

УДК 66.095.26:678.55-13

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТЕТРАГИДРОФУРАНА С НЕКОТОРЫМИ ОКСЕТАНАМИ

Ю. А. Горин, Э. И. Родина, Н. В. Козлова,
К. В. Нельсон

В предыдущих сообщениях [1—3] нами были рассмотрены условия синтеза и свойства каучукоподобных сополимеров тетрагидрофурана (ТГФ) с 3-этил-3-хлорметилоксациклическим окситаном (ЭХМО), а также свойства перекисных вулканизатов, полученных на основе этих сополимеров. Было отмечено, что один ТГФ под влиянием систем $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3 - \text{H}_2\text{O}$ не полимеризуется. Второй мономер (ЭХМО), использованный для сополимеризации, взаимодействует с $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3 - \text{H}_2\text{O}$ и образует катализитический комплекс, инициирующий процесс полимеризации.

Введение ЭХМО в количестве большем, чем это требуется для инициирования, обусловлено необходимостью нарушения регулярного строения политетрагидрофурана и подавления его способности к кристаллизации.

В литературе [4, 5] имеются патентные указания на способ получения сополимеров ТГФ с ненасыщенными циклическими окисями в присутствии кислот Льюиса. Введение в состав полимера небольшого количества непредельного оксетана дает возможность пользоваться обычными методами серной вулканизации.

В настоящей работе изучены относительные активности мономеров при сополимеризации 3-метил-3-аллилоксиметилоксациклического окситана (МАОЦБ) с 3-этил-3-хлорметилоксациклическим окситаном и ТГФ и исследована катализитическая активность систем окситан — $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3 - \text{H}_2\text{O}$ при полимеризации ТГФ. Применяемые окситаны (МАОЦБ, ЭХМО, 3,3-бис(хлорметил)оксациклический окситан (БХМО)) отличались по характеру заместителей в β -положении по отношению к —O—. Описан синтез тройных сополимеров ТГФ с предельным (ЭХМО) и непредельным (МАОЦБ) окситанами.

Экспериментальная часть

Очистку ТГФ, ЭХМО и БХМО и сополимеризацию проводили по методике, указанной в [1].

МАОЦБ синтезировали по способу Фартина [6]; т. кип. 41—42° / 1—2 мм, d_4^{20} 0,9523; n_D^{20} 1,439. В опытах для определения констант сополимеризации дозировку мономеров производили по весу.

Для удаления продуктов разложения катализатора растворы полимеров перед осаждением центрифугировали. Сополимеры ТГФ с МАОЦБ осаждали водой. Состав этих сополимеров определяли по содержанию непредельных звеньев [7]. Сополимеры ЭХМО с МАОЦБ осаждали водным этианолом, состав их определяли по содержанию Cl [8]. Состав тройных сополимеров ТГФ — ЭХМО — МАОЦБ определяли сочетанием обоих способов. Характеристическую вязкость $[\eta]$ сополимеров определяли в бензольном растворе.

Относительную основность циклических окисей изучали спектроскопически по силе водородной связи, образуемой окисями с дейтерометанолом. При этом величину сдвига ($\Delta\gamma$) полосы валентного колебания OD, происходящего в результате взаимодействия окиси кислорода с дейтерием, принимали за меру основности.

Исследовали ИК-спектры растворов в CCl_4 четырех циклических окисей и их смесей с D-метанолом в области валентных колебаний группы OD (2800—2400 cm^{-1}). Спектры получены на спектрометре Хильгер Н-800 с призмой из CaF_2 (спектральная ширина щели при 2500 cm^{-1} — 6 cm^{-1}); концентрация метанола (0,04 моль/л) выбрана такой, чтобы исключить собственную ассоциацию. Концентрация окисей в CCl_4 —

0,37 — 0,39 моль/л, толщина поглощающего слоя 0,4 мм. Для исключения собственного поглощения окисей в исследуемой области спектра в кювету сравнения помещали раствор окиси соответствующей концентрации.

