

УДК 541.64 : 542.952

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДОВ**

***Н. В. Птицына, К. С. Казанский, И. В. Кумпаненко,
Г. И. Банзырев***

Стереоспецифическая полимеризация замещенных эпоксидов в растворах исследуется с неослабевающим интересом [1—3]. В большинстве случаев катализитические системы, используемые в этих процессах, являются сложными, часто многокомпонентными, что естественно затрудняет ясное понимание элементарного механизма полимеризации. Вместе с тем, пространственно сложные активные центры, действующие в подобных системах, обладают повышенной способностью дифференцировать кинетически как акты роста и обрыва цепи, так и различные типы взаимной ориентации мономерных звеньев, что приводит к образованию высокомолекулярных стереорегулярных полиэпоксидов. Напомним, что при гомогенной анионной полимеризации образуются, как правило, низкомолекулярные аморфные полимеры; исключение составляют здесь эпоксиды со сложными заместителями [4].

Большое число работ посвящено кинетическим и структурным исследованиям так называемого «комплекса» окиси пропилена (ОП) с безводным хлорным железом и продуктов, образующихся при его модификации [5—8]. Установлено, что этот катализатор представляет собой диаллоксихлорид железа структуры $\text{ClFe}[(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{Cl}]_2$ (I) и изучен состав продуктов его гидролиза [5]. Предполагается, что полимеризация ОП на этих катализаторах протекает гомогенно. Кинетика полимеризации, природа и состояние активных центров, а также причины сложных молекулярно-весовых и структурных распределений в этой и подобных ей системах до сих пор еще окончательно не выяснены.

В последнее время катализаторы рассматриваемого типа используют для синтеза полиалкиленоксидных эластомеров [9], в связи с чем их исследование продолжает быть актуальным.

Настоящая работа посвящена исследованию полимеризации ОП в присутствии продуктов гидролиза катализатора I в массе и различных растворителях.

Методика эксперимента

ОП и другие эпоксиды сушили гидридом кальция (ГК) и перегоняли на высокоэффективной колонке, предварительно продутой сухим азотом, в приемники, содержащие ГК. Хроматографический анализ (панхроматограф фирмы «Пай», насадка — сквалан) показал полное отсутствие примесей; содержание воды в мономере было ниже чувствительности метода Фишера ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Мономер хранили в вакууме в испарителях, содержащих ГК.

Аналогичным образом хранили большинство используемых в работе растворителей и вспомогательных веществ. При их очистке придерживались, в основном, методик Вайсбергера [10]. В случае тетрагидрофурана (ТГФ) были приняты специальные меры для полного удаления перекисей. ТГФ и диметилсульфоксид (ДМСО) использо-

вали свежепергнанными. Триметиламин (ТМА), выделенный щелочью из спиртового раствора, очищали двукратной низкотемпературной перегонкой над металлическим натрием.

Катализатор I синтезировали из полученного прямым синтезом и сублимированным безводного хлорного железа и ОП, как описано ранее [8, 11]. Его гидролиз проводили в ацетоне или ТГФ, строго контролируя количество воды, которое в отношении к катализатору I составляло в молях 1 или 2. Полученные катализаторы хранили в вакууме и дозировали в атмосфере сухого аргона.

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически и по выходу полимера. Дилатометры простой конструкции обеспечивали измерение глубины превращения с точностью до 0,001 при наблюдении через катетометр. Полная удельная контракция при полимеризации ОП в метиленхлориде (MX) составляла около $0,32 \text{ см}^3/\text{г}$ при 80° . Необходимо отметить, что при проведении особо точных дилатометрических измерений мы столкнулись с аномалиями, обусловленными зависимостью удельного объема образующегося полимера от условий эксперимента. Этот факт не является неожиданным, так как известно, что удельный объем полимеров, особенно стереорегулярных, может широко варьироваться под влиянием различных параметров (температура, растворитель, степень регулярности и т. п.). В связи с этим обычное уравнение

