

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА
И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

T. H. Куренъгина, Л. В. Альфера, В. А. Кропачев

В предыдущих работах мы исследовали сополимеризацию трехчленных циклических окисей с пятичленными [1] и трехчленными [2] с целью получения каучукоподобных или водорастворимых полимеров.

Имеется ряд патентных данных, касающихся получения сополимера окиси этилена (ОЭ) — окиси пропилена (ОП), где основное внимание уделено подбору каталитических систем [3—6].

Таблица 1

Сополимеризация ОЭ — ОП на $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$
(Мольное соотношение вода : триэтилалюминий = 1 : 1;
 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}] = 1$ мол. % от суммы мономеров; 50°; время
24 часа; толуол — 50 мол. % от суммы мономеров)

Состав исходной смеси, мол. %		Выход, %	$[\eta]$ *	Состав сополимера, мол. %	
ОЭ	ОП			ОЭ	ОП
10	90	8	0,60	19	81
25	75	22	0,78	47	53
50	50	26	1,90	77	23
75	25	30	2,38	88	12
90	10	64	2,94	100	—

* $[\eta]$ измеряли в толуоле при 25°.

Таблица 2

**Влияние температуры процесса на
конверсию и характеристическую
вязкость сополимеров ОЭ — ОП**
(ОЭ : ОП = 1 : 1;
 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O} (1 : 1)] = 1$ мол. %
от суммы мономеров; толуол — 50 мол.
% от суммы мономеров;
время — 24 часа)

Температура, °C	Выход, %	$[\eta]$ *
20	10,0	2,14
30	24,0	1,96
50	26,6	1,58
70	52,0	1,34
80	78,0	1,30

* $[\eta]$ измеряли в толуоле при 25°.

Данная статья посвящена изучению некоторых закономерностей сополимеризации ОЭ и ОП на каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (мольное соотношение 1 : 1), определению возможностей регулирования состава и молекулярного веса получающихся сополимеров.

Для доказательства отсутствия примесей гомополимеров проводили фракционное осаждение сополимеров. ИК-спектроскопический анализ полученных фракций подтвердил идентичность их состава.

Таблица 3

**Влияние концентрации катализатора
на выход и характеристическую
вязкость сополимеров ОЭ — ОП**
(ОЭ : ОП = 1 : 1; 50°; время 24 часа;
толуол — 50 мол. % от суммы мономеров)

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$, мол. % от суммы мо- номера	Выход сополимера, %	$[\eta]$ *
1	26,6	1,58
2	47,0	0,84
3	86,5	0,79
4	96,0	0,60

* $[\eta]$ измеряли в толуоле при 25°.

Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии по характеристическим частотам 1378 cm^{-1} для полипропиленоксида и 949 cm^{-1} для полиэтиленоксида *.

На рис. 1 приведены спектры сополимера ОЭ и ОП и гомополимеров этих мономеров.

Результаты опытов по выяснению зависимости выхода сополимера и его характеристической вязкости от состава исходной смеси представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при одинаковой продолжительности опыта выход сополимера и его характеристическая вязкость увеличиваются с увеличением количества ОЭ в исходной смеси. Независимо от состава исходной смеси полученные сополимеры обогащены ОЭ.

На примере образования сополимеров ОЭ — ОП при исходном соотношении мономеров 1 : 1 было выяснено влияние продолжительности процесса, температуры и концентрации катализатора на характеристическую вязкость и выход сополимеров.

Результаты опытов представлены на рис. 2 и 3 и в табл. 2 и 3.

Как видно из рис. 2 и 3, выход сополимера увеличивается со временем, но не превышает конверсии 60 %. Увеличение характеристической вязкости наблюдается в течение 20 час., после чего она остается практически постоянной.

Из табл. 2 следует, что с повышением температуры при том же соотношении мономеров выход сополимера увеличивается до 80 %, в то время как характеристическая вязкость сополимера уменьшается почти в два раза. Как видно из табл. 3, увеличение концентрации катализатора повышает выход сополимера и понижает величину его характеристической вязкости.

