

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Гусаковская, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 2, 46, 1968.
2. И. Г. Гусаковская, В. Г. Никольский, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 4, 434, 1970.
3. И. Г. Гусаковская, Высокомолек. соед., А14, 1649, 1972.
4. И. Г. Гусаковская, Заводск. лаб., 33, 652, 1967.
5. Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 69.
6. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Химия», 1965, стр. 244; В. В. Мазурек, В. Г. Гасан-Заде, Г. Т. Нестерчук, Высокомолек. соед., 6, 1434, 1964.

УДК 541.64:547.4

ВЛИЯНИЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ТРЕХЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Л. В. Алферова

Исследование влияния электронодонорных соединений на процесс полимеризации циклических окисей посвящено сравнительно мало работ.

Согласно данным Саегусы [1], в отличие от аминов, тетрагидрофуран (ТГФ) и ацетон не оказывают заметного влияния на полимеризацию трехчленных циклов. Серный эфир и диоксан, как показано Кокли [2] на при-

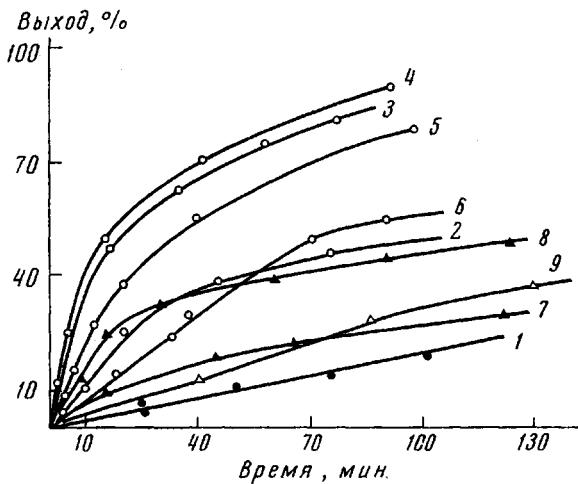


Рис. 1. Полимеризация БЭГ в хлорбензоле на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1:0,5) в присутствии различных количеств ТГФ и 1,4-диоксана и ацетилацетона:

1 — без добавок, $[\text{TGF}] / [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 1$ (2), 2 (3), 4 (4), 10 (5), 60 (6); $[\text{диоксан}] / [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 2$ (7), 4 (8); $[\text{ацетилацетон}] / [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 1$ (9). Здесь и на рис. 2, 3 концентрация мономера 1,77, катализатора — 0,05 моль/л, 60°

мере полимеризации окиси пропилена на каталитической системе $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1:0,5), снижают скорость полимеризации. По мнению Кокли, этот эффект обусловлен уменьшением числа активных центров вследствие образования неактивного комплекса.

Нами обнаружено ускоряющее влияние пятичленной окиси, в частности ТГФ, и других электронодонорных соединений на полимеризацию

трехчленных окисей, таких как окись этилена (ОЭ), окись пропилена (ОП), эпихлоргидрин (ЭХГ), алкил- и арилглицидиловые эфиры на катализитической системе триэтилалюминий — вода. За влиянием больших количеств ТГФ на процесс полимеризации ОЭ и ЭХГ проследить нельзя, так как в этих условиях ТГФ является сомономером. В случае полимеризации алкилглицидиловых эфиров нами установлено, что на алюминий-органических и цинкорганических соединениях ТГФ не вступает с этими эфирами в сополимеризацию, в отличие от полимеризации с использованием в качестве катализатора эфирата трехфтористого бора. Отсутств-

Рис. 2. Зависимость общей скорости полимеризации *n*-бутилового эфира глицидола от соотношения [ТГФ] / [Al / (C₂H₅)₃]

Рис. 3. Полимеризация различных эпоксидов на катализитической системе Al(C₂H₅)₃ — H₂O — ТГФ = 1 : 0,5 : 2:
1 — ЭХГ; 2 — фенилглицидиловый эфир; 3 — БЭГ; 4 — ОП; 5 — ОЭ

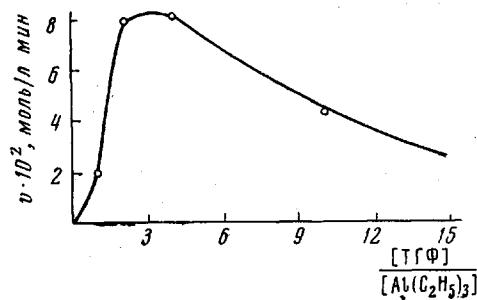


Рис. 2

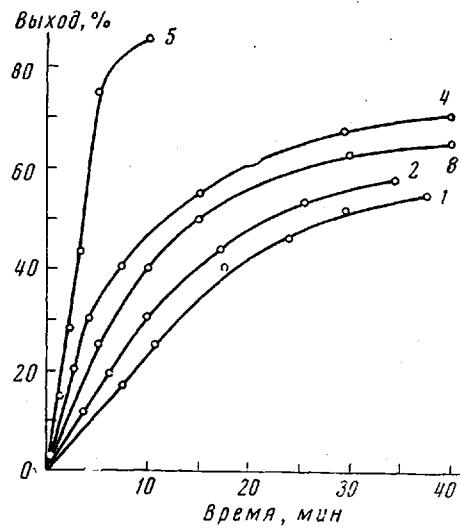


Рис. 3

вие образования сополимера подтверждено ЯМР и ИК-спектрами. В то же время ТГФ оказывает существенное влияние на скорость полимеризации и характеристическую вязкость полимеров на основе алкилглицидиловых эфиров. На рис. 1 приведены данные для случая полимеризации *n*-бутилового эфира глицидола (БЭГ). Наиболее интересные данные были получены в том случае, когда полимеризацию проводили в среде хлорбензола, а ТГФ добавляли в сокаталитических количествах (кривые 2—6 рис. 1).