Таблица 1

Удельные объемы полипропиленоксида (ППО) в различных растворителях, 80°

Растворитель	$v_{\text{п}}, \text{см}^3/\text{г}$	Способ измерения
MX	1,011	Определение ΔV_∞
ТГФ	1,031	» »
ДЭЭ *	0,991	Дилатометрия

* ДЭЭ — диэтиловый эфир.

$$\Delta V = a \Delta V_\infty = a m_0 (v_m - v_{\text{п}}), \quad (1)$$

где m_0 — навеска мономера, ΔV и ΔV_∞ — текущее и полное изменение объема; v_m и $v_{\text{п}}$ — удельные объемы мономера и полимера соответственно, которое предполагает постоянство и аддитивность удельных объемов компонент, может приводить к ошибкам в определении конверсии. Доведение полимеризации в каждом случае до конца и расчет по формуле

$$-\ln [(V - V_\infty) / (V_0 - V_\infty)] = k\tau \quad (2)$$

слишком трудоемок, в связи с чем мы ограничились дополнительными измерениями удельных объемов полимера в прецизионных дилатометрах. Некоторые измеренные значения даны в табл. 1.

Полимеризацию проводили также в стеклянных ампулах с перегородкой, разбиванием которой после термостатирования смешивали растворы катализатора и мономера. Выход в этих опытах определяли по весу после отгонки мономера и растворителя в вакууме.

Все реакционные сосуды заполняли на вакуумной установке путем конденсации мономера и растворителя и отпаковывали. Температуру полимеризации поддерживали с точностью $0,1^\circ$.

Для выделения полимера реакционную смесь растворяли в бензole или ТГФ, катализатор разрушали, осаждали аммиаком в виде гидроокиси железа, центрифугировали и удаляли растворитель в вакууме. Обычная методика выделения полимера водой из подкисленного ацетонового раствора неприемлема для количественных измерений, так как сопряжена с частичной деструкцией и потерей низкомолекулярных фракций.

Молекулярные веса катализаторов и полимеров определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [12] и, в ряде случаев, на эбулиометре Рэя. Характеристическую вязкость измеряли на вискозиметре Уббеллоде при 25° . Молекулярный вес рассчитывали по уравнению [13]

$$[\eta] = 1,12 \cdot 10^{-4} M^{0,77} \quad (3)$$

В некоторых случаях в полимер вводили пропилгаллат в качестве антиоксиданта в количестве 0,05 вес. %.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Катализаторы. Вопросам структуры и механизма действия катализитической системы FeCl_3 — ОП посвящено значительное число работ [5—8, 14, 15]. Однако судя по последним публикациям, здесь отсутствует единство мнений.

Необходимо признать, что химически эта система сложна, катализитически активные формы возникают путем последовательного взаимодействия FeCl_3 с эпоксидом, а затем с водой, и их соотношение в конечном продукте

должно зависеть от концентрационной и температурной ситуации в стадии синтеза. Катализатор может быть в связи с этим неоднородным, о чем свидетельствуют данные по его экстракции, опубликованные Гурджиоло [15]. В этой же работе, в частности, автор придерживается концепции гетерогенного механизма, а роль активного центра отводит сложному полимерному оксоалкоголяту железа.

Избранная нами методика в основном направлена на получение катализических форм, более близких к индивидуальным веществам. Результаты

Таблица 2
Молекулярные веса катализатора II в растворе

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	M	Метод измерения
Ацетон	70	370 ± 15	Эбуллиоскопия
ОП	35	325 ± 40	»
Метилэтилкетон	30	375 ± 5	ИТЭК [12]

показывают, что при медленной подаче ОП в эфирный раствор FeCl_3 происходит последовательное присоединение ее по связям Fe—Cl в среднем по две молекулы на каждую связь. Ниже приведены стехиометрические соотношения ОП и FeCl_3 в конечном продукте реакции, полученные в различных экспериментах.