В связи с тем, что полученные сополимеры независимо от состава исходной смеси обогащены окисью этилена, представлялось интересным определить константы сополимеризации окисей этилена и пропилена при низких конверсиях. На основании данных анализа методом ИК-спектроскопии рассчитаны константы сополимеризации при конверсиях, не превышающих 10—12 %

$$r_{\text{ОЭ}}^1 = 2,44 \pm 0,39; \quad r_{\text{ОП}}^2 = 0,19 \pm 0,03$$

Полученные значения констант свидетельствуют о том, что более активным мономером является окись этилена, хотя хорошо известно, что электронная плотность у атома кислорода окиси этилена меньше. Сравнение констант сополимеризации окиси этилена с эпихлоргидрином [2] и окисью пропилена говорит об отсутствии корреляции между основностью (если под основностью понимать наличие электронной плотности у атома

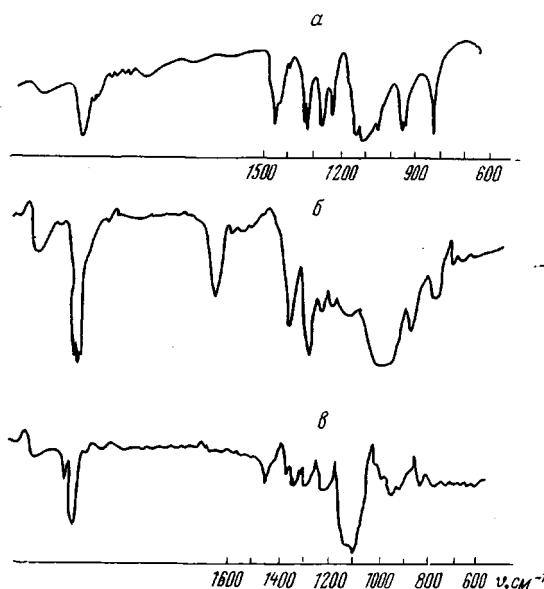


Рис. 1. ИК-спектры полиэтиленоксида (a), полипропиленоксида (б) и сополимера окиси этилена с окисью пропилена (в)

* Авторы приносят глубокую благодарность Е. Ф. Федоровой за помощь в определении состава сополимеров.

кислорода цикла и ее изменение в зависимости от $-I$ или $+I$ эффекта заместителя) и реакционноспособностью даже в том случае, когда окиси имеют одинаковое число членов в цикле.

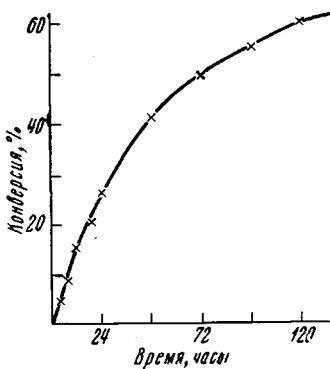


Рис. 2. Зависимость конверсии от времени для сополимера ОЭ - ОП (1 : 1). Каталитическая система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 M), 50°

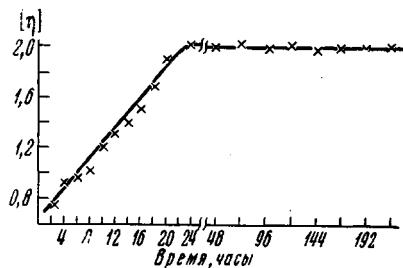


Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ от времени для сополимера ОЭ - ОП (1 : 1). Каталитическая система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1 M), 50°

При исследовании реакционной способности в каждом конкретном случае необходимо учитывать различные типы влияния заместителей: стерический, полярный, эффект сопряжения и определяемое их влиянием направление раскрытия цикла.

Экспериментальная часть

Окись пропилена и окись этилена очищали от примесей гранулированной KOH до прекращения образования продуктов конденсации на поверхности твердой щелочи, сушили CaH_2 , хранили в ампулах над CaH_2 .

Толуол очищали обычным методом, сушили CaH_2 . Перегнанный в токе аргона над свежей порцией CaH_2 толуол хранили в сосуде Шленка.

Сополимеризацию ОЭ-ОП проводили в стеклянных ампулах, предварительно освобожденных от влаги и кислорода вакуумированием при 300° в течение 3–4 час. Загрузку компонентов каталитической системы проводили в токе Ar при комнатной температуре. По окончании реакции взаимодействия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и H_2O (1,5–2 часа) в ампулу вводили толуол, затем при охлаждении до -78° – мономеры. Ампулу запаивали и помещали в терmostат при требуемой температуре.

