

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

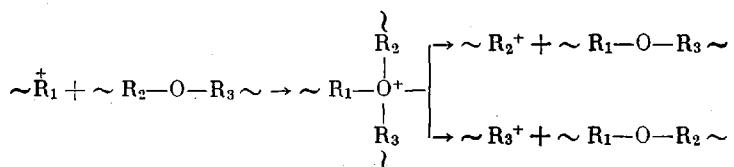
1969

УДК 66.095.264.678(55+744)-13

### О РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕР С РАЗРЫВОМ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛ-*n*-БУТИЛОВОГО ЭФИРА И ЭПИХЛОРГИДРИНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЙ — ВОДА

*B. A. Пономаренко, A. M. Хомутов, A. P. Алимов,  
B. C. Навлов*

При катионной полимеризации и сополимеризации кислородсодержащих мономеров необходимо учитывать возможность протекания реакции передачи цепи через полимер с разрывом (ПЦР). Наличие такого акта при полимеризации и сополимеризации кислородсодержащих мономеров может влиять на строение и состав полученных продуктов. Впервые на возможность протекания реакции ПЦР в процессах полимеризации указал Ениколопян [1]. В случае катионной полимеризации кислородсодержащих мономеров реакция ПЦР в общем виде может быть представлена следующей схемой:



Строгим химическим доказательством наличия реакции ПЦР может служить факт образования блок- и привитых сополимеров в условиях, когда принципиально нет иного способа их образования, кроме как в результате реакции ПЦР [2]. Одним из методов идентификации реакции ПЦР является проведение полимеризации одного мономера в присутствии гомополимера другого мономера. Образование блок- и привитых сополимеров в этом случае свидетельствует о протекании реакции ПЦР наряду с полимеризацией [2]. С целью выяснения возможности протекания реакции ПЦР при сополимеризации винилалкилового эфира и простого циклического эфира в присутствии каталитической системы триэтилалюминий (ТЭА) — вода [3] нами была осуществлена полимеризация простого циклического эфира в присутствии гомополимера винилалкилового эфира и полимеризация винилалкилового эфира в присутствии гомополимера простого циклического эфира под действием вышеуказанной каталитической системы. В качестве винилалкилового эфира был взят винил-*n*-бутиловый эфир (ВБЭ), в качестве простого циклического эфира — эпихлоргидрин (ЭХГ). Привитые сополимеры винил-*n*-бутилового эфира и простого циклического эфира [3,3-бис-(хлорметил)оксациклобутана] впервые были получены Розенбергом и Ениколопяном [4] в результате реакции передачи цепи через полимер с разрывом, протекающей между соответствующими гомополимерами.

## Экспериментальная часть

Приготовление и очистка исходных веществ. Методика приготовления катализатора ТЭА-вода (мольное соотношение 1:0,5), очистка ВБЭ, ЭХГ и гептана описаны в работе [3]. Бензол сушили хлористым кальцием и металлическим натрием, кипятили и перегоняли над металлическим натрием. После этого бензол дегазировали в вакуумной установке и хранили в ампуле на вакуумной гребенке над сплавом калия с натрием. Чистоту мономеров и растворителей контролировали газожидкостной хроматографией.

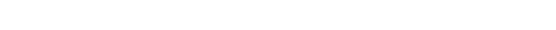
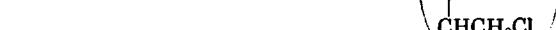
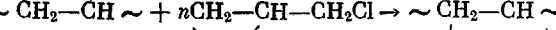
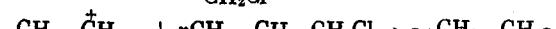
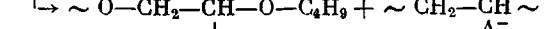
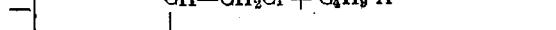
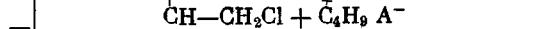
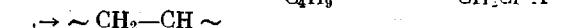
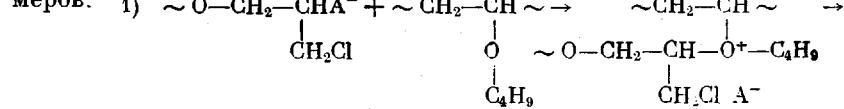
Исходные гомополимеры ВБЭ (молекулярный вес 500 000) и ЭХГ (молекулярный вес 85 000) были получены в присутствии каталитических систем ТЭА-вода-ЭХГ [5] и ТЭА-вода соответственно и были очищены растворением в бензоле и осаждением метанолом с последующей сушкой до постоянного веса.

