полимера.

В свете полученных результатов, а также данных по сополимеризации фенилглицидилового эфира с тетрагидрофураном [1] можно предположить, что специфичное поведение в реакциях катионной полимеризации окисей, имеющих в заместителях гетероатомы — доноры электронов, является, по-видимому, общим явлением. Оно определяется степенью участия гетероатома заместителя в реакциях с растущим макрокатионом или ионом оксония и, возможно, процессами сольватации.

### Выводы

1. Обнаружена необычная активность глицидиловых эфиров в реакции совместной полимеризации с тетрагидрофураном по катионному механизму.

2. Высказано предположение, что причиной повышенной активности глицидиловых эфиров является участие кислорода боковой цепи мономера в актах передачи и роста полимерной цепи.

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

Поступила в редакцию  
3 I 1968

### ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1010, 1965.
- S. Iwatsuki, N. Takigawa, M. Okada, Y. Yamashita, Y. Ishii, J. Polymer Sci., B2, 549, 1964.
- Н. М. Геллер, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев, Тезисы докл. на 12-й научной конференции Ин-та высокомолекулярных соединений, 1965, стр. 128.
- Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okada, S. Iwatsuki, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2121, 1966.
- P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, Advancis in Polymer Sci., 4, 552, 1967.
- Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., 58, 1301, 1962.
- Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, 35, 714, 1966.
- Г. Н. Горшкова, З. Б. Баринова, В. Т. Александрина, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 312.
- A. V. Tobolsky, A. Renbaum, A. Eisenberg, J. Polymer Sci., 45, 347, 1960.
- V. Ulbrich, I. Makes, M. Jurecek, Collect. Czech. Chem. Communicat., 29, 1466, 1964.
- H. Meierwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willtang, Prakt. Chem., 154, 111, 1939.
- A. M. Eastham, J. Chem. Soc., 1952, 1936.
- Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965, стр. 375.
- R. W. Taft, Jr., I. C. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5343, 1959.
- В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, изд-во «Химия», 1967.

16. W. G. Murbach, A. Adicoff, *Industr. and Engng Chem.*, **52**, 772, 1960.
  17. М. Ф. Сорокин, З. А. Коchnova, Сб. Гетероцепочные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 101.
  18. Ф. Г. Пономарев, Докл. АН СССР, **98**, 87, 1954.
- 

## SOME FEATURES OF CATIONIC COPOLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN WITH GLYCIDYL ETHERS

*V. A. Ponomarenko, A. M. Khomutov, S. I. Il'chenko,  
G. N. Gorshkova, V. S. Bogdanov*

### Summary

At study of cationic copolymerization of tetrahydrofuran (FHF) with glycidyl ethers (GE) in presence of tetrahydrofuranate of  $\text{BF}_3$  in mass at 0°C it has been found unexpected activity of GE which cannot be understood in terms of basidity criterion for cyclic monomers. This fact can be explained with participation of oxygen atom of side chain in GE in chain transfer and in possibly «isomerization» growth taking place in parallel with normal propagation. Oxygen atom of the substituent may participate in solvation of growing macro ion.