Точность определения $\Delta v \pm 3 \text{ см}^{-1}$.

Константы сополимеризации рассчитывали по методу Файнемана и Росса [9].

Кинетику полимеризации ТГФ в присутствии различных оксетанов исследовали дилатометрически. Для расчета конверсии была принята величина сжатия, равная 10,2 [10], которая хорошо согласуется с результатами наших экспериментов. Вулканизацию проводили по рецепту, применяемому для бутилкаучука [11].

Результаты и их обсуждение

Физико-механические свойства сополимеров в значительной степени определяются равномерностью распределения звеньев исходных мономеров в полимерной цепи, которая, в свою очередь, зависит от относительных реакционных способностей мономеров в процессе сополимеризации.

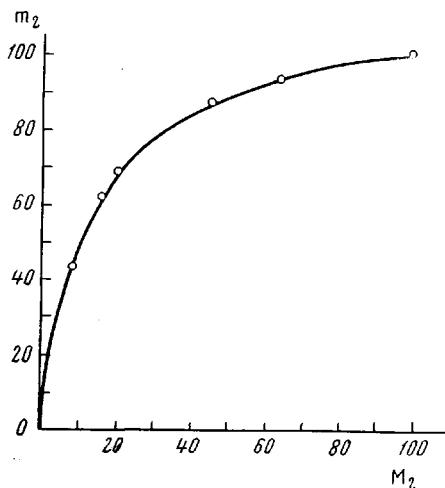


Рис. 1

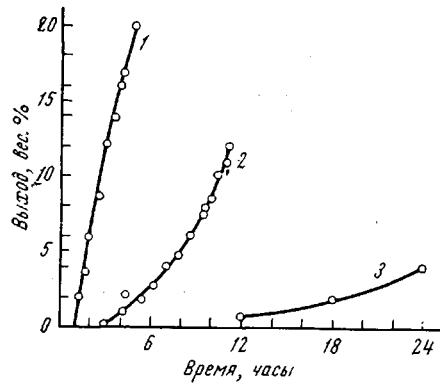


Рис. 2

Рис. 1. Состав сополимеров ЭХМО и МАОЦБ

M_2 — мольная доля МАОЦБ в исходной смеси; m_2 — мольная доля МАОЦБ в сополимере

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ТГФ. $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3 = 1,5 \text{ мол. \%}$, оксетан — 1,5 мол.%; $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо})_3 = 0,8 : 1$; 30°, полимеризация в массе:

1 — МАОЦБ; 2 — ЭХМО; 3 — БХМО

На рис. 1 представлена кривая состава сополимера ЭХМО (m_1) с МАОЦБ (m_2).

Сополимеры МАОЦБ и ЭХМО обогащены МАОЦБ при любом составе исходной смеси мономеров. Константы сополимеризации равны: $r_1 = 0,12 \pm 0,03$; $r_2 = 10,6 \pm 3,5$.

В табл. 1 приведены зависимости состава сополимеров ТГФ (m_1) и МАОЦБ (m_2) от состава исходной смеси. В данном случае, как и при сополимеризации ЭХМО с МАОЦБ, наблюдается значительное обогащение сополимера непредельным оксетаном. На основании данных настоящего исследования и результатов ранее опубликованных работ [1, 12] четырехчленные окиси по их реакционной способности при сополимеризации с ТГФ можно расположить в следующем порядке: МАОЦБ > ЭХМО > БХМО.

Поскольку рост цепи при катионной полимеризации циклических окисей происходит в результате нуклеофильной атаки мономером активного центра растущей цепи, некоторые авторы предполагают, что основность окисей является фактором, определяющим их активность в процессе сополимеризации [13, 14].

Результаты исследования сдвигов в ИК-спектрах полос валентных колебаний группы OD-метанола, связанных водородной связью с изучаемыми окисями относительно полос свободных OD-групп, приведены ниже.