Проведение эксперимента. Опыты проводили в запаянных ампулах. В ампулу помещали навеску гомополимера весом около 0,5 г, присоединяли ампулу к вакуумной гребенке и откачивали полимер в вакууме  $1 \cdot 10^{-3}$  мм до полного удаления летучих веществ. Далее переконденсировали в ампулу 4 мл растворителя (гептана или бензола) и растворяли полимер. После полного растворения полимера в ампулу из прибора Шленка в атмосфере аргона добавляли раствор катализатора ТЭА-вода в гептане (концентрация катализатора в гептане 1 моль/л). Ампулу присоединяли к вакуумной гребенке, дегазировали содержимое ампулы и переконденсировали в ампулу 1 г мономера (для мономерного ВБЭ еще и 0,02 мл ЭХГ как со-катализатора, ибо ВБЭ не полимеризуется под действием каталитической системы ТЭА-вода при мольном соотношении ТЭА : вода > 1 [6]). Концентрация катализатора в реакционной смеси равна 0,045 моль/л в случае мономерного ВБЭ и 0,05 моль/л в случае мономерного ЭХГ. Концентрация катализатора по отношению к мономеру в обоих случаях составляла 2,5 мол. %.

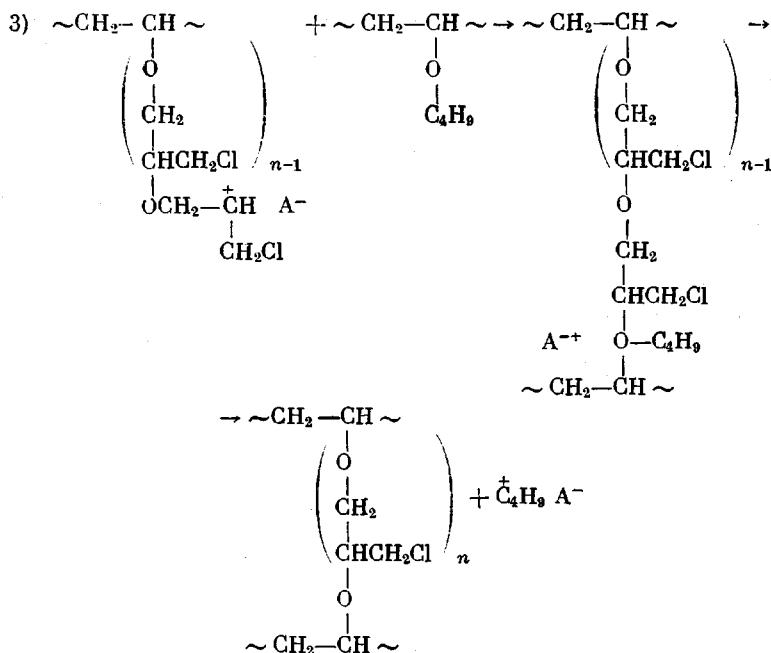
Ампулу отпаивали и помещали в термостат при 20°. Через 144 часа ампулу вскрывали, содержимое ампулы переносили в колбу и экстрагировали полученный продукт гептаном, ацетоном и бензolem. Экстракцию полимерного продукта органическими растворителями проводили по методике, применяемой для экстракции полимеров винилалкиловых эфиров метилэтилкетоном [7]. Полученные фракции высушивали в вакууме до постоянного веса. Состав фракций рассчитывали по результатам анализа на хлор.