По окончании реакции полимер осаждали петролейным эфиром, подкисленным HCl для разрушения остатков катализатора, переосаждали из толуола, сушили в вакууме до постоянного веса.

Выходы

1. Получены сополимеры окиси этилена с окисью пропилена на каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1).

2. Выяснено влияние состава исходной смеси мономеров, температуры, времени процесса и концентрации катализатора на выход и характеристическую вязкость образующихся сополимеров.

3. Рассчитаны константы сополимеризации, которые указывают на большую активность менее основной окиси.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Куреньгина, Л. В. Алферова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., 8, 293, 1966.
2. Т. Н. Куреньгина, Л. В. Алферова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., А11, 1985, 1969.
3. D. G. Stewart, Пат. США 2870101, 1959; Chem. Abstrs, 53, 6682e, 1959.

4. E. J. Vandenberg, Англ. пат. 898306, 1962; Chem. Abstrs, 58, 11489b, 1963.
 5. J. M. Baggett, M. E. Pruitt, Пат. США 2871219, 1954; Chem. Abstrs, 53, 8708c, 1959.
 6. D. G. Stewart, E. T. Borrows, Англ. пат. 793065, 1958; Chem. Abstrs, 52, 19255h, 1958.

УДК 541.64:542.952/954

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α - И β -ЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛБЕНЗИЛОВЫХ ЭФИРОВ

В. Б. Лущик, С. С. Скороходов

К настоящему времени класс полимеров простых виниловых эфиров обогатился новыми представителями благодаря успешному введению в катионную полимеризацию алкениловых [1] и β -хлорвиниловых эфиров [2]. Перспективы получения полимеров из мономеров этого типа, имеющих симметрично дизамещенную двойную связь, определяются в значительной степени ролью стерических препятствий, создаваемых заместителями. До сих пор не были известны случаи полимеризации мономеров этого типа с длиной алкооксильного радикала больше, чем $-\text{OC}_4$. Цель настоящей работы — полимеризация ряда мономеров общей

Полимеризация непредельных бензиловых эфиров типа $\text{XCH}=\text{CY}-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
 (Растворитель — толуол; -78° ; в опытах 1—4 и 8—9 катализатор $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 в опытах 5—7 раствор I_2 в эфире)

Опыт, №	Х	Y	Концентрация, моль/л		[K] [M]	Время, сутки	Выход, %	[η] *
			мономер [M]	катализатор [K]				
1	CH_3	H	1,5	0,05	0,03	5	23	0,40
2	CH_3	H	1,5	0,10	0,06	5	75	0,21
3	CH_3	H	1,5	0,20	0,12	5	75	0,16
4	CH_3	H	3,0	0,20	0,07	5	88	0,33
5	H	CH_3	2,0	0,004	0,002	7	80	0,20
6	H	CH_3	1,0	0,002	0,002	7	37	0,33
7	H	CH_3	1,68	0,002	0,001	7	56	0,27
8	Cl	H	2,00	0,17	0,08	4	93	0,04
9	Cl	H	2,00	0,08	0,04	11	60	0,05

* $[\eta]$ для образцов 1—7 определена в толуоле при 20° ; для образцов 8, 9 — в хлороформе

формулы $\text{XCH}=\text{CY}-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, где $\text{X}=\text{CH}_3$ и $\text{Y}=\text{H}$ (I); $\text{X}=\text{Cl}$ и $\text{Y}=\text{H}$ (II); $\text{X}=\text{H}$ и $\text{Y}=\text{CH}_3$ (III). Бензильный радикал в качестве заместителя у кислорода был избран также потому, что возможность использования известной из литературы реакции дебензилирования поливинилбензилового эфира [3] открывает путь к новым гидроксилсодержащим полимерам. С этой точки зрения могли быть использованы и другие блокирующие группы: трет.бутильная [4] или trimetilсилильная [5], однако их большой объем создал бы, по-видимому, слишком большие стерические препятствия при полимеризации. Этот довод подтверждается данными о попытках полимеризации пропенилтрет.бутилового эфира [1].

Синтез и полимеризация пропенилбензилового (ПБЭ) и β -хлорвинилбензилового (ХВБЭ) эфиров не описаны, а лишь упоминаются в патентной литературе [6]. Пропениловые эфиры обычно синтезируют путем катализитического расщепления ацеталей [1]. Однако при получении ПБЭ