Циклическая окись	БХМО	ЭХМО	ТГФ	МАОЦБ
Величина сдвига		89±3	101±3	109±3

На основании приведенных данных исследуемые четырехчленные окиси можно расположить по основности в следующий ряд: МАОЦБ > > ЭХМО > БХМО. В такой же последовательности меняется относительная активность этих мономеров при сополимеризации их с ТГФ. Однако сравнение относительных реакционных способностей пятичленного цикла ТГФ (менее напряженного и несколько более основного) и четырехчленного цикла ЭХМО ($r_1 = 0,72$; $r_2 = 1,43$) свидетельствует о влиянии, наряду с основностью, и напряженности цикла. При сополиме-

Таблица 1

Сополимеризация ТГФ (M_1) с МАОЦБ (M_2)
($Al(C_4H_9-изо)_3$ 1 мол. %; $H_2O : Al(C_4H_9-изо)_3 = 0,8, 0^\circ$,
полимеризация в массе)

Состав исходной смеси, мол. %		Выход сополимера, вес. %	Содержание звеньев МАОЦБ, вес. %	Состав сополимеров, мол. %	
M_1	M_2			m_1	m_2
96,8	3,2	5,2	36,9	77,1	22,9
96,9	3,1	7,0	34,5	78,9	21,1
95,3	4,7	7,4	47,3	68,7	31,3
83,6	16,4	8,0	77,1	36,9	63,1

ризации ТГФ с МАОЦБ наблюдается (при примерно равной основности) значительное обогащение сополимера четырехчленной окисью, что, по-видимому, можно объяснить, наряду с ранее перечисленными факторами, специфическим влиянием эфирного кислорода заместителя.

Для сравнения активности каталитических систем оксетан $Al(C_4H_9-изо)_3 - H_2O$, различающихся по характеру заместителей в кольце оксетана, были проведены дилатометрические опыты полимеризации ТГФ в присутствии каждого из оксетанов, взятых в эквимолекулярном количестве по отношению к $Al(C_4H_9-изо)_3$ (результаты этих опытов представлены на рис. 2).

На основании настоящего исследования и данных работы японских авторов [15], указанные четырехчленные окиси по способности в комплексе с $Al(C_4H_9-изо)_3 - H_2O$ инициировать полимеризацию ТГФ можно расположить в той же последовательности, что и по относительной активности в процессе сополимеризации. Поскольку один ТГФ (пятичленный цикл) в присутствии $Al(C_4H_9-изо)_3 - H_2O$ не полимеризуется, можно предположить, что фактором, определяющим инициирующую способность каталитических систем оксетан — $Al(C_4H_9-изо)_3 - H_2O$, является напряженность четырехчленных окисей. При примерно одинаковой напряженности применяемых оксетанов, более активной каталитической системой является та, в которую входит оксетан с большей основностью.

Как уже указывалось ранее, каучукоподобные насыщенные сополимеры ТГФ с 4—6 мол. % звеньев ЭХМО обладают некоторой склонностью к кристаллизации. Увеличение содержания ЭХМО в сополимере до 19 мол. % приводит к получению аморфных полимеров [2]. С целью получения сополимеров на основе ТГФ, способных вулканизоваться серой, в исходные смеси мономеров вводили 0,5 мол. % непредельного оксетана (16). Содержание непредельных звеньев в получаемом сополимере при этом составляет 0,8—1,2 мол. %.

На рис. 3 приведены данные о влиянии продолжительности полимеризации на выход, состав и вязкость тройных сополимеров. Как и следовало ожидать, вследствие высокой реакционной способности МАОЦБ, часть полимера, образовавшаяся в начальный период, содержит большее количество звеньев оксетана. Уменьшение содержания непредельных звеньев с глубиной полимеризации приводит к созданию неравномерной, ослабленной вулканизационной сетки и ухудшению физико-механических свойств резин, что особенно заметно оказывается на увеличении остаточного удлинения. Эти данные приведены в табл. 2.