### Результаты и их обсуждение

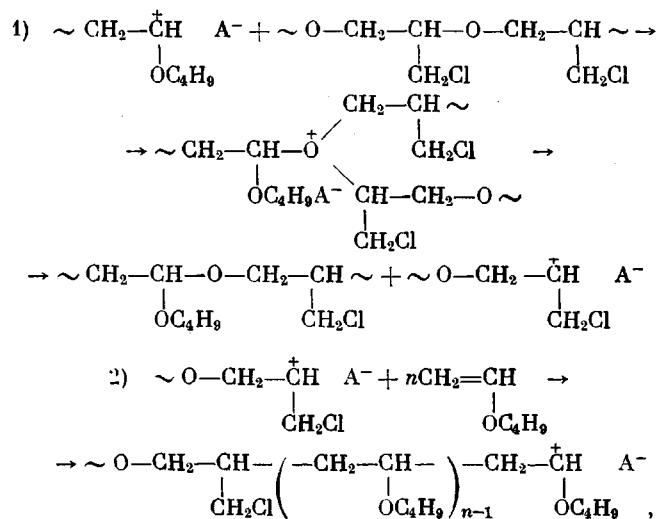
Так как в макромолекуле полиэтихлоридрина (ПЭХГ) атомы кислорода находятся в главной цепи, а в макромолекуле поливинил-*n*-бутилового эфира (ПВБЭ) — в боковых цепях полимерной молекулы, при проведении полимеризации ЭХГ в присутствии ПВБЭ в результате актов передачи цепи через полимер с разрывом возможно образование привитых сополимеров:



и спищих сополимеров.



При проведении полимеризации ВБЭ в присутствии ПЭХГ возможно образование блок-сополимеров



а также привитых и спищих сополимеров по приведенной выше схеме.

Для выделения блок- и привитых сополимеров был применен метод селективной экстракции, основанный на том, что из выбранной пары растворителей каждый растворяет гомополимер одного мономера, но не растворяет гомополимер другого мономера [8]. В данном случае в качестве растворителей были применены гептан и ацетон: ПВБЭ растворим в гептане, но не растворяется в ацетоне, ПЭХГ растворим в ацетоне, но не растворяется в гептане. Надежность метода селективной экстракции для нашего случая была подтверждена количественным разделением искусственно приготовленной смеси ПВБЭ и ПЭХГ [3].

В табл. 1 приведены данные о селективной экстракции продукта, полученного при полимеризации ЭХГ в присутствии ПВБЭ в гептане под действием катализатора ТЭА — вода. Как видно из приведенных данных, фракция, растворимая в гептане, содержит звенья ЭХГ, что свидетельствует, вероятно, об образовании привитого сополимера ВБЭ и ЭХГ. Фракция, растворимая в ацетоне, представляет собой гомополимер ЭХГ (содержание хлора в ПЭХГ равно 38,4%). Выделена также фракция, нерастворимая в гептане и ацетоне, но растворимая в бензole. Эта фракция обогащена

Таблица 1

Селективная экстракция продукта, полученного при полимеризации ЭХГ в присутствии ПВБЭ в гептане под действием катализатора ТЭА — вода  
(Взято 1 г ЭХГ, 0,5 г ПВБЭ, получено 1,19 г полимерного продукта)

Растворитель для фракции	Содержание фракции, г	Содержание хлора, вес. %	Состав фракции, мол. %	
			ВБЭ	ЭХГ
Гептан	0,22	2,39	93,3	6,7
Ацетон	0,62	38,26	—	100,0
Бензол	0,09	6,24	82,6	17,4
Остаток, нерастворимый в кипящих органических растворителях	0,26	14,34	60,8	39,2

Таблица 2

Селективная экстракция продукта, полученного при полимеризации ЭХГ в присутствии ПВБЭ в бензole под действием катализатора ТЭА — вода  
(Взято 1 г ЭХГ, 0,46 г ПВБЭ, получено 0,71 г полимерного продукта)

Растворитель для фракции	Содержание фракции, г	Содержание хлора, вес. %	Состав фракции, мол. %	
			ВБЭ	ЭХГ
Гептан	0,24	1,10	96,9	3,1
Ацетон	0,17	38,30	—	100,0
Остаток, нерастворимый в кипящих органических растворителях	0,30	19,86	46,3	53,7

звеньями ВБЭ, но содержание звеньев ЭХГ в ней больше, чем во фракции, растворимой в гептане. Эта фракция также, по-видимому, представляет привитый сополимер ВБЭ и ЭХГ. Остающийся после экстракции гептаном, ацетоном и бензолом полимер содержит примерно равное количество звеньев ВБЭ и ЭХГ. Этот сополимер не растворяется в кипящем бензole, толуоле, гептане, ацетоне, диоксане, серном эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде, что свидетельствует о его трехмерном строении. Образование поперечных связей при полимеризации ЭХГ в присутствии ПВБЭ, приводящее к спшивке последнего, происходит, по-видимому, по приведенной выше схеме.

