

УДК 678.55:678.01:54

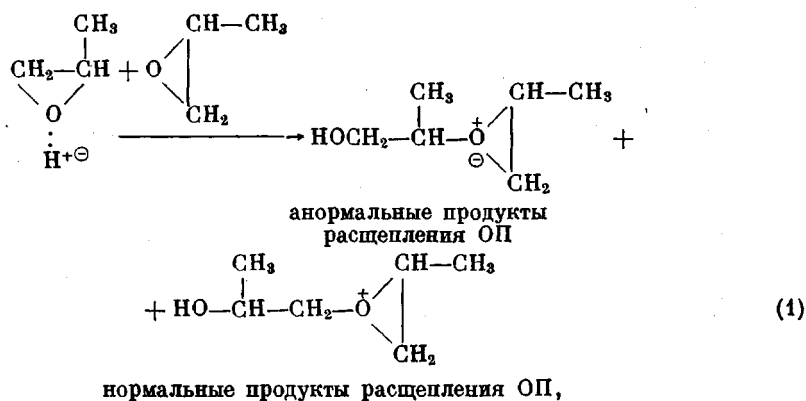
**О ПРИРОДЕ КОНЦЕВЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ОЛИГОМЕРОВ
ОКИСЕЙ АЛКИЛЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ КАТИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ**

А. Г. Окунева, С. И. Гуцин, В. С. Лебедев

Как известно, олигомерные гидроксилсодержащие продукты полимеризации окисей алкиленов — наиболее доступное и широко используемое сырье для синтеза различных полиуретановых материалов. В свою очередь, подавляющее большинство простых олигоэфиров синтезируют, исходя из окиси пропилена (ОП) и полиатомных спиртов, причем и в реакциях сополимеризации окись пропилена остается обычно используемым партнером.

Характер концевых гидроксильных групп таких олигомерных продуктов определяется в существенной степени механизмом расщепления замещенных эпоксицидов. Так, при анионной ступенчатой полимеризации ОП ~ 97% концевых гидроксильных групп принадлежат вторичным гидроксилам [1—3].

При катионном иницировании полимеризации ОП, как это известно из литературы [2, 4], оксирановое кольцо расщепляется с образованием нормальных и аномальных продуктов:



где \ominus — противоион, включающий остаток от катализатора и протонодонорного агента, например, спирта. При этом аномальные продукты содержат первичный гидроксил, а нормальные — вторичный.

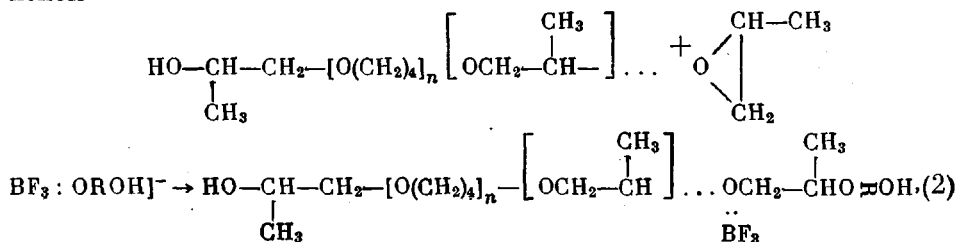
В литературе почти не содержится сведений о количественной оценке доли первичных и вторичных гидроксильных групп в олигомерных продуктах полимеризации окисей алкиленов, полученных при катионном иницировании полимеризации. В связи с этим нами были предприняты некоторые исследования с целью получения такой информации, причем в качестве объекта исследования мы выбрали статистические сополимеры ОП с тетрагидрофураном (ТГФ), используя комплекс BF_3 с ТГФ в качестве катализатора полимеризации.

Кроме того, для сравнения были изучены также низкомолекулярные гомополимеры ОП, полученные как при анионном, так и катионном иницировании.