ОП/ FeCl_3 , моль/моль 4,22 4,30 4,05 4,13 4,30 4,10

Естественно, что образующиеся цепочки имеют какое-то распределение по длине; об этом свидетельствуют данные разгонки и анализа олигомерных гликолей в продуктах гидролиза катализатора I [5]. Замещения третьего хлора в условиях синтеза катализатора ($0-20^\circ$) не происходит, о чем свидетельствуют результаты кондуктометрического и индикаторного титрования [8]. При более высоких температурах ($80-100^\circ$) в избытке мономера одновременно с полимеризацией происходит расщепление третьей связи Fe—Cl, после чего анализ не обнаруживает ионного хлора в системе. Интересно, что момент исчезновения титруемого хлора совпадает с установлением стационарной скорости полимеризации, до этого протекавшей с ускорением.

Известно, что гидролиз многих металлоорганических катализаторов, в частности FeCl_3 — ОП, повышает их активность и стереоспецифичность. С этой целью были синтезированы продукты взаимодействия катализатора I с водой, причем последняя подавалась в систему с очень низкой скоростью в виде раствора в ацетоне. Такая методика позволяет избежать неоднородности состава продуктов, поскольку в отсутствие избытка воды первоначально расщепляются наиболее слабые в гидролитическом отношении связи. Такой, несомненно, является связь Fe—Cl и, действительно, анализ продуктов [8] показывает, что до соотношения $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{Fe}] = 1$ образуется только соединение структуры $\text{HO}-\overset{\text{CH}_3}{\text{Fe}}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}]_2$ (II) с од-

временным выделением HCl , а затем при более глубоком гидролизе происходит разрыв алкоголятной связи, что приводит при $[\text{H}_2\text{O}] / [\text{Fe}] = 2$ к дигидроксиалкоголяту железа $(\text{HO})_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{Fe}}-[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}]$ (III). Измерение молекулярных весов по Раству подтверждает эти выводы.

В литературе отсутствуют сколько-нибудь надежные данные о состоянии этих катализаторов в растворе. Специально с этой целью было проведено измерение молекулярных весов катализатора II в условиях, близких к условиям полимеризации. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 3

**Зависимость среднечисленного молекулярного веса \bar{M}_n от α на начальной стадии полимеризации ОП
(В массе, катализатор II, 0,05 моль/л)**

α	\bar{M}_n	[Π^*], моль/л	β^*	α	\bar{M}_n	[Π^*], моль/л	β^*
0,077	610	0,098	0,96	0,150	1125	0,104	0,98
0,0815	580	0,109	1,06	0,175	1100	0,126	1,21
0,090	730	0,097	0,95	0,198	1200	0,128	1,24
0,109	890	0,095	0,94	0,214	1200	0,141	1,41

* $\beta = [\Pi^*]/[\text{OR}]$, где OR — алкохидные группы катализатора.

Как видно, величины молекулярного веса M близки к значению 376, соответствующему II. Отклонения в ту или иную сторону, которые могли бы свидетельствовать о диссоциации или агрегации катализатора, не превышают 10—15% и незакономерны. Исследование реакционной смеси методом светорассеяния показало отсутствие в ней рассеивающих частиц: мутность раствора с поправкой на поглощение света ($\epsilon = 1,32 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{см}$ при 546 Å) совпадает, практически, с мутностью чистого растворителя.

Можно констатировать, таким образом, что рассматриваемые катализаторы полностью растворимы как в мономере, так и в некоторых растворителях, и существуют в них в молекулярной мономерной форме. Учитывая ограниченную точность используемых методов измерения, нельзя категорически исключить наличия малых количеств какой-то иной формы катализатора в растворе, способной играть, однако, серьезную роль в кинетике.