Таблица 2
Физико-механические свойства вулканизатов

Содержание мономеров в исходной смеси, мол. %	Выход, вес. %	Прочность при растяжении, кГ/см ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
ТГФ — 96,5	33	370	680	10
ЭХМО — 3,0				
МАОЦБ — 0,5	55	360	1080	30
ТГФ — 84,5	27,0	245	565	14
ЭХМО — 15,0				
МАОЦБ — 0,5	46,0	233	760	38

Лучшими свойствами обладают вулканизаты, полученные при выходе полимеров ~35—40 вес. %. Характеристическая вязкость сополимеров возрастает до определенного значения (см. рис. 3), а затем остается практически постоянной, несмотря на продолжение процесса полимеризации, что, по-видимому, можно объяснить реакциями обменного взаимодействия между активными центрами растущих макромолекул и основными цепями макромолекул (реакциями передачи цепи с разрывом (ПЦР)) [17]. Эти процессы приводят к наиболее устойчивому молекулярновесовому распределению. Интенсивность ПЦР, по-видимому, возрастает к концу про-

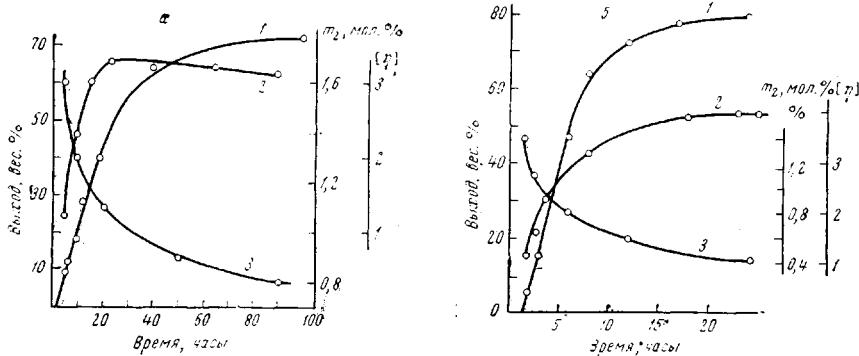


Рис. 3. Кинетика сополимеризации. Исходная смесь (мол. %): а — ТГФ — 96,5; ЭХМО — 3,0; МАОЦБ — 0,5; б — ТГФ — 84,5; ЭХМО — 15,0; МАОЦБ — 0,5; $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9-\text{изо})_3$ — 1 мол.%; $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9-\text{изо})_3 = 0,8 : 1$; 30°:

1 — зависимость выхода сополимера от продолжительности полимеризации, 2 — зависимость $[\eta]$ от глубины полимеризации, 3 — изменение содержания МАОЦБ (m_2) в сополимере

цесса, когда уменьшение концентрации мономеров и увеличение вязкости среды уменьшают общую скорость полимеризации.

Выявление реакции ПЦР при сополимеризации весьма затруднительно. В связи с этим мы выясняли возможность протекания подобной реакции на модельной системе проведением гомополимеризации ЭХМО в толуольном растворе политетрагидрофурана, а также полимеризацией ТГФ

в присутствии полимера ЭХМО. По нашим экспериментальным данным гомополимер ЭХМО в толуоле нерастворим. Образование во всех опытах, наряду с гомополимерами, растворимых в толуоле фракций сополимеров свидетельствовало о протекании реакции ПЦР. Сополимеры в растворимых фракциях характеризовались по содержанию хлора. В отдельных случаях для доказательства реакции ПЦР был применен кинетический метод [18]. Вероятно, что подобные реакции имеют место и в процессе сополимеризации.

Выражаем благодарность Д. М. Рудковскому и Н. Д. Гадаскиной за предоставление 3-метил-3-хлорметилюксациклогубутана и 3-этил-3-хлорметилюксациклогубутана.