В случае сополимеров ТГФ с ОП остаток от тетраметиленоксида (ТГФ) способен давать только первичные гидроксилы. Однако мало вероятно, что в принятых нами условиях сополимеризации тетраметиленоксидные звенья сохранялись на конце цепи. Во-первых, акт инициирования, вероятно, начинается с расщепления более напряженного (и более активного) протонизированного эпоксидного кольца окиси пропилена (сокатализ) [5]. Во-вторых, даже если предположить, что одним из концевых звеньев на стадии инициирования является тетраметиленоксидное звено, то процесс деполимеризации, который в данном случае включает в себя, по-видимому, только тетраметиленоксидные звенья (статистические сополимеры с преобладающим содержанием ТГФ и высоким чередованием ОП), вероятно, все равно приводит к концевому изолированному звену из окиси пропилена [6, 7].

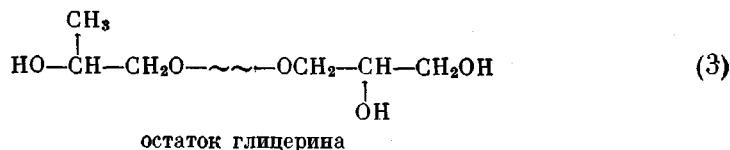
Таким образом, одно из концевых звеньев в сополимерах ТГФ с ОП может одновременно привносить определенную долю как первичных, так и вторичных гидроксилы в соответствии с механизмом кислотного расщепления замещенных эпоксидов.

Другое концевое звено сополимера, как это вытекает из рассмотрения механизма полимеризации [7], включает в себя остаток от используемого спирта, так как реакция прекращения роста цепи, вероятнее всего, происходит в результате взаимодействия растущего оксониевого иона с противоионом:



где HORON — двухатомный спирт* (например, диэтиленгликоль (ДЭГ)).

Аналогичная схема справедлива и для образования триолов, только в этом случае сополимер будет иметь такую структуру:



Таким образом, можно ожидать, что сополимеры ТГФ с ОП должны содержать, в отличие от продуктов анионной полимеризации окиси пропилена, сравнительно высокую долю первичных гидроксилы. С другой стороны, как видно из схемы (3), разветвленные продукты (триолы на основе глицерина), полученные путем катионной полимеризации (или сополимеризации) окисей алкиленов, существенно отличаются по строению цепочки от анионно-синтезированных полиэфиров.

Отсюда вытекает, что изучение природы концевых групп в олигомерах окисей алкиленов имеет, прежде всего, большое научное значение, так как позволяет сделать некоторые заключения о механизме процессов инициирования и прекращения роста цепи. Кроме того, эти исследования представляют и практическую ценность, так как количественная оценка доли первичных гидроксилы в олигомерных простых эфирах позволяет в некоторой степени предсказать их поведение в реакциях образования уретанов.

* На схеме указана реакция образования диолов, включающая нормальное расщепление эпоксидного кольца.

Известно, что первичные гидроксилы более реакционноспособны по отношению к изоцианатам, чем вторичные [8]. Следовательно, полиэфиры, содержащие повышенную долю первичных гидроксильных групп, будут более активны в уретановых композициях, а это, в свою очередь, позволит разумно выбрать тип и количество катализаторов реакции образования полиуретанов.

Экспериментальная часть

Полимеризацию ОП проводили в присутствии эфира BF_3 при 20° .

Сополимеризацию ТГФ с ОП осуществляли при $10-12^\circ$ в реакторе с рубашкой для охлаждения при интенсивном перемешивании. В реакционную смесь, состоящую из ТГФ, соответствующего спирта и катализатора, в течение 4 час. постепенно дозировали ОП. В качестве катализатора использовали комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ с т. кип. $69^\circ/5 \text{ мм}$ [9]. BF_3 из системы удаляли нейтрализацией основными агентами (Na_2CO_3 , NH_3 , CaCO_3).

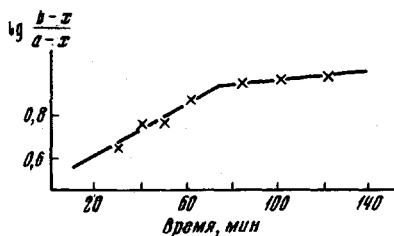


Рис. 1

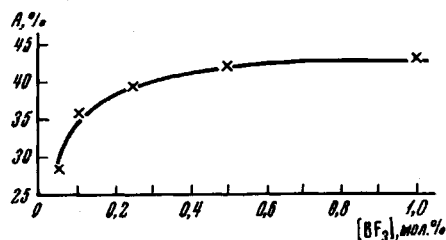


Рис. 2

Рис. 1. Типичная кинетическая кривая ацетилирования гидроксильных групп сополимеров ТГФ с ОП молекулярного веса 1200 (x_0 — исходная концентрация уксусного ангидрида; a — исходная концентрация ОН-групп, моль/л)