Используемые катализаторы представляют собой, по существу, продукты стадии инициирования и являются близкой моделью растущего активного центра; тем не менее интересно получить сведения об их состоянии непосредственно в полимеризующейся системе. С этой целью было предпринято изучение характера роста степени полимеризации в ходе процесса, что может дать информацию о концентрации растущих частиц. Эти возможности вытекают из выражения для среднечисленной степени полимеризации

$$\bar{P} = \frac{[M]_0 - [M]}{[\Pi^*] + [\Pi]} \cong \frac{\alpha[M]_0}{[\Pi^*]} \quad (4)$$

где $[M]_0$ и $[M]$ — исходная и текущая концентрация мономера, $[\Pi^*]$ — концентрация «живых» (активных) макромолекул, $[\Pi]$ — концентрация полимерных молекул, образовавшихся при обрыве или передаче цепи. Если на ранней стадии полагать вклад образовавшихся при обрыве молекул полимера пренебрежимо малым по сравнению с растущими, концентрация которых при быстром и полном инициировании равна концентрации активных центров, исследование зависимости \bar{P} от α позволяет оценить концентрацию активных центров. Как видно из рис. 1, на начальном участке полимеризации действительно наблюдается линейный рост средневязкостной степени полимеризации \bar{P}_v от α , а из значений \bar{M}_n (табл. 3) можно оценить концентрацию активных центров.

Такой расчет приводит к выводу, что активными центрами роста цепи являются алкохидные группы катализаторов, причем количество этих групп в катализаторе II вдвое больше, чем в катализаторе III. Наличие двух растущих полимерных цепей при атоме железа подтверждается вискозиметрическими данными: при разрушении алкохидных связей слабым

Таблица 4

Зависимость константы скорости полимеризации ОП от концентрации катализатора
(В массе, 90°, $[M]_0 = 13$ моль/л)

Катализатор II			Катализатор III		
[катализатор] · 10 ⁵ , моль/л	$k_1 \cdot 10^5$, сек ⁻¹	$k_2 \cdot 10^3$, л/моль·сек	[катализатор] · 10 ⁵ , моль/л	$k_1 \cdot 10^5$, сек ⁻¹	$k_2 \cdot 10^3$, л/моль·сек
1,57	5,3	3,38	3,8	6,5	1,68
2,07	8,7	3,26	4,1	7,0	1,71
5,00	17,1	3,42	7,1	11,9	1,68
7,80	25,3	3,25	11,9	20,1	1,68

подкислением HCl вязкость системы заметно падает. Приведенные ниже данные соответствуют примерно двукратному падению молекулярного веса.

$$\begin{array}{l} [\eta]_0 & 1,63 & 1,78 & 8,70 \\ [\eta] & 1,04 & 1,19 & 5,30 \\ [\eta]_0/[\eta] & 1,54 & 1,50 & 1,63 \end{array}$$

($[\eta]_0$ и $[\eta]$ — характеристические вязкости образца до и после разрушения). Вычисленная на основании литературных коэффициентов для вязкости в ТГФ [16] величина $[\eta]_0/[\eta]$ составляет 1,54. Аналогичные данные получены Джии с сотр. [14].

Полученные данные свидетельствуют о том, что концентрация активных центров роста определяется количеством алcoxидных групп катализатора.

Кинетика полимеризации. Кинетика полимеризации ОП в массе и МХ имеет относительно простой характер. На рис. 2 представлены анаморфозы

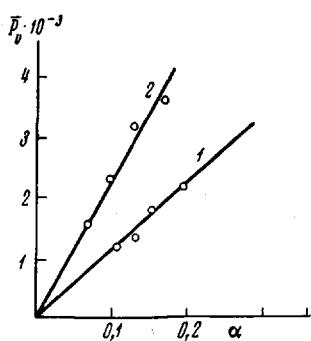


Рис. 1

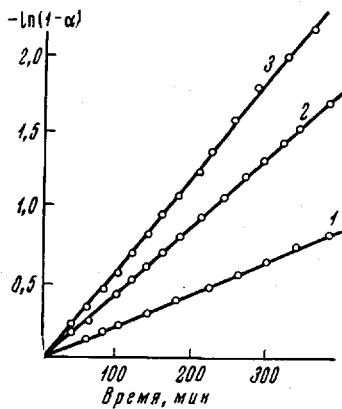


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени полимеризации ОП от глубины превращения в массе при 80°. Катализаторы II (1) и III (2), концентрация 0,1 моль/л

Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых полимеризации ОП в МХ при 80°. Концентрации: катализатора II 0,020 (1), 0,032 (2) и 0,056 моль/л (3); мономера 6 (1), 3,8 (2) и 2,5 моль/л (3)

кинетических кривых полимеризации, показывающие, что процесс следует первому порядку по мономеру. Константы скорости первого порядка k_1 , найденные из анаморфоз, как это видно из данных табл. 4, линейно возрастают с концентрацией катализатора.