Как видно из рис. 2, существует определенная зависимость суммарной скорости полимеризации от соотношения Al(C₂H₅)₃ / ТГФ. Максимальная скорость наблюдается в области мольных соотношений ТГФ / Al = 2 : 4.

1,4-Диоксан в соотношении 2 : 1 и 4 : 1 и ацетилацетон в соотношении 1 : 1 с Al(C₂H₅)₃ также ускоряют полимеризацию БЭГ, но в значительно меньшей степени, чем ТГФ (рис. 1).

Наряду с полимеризацией алкилглицидиловых эфиров, катализитическая система Al(C₂H₅)₃ — H₂O — ТГФ = 1 : 0,5 : 2 оказалась активной для полимеризации других трехчленных циклических окисей: ОЭ, ОП, фенилглицидилового эфира и ЭХГ (рис. 3). Как видно, ОЭ полимеризуется с большей скоростью, чем другие окиси, обладающие заместителями с +I- и -I-эффектами. Из указанных на рис. 3 эпоксидов получены полимеры с почти количественным выходом и высоким молекулярным весом (ОЭ — 750 000; ОП — 1 430 000; ЭХГ — 250 000; БЭГ — $[\eta] = 1,5$).

Поскольку, по мнению ряда авторов [3, 4], исследовавших полимеризацию эпоксидов на системе Al(C₂H₅)₃ — H₂O (1 : 0,5), наиболее вероятным активным катализатором является соединение типа R₂Al — O — AlR₂ или его ассоциат, образующийся при частичном гидролизе алюминийалкилов водой, можно полагать, что в нашем случае роль ТГФ в качестве комплек-

сующего агента, во-первых, сводится к уменьшению степени ассоциации активного центра, что объясняет увеличение скорости полимеризации и, во-вторых, приводит к образованию прочного комплекса с соединением $R_2Al - O - AlR_2$ за счет четвертого координационного положения у атома алюминия. При этом ТГФ понижает его кислотность, способствуя появлению менее кислотных катализических центров, ведущих к образованию высокомолекулярных полимеров, по-видимому, по координационно-анионному механизму. В литературе имеются указания на образование комплексов $R_2Al - O - AlR_2$ с эфиром [5] и 5,6-бензохинолином [6]. Координация с мономером, возможно, осуществляется за счет реализации пятого координационного положения у атома алюминия. С повышением отношения ТГФ/ $Al(C_2H_5)_3$ увеличивающееся количество сильноосновных молекул ТГФ затрудняет координацию мономера с алюминием, что приводит к снижению скорости полимеризации.

Экспериментальная часть

ОП, ОЭ, ЭХГ, ТГФ, диоксан обрабатывали KOH и сушили путем многократной переконденсации над свежей порцией гидрида кальция. Фенилглицидиловый эфир и БЭГ синтезировали по методу [7], сушили гидридом кальция и перегоняли в вакууме на колонке. Чистоту мономеров контролировали хроматографически. Анализ проводили на хроматографе «РЕУ» 12001. Кинетику полимеризации измеряли дилатометрическим методом, для фенилглицидилового эфира использовали гравиметрический метод. Полимеризацию проводили в двухкамерных стеклянных ампулах с мерной шейкой и стеклянной перегородкой. В одной камере готовили катализатор при определенной последовательности смешения компонентов: к рассчитанному количеству воды в ТГФ постепенно приливали раствор $Al(C_2H_5)_3$ в хлорбензоле. При этом наблюдалось значительное разогревание и быстрое выделение газа, которое заканчивалось через 15–20 мин. В другую камеру из мерников дозировали мономер и растворитель путем переконденсации. До разбивания перегородки ампулу выдерживали в течение 30 мин. при температуре полимеризации.

Выводы

1. Установлен факт ускорения полимеризации окиси этилена, окиси пропилена, эпихлоргидрина, алкил- и арилглицидиловых эфиров на катализической системе $Al(C_2H_5)_3 - H_2O$ (1:0,5) в присутствии тетрагидрофурана (ТГФ).

Максимальная скорость полимеризации эпоксидов соответствует мольному отношению ТГФ/ $Al(C_2H_5)_3$ в области 2–4. Увеличение или уменьшение количества ТГФ приводит к замедлению скорости.

2. Ацетилацетон и 1,4-диоксан в качестве электронодонорных добавок проявляют значительно меньшую активность, чем ТГФ.

3. Высказано предположение, что ТГФ образует донорно-акцепторный комплекс с промежуточным продуктом гидролиза триэтилалюминия $R_2Al - O - AlB_2$, при этом понижается его кислотность и увеличивается стабильность, что способствует образованию катализических центров, ведущих полимеризацию по координационному механизму внедрения с образованием высокомолекулярных полимеров.

Институт высокомолекулярных соединений
АН ССР

Поступила в редакцию
26 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Imai, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 82, 25, 1965.
2. R. O. Colclough, R. Wilkinson, J. Polymer Sci., C4, 277, 1964.
3. A. J. Burgess, B. O. Colclough, in S. C. J. Monograph. N Soc. chem. Ind. London, 1966, p. 41.
4. E. J. Vandenberg, J. Polymer Sci., 7, A-1, 525, 1969.
5. Г. Б. Сахаровская, Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Ю. В. Киссин, С. М. Межиковский, Э. В. Кристальный. Ж. общ. химии, 39, 788, 1969.
6. H. Tani, T. Agaki, N. Oguni, N. Ueyama, J. Amer. Chem. Soc., 89, 173, 1967.
7. Г. Г. Пономарев, С. Ф. Попов, Ж. общ. химии, 22, 930, 1952.