Рис. 2. Зависимость содержания первичных гидроксильных групп (A) от концентрации катализатора для олигомерного триола ОП молекулярного веса 500

Гидроксильные группы в полученных олигомерах ОП и сополимерах ее с ТГФ определяли методом фталирования в пиридине [10]. Содержание доли первичных и вторичных гидроксильных групп оценивали кинетическим ацетилированием в пиридине при 20 и 60° [11].

На рис. 1 приведена типичная кинетическая кривая ацетилирования сополимера ТГФ — ОП молекулярного веса 1200, полученного в присутствии ДЭГ, обнаруживающая четкий перегиб в точке, соответствующей концу ацетилирования первичных гидроксильных групп сополимера. Ряд полученных сополимеров (с различным содержанием доли первичных гидроксильных групп) использовали для оценки их активности в реакции с толуилдизоцианатом (ТДИ) (65 : 35). С этой целью были получены литьевые полиуретаны по рецептуре: $\text{NCO} : \text{OH} = 1,5 : 1$, в присутствии дибутилдилаурината олова (ДЛДБО) (содержание $\text{Sn}^{4+} = 27\%$) в качестве катализатора (0,025%). О скорости реакции образования уретана судили по изменению вязкости при 20° . Вязкость измеряли по методу Стокса. ОП и ТГФ использовали с содержанием воды $< 0,05\%$. ДЭГ сушили CuSO_4 и перегоняли в вакууме; содержание влаги $< 0,1\%$. Глицерин сушили по методу Дина — Старка, содержание воды — $0,1\%$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлена зависимость содержания доли первичных гидроксильных групп в олигомерных триолах с молекулярным весом 500, полученных на основе глицерина и ОП, от концентрации катализатора (эфират BF_3). Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации катализатора несколько возрастает содержание доли первичных гидроксильных групп в олигомере, причем эта тенденция более отчетливо выражена в области сравнительно низких концентраций катализатора. Минимальное содержание первичных гидроксильных групп в олигомере, равное $\sim 30\%$, соответствует $0,05-0,1 \text{ мол.}\%$ катализатора. В области концентраций катализатора между $0,5$ и $1 \text{ мол.}\%$ доля первичных гидроксильных групп остается почти неизменной и равна $\sim 42\%$.

Если справедлив предложенный выше механизм иницирования и прекращения роста цепи, то полученные олигомеры имеют линейное строение, и две концевые гидроксильные группы принадлежат остатку от глицерина (т. е. одна — первичная, другая — вторичная), а третья гидроксильная группа связана с пропиленоксидным звеном. Характер этого гидроксила определяет долю нормального и аномального расщепления ОП. Тогда минимальное содержание первичных гидроксидов, соответствующее 100%-ному нормальному расщеплению эпоксидного кольца, будет составлять в олигомерном триоле $\sim 33,3\%$. Разница между фактическим содержанием первичных гидроксидов и $33,3\%$ будет определять долю аномального расщепления ОП.

Как следует из рис. 2, при низких концентрациях катализатора аномальное расщепление эпоксидного кольца ОП почти отсутствует ($\sim 30\%$ первичных гидроксидов). Однако по мере увеличения концентрации катализатора выход аномальных продуктов расщепления возрастает и при концентрации катализатора 0,5—1 мол. % их доля достигает $\sim 26\%$ (42% первичных гидроксидов), хотя нормальное расщепление остается преобладающим. Аналогичный порядок присоединения низших алифатических спиртов к ОП наблюдал Петров [2]. Он нашел, что выход аномальных продуктов присоединения спиртов к ОП при катализе BF_3 составляет не менее 25%.

Важно отметить, что олигомерные триолы того же молекулярного веса (~ 500), полученные при анионной ступенчатой полимеризации ОП (на моноглицерате калия), имели практически все вторичные гидроксильные группы, т. е., как это и ожидалось, механизм полимеризации целиком определяет не только характер расщепления эпоксидного кольца, но и строение цепи олигомерного спирта.