Аналогичным закономерностям подчиняются и начальные скорости полимеризации.

Таким образом, процесс описывается простым уравнением

$$w_n = -\frac{d[M]}{d\tau} = k_1[M] = k_2[M] \cdot [\text{катализатор}], \quad (5)$$

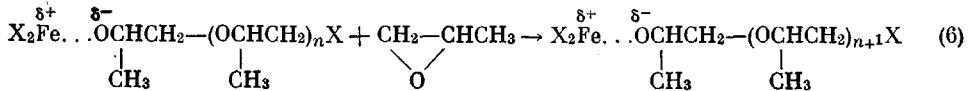
где $[M]$ и $[\text{катализатор}]$ — концентрации мономера и катализатора, k_1 и k_2 — константы скорости первого и второго порядка соответственно. MX является инертным растворителем и не оказывает специфического влияния на кинетику процесса, как это видно из данных, приведенных ниже.

$[M]_0, \text{ моль/л}$	3,4	4,8	7,8	9,9	13,0
$k_2 \cdot 10^3, \text{ л/моль\cdot сек}$	1,77	1,85	1,76	1,85	1,80

Полимеризацию проводили при 80° .

На основании первого порядка по катализатору можно определено заключить, что катализатор или, вернее, активные центры присутствуют в системе преимущественно в одной форме. Это подтверждается измерениями молекулярных весов катализаторов и полимера на ранней стадии реакции (табл. 2, 3), и можно полагать, таким образом, что полимеризация идет по молекулярному механизму. Несистематические измерения электропроводности показывают, что она низка и, скорее всего, носит примесный характер. Отметим, что константа скорости для катализатора II вдвое больше, чем для катализатора III; это хорошо воспроизводится в разных сериях опытов и соответствует различию в концентрациях алкооксидных групп. Очевидно, что активность этих групп в катализаторах II и III близка, тем более, что такое соотношение сохраняется и при других температурах. Из этих сопоставлений можно, видимо, сделать вывод о том, что наблюдаемые константы скорости k_2 являются константами скорости роста цепи. Их определение независимым методом из кинетики измерения молекулярного веса приводит к близким величинам [17].

Рост цепи в данном случае осуществляется по механизму внедрения

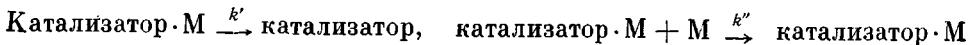
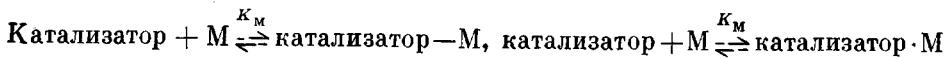


Об этом свидетельствуют, в частности, данные по полимеризации ОП на катализаторах, в синтезе которых использовали другой эпоксид — эпихлоргидрин (ЭХГ), трифтормелиеноксид. В стационарной стадии процесс описывается одной и той же константой, относящейся, очевидно, к акту (6).

Влияние растворителей и специфических добавок. Исследование влияния среды на кинетику часто позволяет понять интимные стороны взаимодействия реагирующих частиц. Универсальная сторона этого влияния обусловлена ослаблением кулоновских взаимодействий, однако в молекулярных реакциях она наименее резко выражена.

Существенным моментом механизма полимеризации в присутствии металлоорганических соединений являются донорноакцепторные взаимодействия с участием активных центров. Последние чаще всего выступают в качестве акцепторов и их взаимодействия с донорными компонентами системы — мономер, полимер, растворитель — могут оказывать существенное влияние на активность.