При проведении полимеризации ЭХГ в присутствии ПВБЭ в бензole также образуется спицкий сополимер, содержащий примерно одинаковое количество звеньев ВБЭ и ЭХГ (табл. 2).

При селективной экстракции продукта, полученного при полимеризации ВБЭ в присутствии ПЭХГ в бензole, установлено (табл. 3), что фрак-

ции, растворимые в гептане и ацетоне, содержат звенья обоих мономеров, что свидетельствует, очевидно, об образовании блок- и привитых сополимеров ВБЭ и ЭХГ за счет реакции ПЦР. В этом случае также образуется спицкий сополимер, содержащий примерно одинаковое количество звеньев ВБЭ и ЭХГ, однако выход спицкого сополимера здесь гораздо меньше, чем при полимеризации ЭХГ в присутствии ПВБЭ.

Образование сополимеров при полимеризации ЭХГ в присутствии ПВБЭ или при полимеризации ВБЭ в присутствии ПЭХГ свидетельствует о протекании реакции ПЦР в этих случаях наряду с полимеризацией. Сле-

Таблица 3

**Селективная экстракция продукта, полученного при полимеризации ВБЭ в присутствии ПЭХГ в бензоле под действием катализитической системы ТЭА — вода — ЭХГ**  
(Взято 1 г ВБЭ, 0,45 ПЭХГ, получено 0,68 г полимерного продукта)

Растворитель для фракции	Содержание фракции, г	Содержание хлора, вес. %	Состав фракции, мол. %	
			ВБЭ	ЭХГ
Гептан	0,19	0,8	97,8	2,2
Ацетон	0,45	35,6	6,8	93,2
Остаток, нерастворимый в кипящих органических растворителях	0,04	15,9	56,7	43,3

довательно, и при сополимеризации ВБЭ и ЭХГ под действием катализитической системы ТЭА — вода возможно протекание реакции ПЦР, что приведет к образованию привитых и спицких сополимеров. Действительно, как отмечено нами ранее (3), продукт, полученный при сополимеризации ВБЭ и ЭХГ в блоке под действием катализитической системы ТЭА — вода при глубоких конверсиях мономеров, содержит фракцию, имеющую трехмерное строение, что свидетельствует о протекании реакции ПЦР в данном случае. Таким образом, при сополимеризации ВБЭ и ЭХГ в присутствии катализитической системы ТЭА — вода наряду со статистическими сополимерами могут образовываться привитые и спицкие сополимеры в результате актов передачи цепи через полимер с разрывом.

### Выводы

Показано, что при полимеризации винил-*n*-бутилового эфира в присутствии полиэпихлоргидрина или при полимеризации эпихлоргидрина в присутствии поливинил-*n*-бутилового эфира под действием катализатора триэтилалюминий — вода протекает реакция передачи цепи через полимер с разрывом наряду с полимеризацией, что приводит к образованию сополимеров винил-*n*-бутилового эфира и эпихлоргидрина.

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

Поступила в редакцию  
6 II 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., 58, 1301, 1962.
2. Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, 35, 714, 1966.
3. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, А. П. Алимов, Высокомолек. соед., A10, 1038, 1968.
4. Б. А. Розенберг, А. И. Ефремова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 7, 2172, 1965.

5. А. П. Алимов, А. М. Хомутов, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед.,  
**Б10**, 68, 1968.
6. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., **79**, 207, 1964.
7. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, А. П. Алимов, Изв. АН СССР, серия  
химич., 1964, 1848.
8. Б. Цереза, Блок- и привитые сополимеры; изд-во «Мир», 1964, стр. 224.

---

**REACTION OF CHAIN TRANSFER WITH SCISSION  
AT COPOLYMERIZATION OF VINYL-*n*-BUTYL ETHER  
AND EPICHLOROHYDRIN IN PRESENCE  
OF CATALYST  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$**

***V. A. Ponomarenko, A. M. Khomutov, A. P. Alimov, V. S. Pavlov***

**Summary**

Studies of copolymerization of vinyl-*n*-butyl ether with epichlorohydrin caused by catalyst system  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$  show that at polymerization of vinyl-*n*-butyl ether copolymers including tridimentional ones are formed. The data indicate on reaction of chain transfer with scission proceeding together with polymerization. On the basis of the results obtained existence of such reaction at copolymerization of vinyl *n*-butyl ether with epichlorohydrin in presence of system  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$  has been proposed.