Выводы

1. Оценена относительная активность мономеров при сополимеризации 3-метил-3-аллилюксиметилюксациклогубутана (МАОЦБ) с 3-этил-3-хлорметилюксациклогубутанолом (ЭХМО) и тетрагидрофураном (ТГФ).
2. В результате спектроскопического исследования установлено, что основность циклических окисей убывает в ряду МАОЦБ \geq ТГФ > ЭХМО 3,3-бис-(хлорметил)оксациклогубутан (БХМО).
3. Четырехчленные окиси по активности при сополимеризации с ТГФ в присутствии $Al(C_4H_9\text{-изо})_3$ располагаются в ряд, соответствующий их основности: МАОЦБ > ЭХМО > БХМО.
4. Высказаны предположения о роли основных факторов (напряженности циклов оксетанов и их основности), влияющих на способность катализитической системы оксетан — $Al(C_4H_9\text{-изо})_3$ — H_2O инициировать полимеризацию ТГФ.
5. Синтезированы тройные сополимеры ТГФ — ЭХМО — МАОЦБ, способные вулканизоваться серой. Резины на основе этих сополимеров имеют высокие физико-механические показатели.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
28 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Горин, К. Н. Чарская, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., **A10**, 405, 1968.
2. А. И. Марей, Е. А. Сидорович, Г. Н. Новикова, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., **A10**, 542, 1968.
3. Ю. А. Горин, К. Н. Чарская, Э. И. Родина, В. Н. Рейх, В. П. Миронюк, О. П. Гланов, Каучук и резина, 1967, № 2, 4.
4. Яп. пат. 10046, 1960; Chem. Zbl., 9, 3420, 1963.
5. K. Badenbenniger, R. Wegler, Пат. ФРГ 1027400, 1958; РЖХим, 88511, 1959.
6. A. C. Farthing, J. Chem. Soc., 1955, 3648.
7. S. G. Gallo, H. K. Wiese, J. F. Nelson, Industr. and Engng Chem., **40**, 1277, 1968.
8. W. Schöniger, Mickrochem. Acta, 1956, 869.
9. F. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 259, 1950.
10. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **6**, 2030, 1964.
11. И. В. Бородина, А. К. Никитин, Технические свойства советских каучуков, Госхимиздат, 1952, стр. 74.
12. S. Iwatsuki, N. Takikawa, M. Okada, V. Yamashita, V. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi, **67**, 1236, 1964.
13. T. Tsuda, T. Nomura, J. Yamashita, Makromolek. Chem., **86**, 301, 1965.
14. Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **8**, 450, 1966.
15. T. Saegusa, T. Ueshima, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., **79**, 221, 1964.
16. Ю. А. Горин, Э. И. Родина, К. Н. Чарская, Авт. свид. 183396; Бюлл. изобретений, 1966, № 13, 79.
17. J. J. Negmatovs, J. Polymer Sci., **C12**, 345, 1966.
18. Н. С. Ениколовая, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, Изд-во АН СССР, 1966.

COPOLYMERIZATION
OF TETRAHYDROFURAN WITH SOME OXETANES

Yu. A. Gorin, E. I. Rodina, N. V. Kozlova, K. V. Nelson

Summary

Copolymerization of 3-methyl-3-allyloxymethyloxetane (MAO) with 3-ethyl-3-chloromethyloxetane (ECMO) and tetrahydrofuran (THF) has been studied. According to the data obtained and taken from literature relative reactivity of oxetanes in copolymerization with tetrahydrofuran is decreased in order MAO > ECMO > 3,3'-bis-(chloromethyl)oxetane. Basicity of the monomers and the initiating activity with the complex $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{H}_2\text{O}$ for the polymerization are decreased in the same order. Terpolymers THE — ECMO — MAO that can be vulcanized with sulphur and sulphurcontaining compounds have been synthesized. Possibility of chain transfer with scission at polymerization of four- and five-membered oxides has been shown.