Какой кинетический смысл следует придавать в этой связи наличию первого порядка по мономеру в MX ? Очевидно, что из двух простейших альтернативных схем



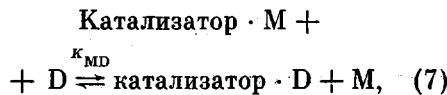
$$w_{\text{п}} = \frac{k' K_m [M]}{1 + K_m [M]} \quad \text{катализатор; } w_{\text{п}} = \frac{k'' K_m [M]^2}{1 + K_m [M]} \quad \text{катализатор}$$

A B

более разумно принять схему бимолекулярного катализа, полагая при этом, что донорность мономера достаточна для практически полного связывания катализатора в комплекс ($K_m \gg 1 / [\text{M}]$).

Представляло интерес выяснить, каким образом влияют на скорость полимеризации другие доноры (D) вводимые в систему. С этой целью был выполнен круг экспериментов, результаты которых показаны на рис. 3. Все исследованные вещества с точки зрения их влияния на реакцию можно разделить на четыре группы: резко подавляющие полимеризацию при катализитических концентрациях (ТМА, ДМСО), понижающие скорость реакции (диоксан (ДО), ТГФ, α -метилтетрагидрофуран ($\alpha\text{-МТГФ}$), ацетонитрил (АН)), не влияющие на кинетику (MX , анизол), повышающие активность (ДЭЭ).

На основании этих данных можно предположить следующий механизм влияния донорных соединений на кинетику полимеризации. В системе существует равновесие



положение которого зависит от константы равновесия K_{MD} и соотношения концентрации доноров

$$\frac{[\text{Катализатор} \cdot D]}{[\text{Катализатор} \cdot M]} = K_{MD} \cdot \frac{[D]}{[M]} \quad (8)$$

Обе частицы катализатор $\cdot M$ и катализатор $\cdot D$ активны в полимеризации, однако активность второй из них определяется специфическими свойствами донора. Можно допустить априори, что кроме естественного влияния, донор может изменять свойства замещаемой связи путем нагнетения электронной плотности



и понижения ее полярности. Однако в случае доноров более слабых, нежели мономер*, возможна большая активность частицы катализатор $\cdot D$. Такой исключительный случай представляет ДЭЭ. Крайне слабые доноры — MX и анизол — не влияют на равновесие комплексообразования катализа-

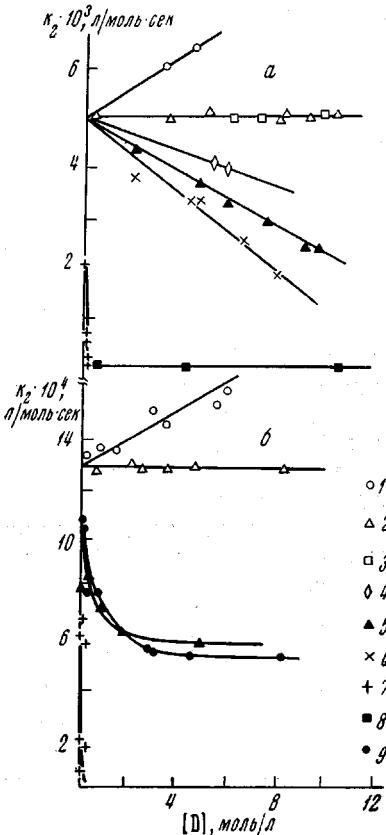


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости полимеризации ОП (а) и ЭХГ (б) при 80° от концентрации доноров:

1 — ДЭЭ, 2 — МХ, 3 — анизол, 4 — ДО, 5 — ТГФ, 6 — α -МТГФ, 7 — ТМА, 8 — ДМСО, 9 — АН

* Несомненно, только в отношении к данному акцептору.

тора с мономером, и единственной активной частицей в системе является катализатор \bar{M} .