Для доказательства этого представлялось интересным проследить влияние природы используемого спирта на характер построения олигомерной цепи, образующейся при катионном иницировании полимеризации. Эти исследования были выполнены на сополимерах ТГФ и ОП.

Ниже приведены данные, характеризующие зависимость доли первичных гидроксидов в сополимерах ТГФ и ОП с молекулярным весом ~ 1650 , полученных на основе ДЭГ, от концентрации катализатора (ОН = 2,06; ОП — 15,3%).

Концентрация катализатора, мол. %	0,28	2,86	5,55
Содержание первичных гидроксидов, %	67	65	66

Как видно из этих результатов, доля первичных гидроксидов в сополимерных диолах остается очень высокой (~ 65 —67%) и практически не зависит от концентрации катализатора. Вероятно, это обусловлено тем, что

Доля первичных гидроксидов в сополимерах ТГФ с ОП, полученных на основе глицерина

Концентрация катализатора, моли	ОН, %	Мол. вес	ОП, %	Содержание первичных гидроксидов, %
0,05	0,935	5450	16,4	43,0
0,10	1,17	4350	14,1	43,5
0,05	1,55	3300	6,2	42,2
0,05	1,67	3050	25,4	43,0
0,30	4,91	1040	27,2	43,2

изученная область концентрации катализатора лежит выше того диапазона, в котором эта зависимость еще могла бы быть обнаруженной (см. рис. 2).

При замене ДЭГ на 1,2-пропандиол были получены сополимеры (молекулярного веса ~ 1100 и того же состава), в которых доля первичных гидроксидов составляла всего лишь 32,8%.

Эти результаты нельзя объяснить иначе, как предполагая, что остаток используемого спирта остается на конце олигомерной цепи, причем в реакции инициирования преимущественно участвуют первичные гидроксилы спирта. Другой конец цепи, как и в случае гомополимеров ОП, представляет, по-видимому, преимущественно остаток пропиленоксида с определенной долей нормальных и аномальных гидроксидов.

При использовании ДЭГ доля аномального расщепления ОП составляет $\sim 34\%$. В случае же 1,2-пропиленгликоля относительно более высокое содержание первичных гидроксидов, чем это следовало ожидать в соответствии с механизмом расщепления эпоксидного кольца, обусловлено, по-видимому, тем, что в реакции инициирования могут принимать участие и вторичные гидроксилы исходного спирта, хотя и в заметно меньшей степени, чем первичные гидроксилы.

Если бы образующийся полиол в заметной степени принимал участие в дальнейшей реакции роста, следовало бы ожидать примерно одинаковой доли первичных гидроксидов и в случае применения ДЭГ, и в случае применения 1,2-пропиленгликоля.

Интересно отметить, что содержание доли первичных гидроксидов в сополимерах, полученных на основе ДЭГ, в некоторой степени зависит от молекулярного веса сополимера, увеличиваясь с повышением молекулярного веса; для диола с молекулярным весом ~ 750 оно достигает $\sim 73\%$. Нам кажется, что это связано с изменяющимся соотношением BF_3 : ДЭГ, которое используется при получении сополимеров того или иного молекулярного веса.

Однако для сополимерных триолов, полученных на основе глицерина, такая зависимость не была обнаружена (см. таблицу). В этом случае, как видно, доля первичных гидроксидов остается практически неизменной для продуктов, различающихся как по составу, так и по молекулярному весу и составляет $\sim 43\%$. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными для гомополимеров ОП (триолы на основе глицерина), и еще раз подтверждают высказанное ранее предположение о линейной структуре олигомерной цепи, один конец которой определяется характером используемого спирта, а другой связан, по-видимому, с пропиленоксидным гидроксидом, преимущественно нормального строения.

Как и можно было ожидать, сополимеры ТГФ с ОП в зависимости от содержания в них доли первичных гидроксидов обладают различной активностью в реакции с изоцианатом.

На рис. 3 представлены результаты такой сравнительной зависимости, иллюстрирующие различающуюся реакционную способность сополимерных диолов в зависимости от содержания в них доли первичных гидроксидов.

Выводы

1. На примере олигомерных продуктов полимеризации окиси пропилена (ОП) и ее сополимеров с тетрагидрофураном (ТГФ) в присутствии полиатомных спиртов и комплексов BF_3 проведена оценка характера кон-

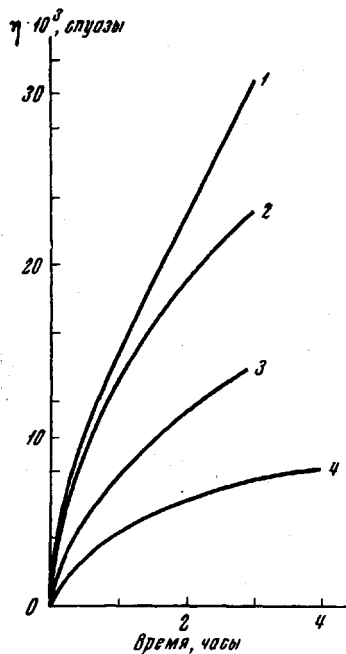


Рис. 3. Зависимость изменения вязкости полиуретановой системы от времени при $\text{NCO} : \text{OH} = 1,5 : 1$

20° , $[\text{ДЛДБО}] = 0,025\%$. Содержание первичных OH -групп (%): 1 — 71, 2 — 66, 3 — 60, 4 — 55

цевых гидроксильных групп. Показано, что в отличие от олигомеров ОП, синтезированных по анионному механизму, продукты катионной сополимеризации содержат высокую долю первичных гидроксильных групп, которая может в существенной степени определяться природой используемого спирта (~60–73% для ДЭГ, ~33% для 1,2-пропиленгликоля и 43% для глицерина).

2. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с механизмом катионной полимеризации окисей алкиленов и позволяют сделать следующие выводы: а) в отличие от продуктов анионной полимеризации продукты катионной полимеризации окисей алкиленов независимо от функциональности используемого спирта имеют линейное строение олигомерных цепей; б) одна из концевых гидроксильных групп молекулы олигомера связана преимущественно с остатком от пропиленоксида с преобладающим образованием аномальных продуктов расщепления эпоксидного кольца. Другой конец включает в себя преимущественно остаток от исходного низкомолекулярного спирта.

3. В зависимости от первичных гидроксильных олигомерные продукты катионной полимеризации окисей алкиленов обладают различной реакционной способностью в реакции с изоцианатом.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
20 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Петров, Ж. общ. химии, **10**, 981, 1940.
2. А. А. Петров, Ж. общ. химии, **14**, 1038, 1944.
3. J. Ice, W. C. Higginson, P. Levesly, J. Chem. Soc., 1959, 1338.
4. R. E. Parker, N. S. Isaacs, Chem. Revs, **59**, 737, 1959.
5. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965.
6. L. P. Blanchard, J. Singh, M. D. Bayal, Canad. J. Chem., **44**, 2679, 1966.
7. M. D. Bayal, L. P. Blanchard, Preprints of Scientific Papers, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo — Kyoto, 1966, p. 1, 232.
8. F. Mort, J. Oil and Coloar Chemists Assoc., **45**, 95, 1962.
9. E. G. Hawkins, C. Roberts, A. Charles, C. J. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 548, 1951.
10. S. Siggia, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, p. 7, John Wiley, N. Y., 1949.
11. J. G. Hanna, S. Siggia, J. Polymer Sci., **56**, 247, 1962.

NATURE OF END GROUPS IN ALKYLENE OXIDE OLIGOMERS OBTAINED BY CATIONIC POLYMERIZATION

A. G. Okuneva, S. I. Gushchtn, V. S. Lebedev

Summary

On example of oligomeric ethylene oxide polymers and copolymers with tetrahydrofuran prepared in presence of polyatomic alcohols and BF_3 estimation of character of end hydroxyl groups has been carried out. In difference with the anionic oligomers the products of cationic polymerization contain high share of primary hydroxyls depending on the nature of alcohol. It has been proposed that products of cationic alkylene oxide polymerization regardless functionality of the alcohol are linlar. In dependence on share of primary hydroxyls the oligomers have different reactivity in polyurethane synthesis.