Изложенная выше схема может быть подтверждена количественно. Она приводит к уравнению

$$k_2 = \frac{k_p' + k_p'' K_{MD} \frac{[D]}{[M]}}{1 + K_{MD} \frac{[D]}{[M]}}, \quad (10)$$

где k_p' и k_p'' — константы скорости роста на катализатор \bar{M} и катализатор $\cdot D$ соответственно. Если принять и не без оснований, что константу k_p' можно отождествить с константой скорости полимеризации в MX или в массе, то получим

$$\delta k = k_p' - k_2 = \frac{(k_p' - k_p'') K_{MD} \frac{[D]}{[M]}}{1 + K_{MD} \frac{[D]}{[M]}} \quad (11)$$

Уравнение (11) в координатах $1 / \delta k$ от $[D] / [M]$ представляет собой прямую, из параметров которой можно определить независимо константу равновесия и константы скорости. На рис. 4 данные по полимеризации ОП представлены в соответствии с уравнением (11); они хорошо согласуются с ожидаемой закономерностью. Найденные из этих зависимостей константы даны в табл. 5.

Исследование температурной зависимости полимеризации ОП в ТГФ показывает, что при равных значениях предэкспоненциальных множителей наблюдается небольшое увеличение энергии активации в присутствии донора ($E_a = 17,6$ по сравнению с $E_a = 16,7$ ккал/моль в массе), что говорит в пользу схемы (9).

Таблица 5

Константы скорости и равновесия полимеризации эпоксидов
в присутствии доноров

Эпоксид	Донор	$T, ^\circ C$	$k_p' \cdot 10^8, l/mol \cdot sek$	$k_p'' \cdot 10^8, l/mol \cdot sek$	K_{MD}^*
ОП	ДО	80	4,90	1,87	0,51
	ТГФ	40	0,24	0,08	1,11
	»	60	1,46	0,42	1,13
	»	80	4,90	1,62	1,11
	α-МТГФ	80	4,90	1,30	1,27
	ДЭЭ	80	4,90	6,46	2,90
ЭХГ	АН	80	1,28	0,55	5,10

* Вычислены по уравнению (11).

Таким образом, можно заключить, что существует ряд доноров, влияющих на активность катализатора, одним из членов которого является мономер.

Слабое влияние соответствует слабым донорам, и логично предположить, что наибольшая активность будет наблюдаться при отсутствии доноров вообще. Такие сведения можно получить, исследуя кинетику в инертном растворителе при малой концентрации мономера, где согласно схеме Б [катализатор $\cdot M$] \ll [катализатор]₀, однако такие измерения в настоящее время затруднены.

Наиболее сильные доноры — амины, ДМСО, образуют, видимо, не только комплексы типа 1 : 1, но и более сложные, в результате чего катализатор теряет все координационные вакансии, а с ними — активность. В некоторых случаях комплексообразование с амином и ДМСО сопровождалось даже выпадением осадка катализатора.

Следует отметить, что образующийся полимер также является донором, и его участие в комплексообразовании с активным центром должно приводить к изменению константы скорости в ходе процесса полимеризации. Однако тот факт, что в МХ весь процесс описывается одной константой, может свидетельствовать о близких основностях мономера и полимера; на-

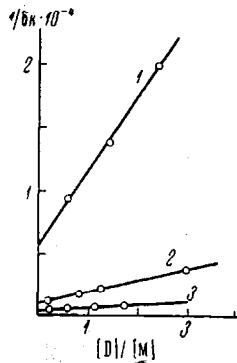


Рис. 4. Анализ данных по влиянию ТГФ на скорость полимеризации ОП в рамках уравнения (11); температура 40 (1), 60 (2) и 80° (3)

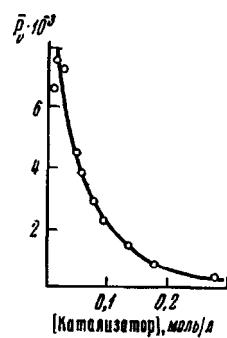


Рис. 5. Зависимость P_v ППО при полной конверсии от концентрации катализатора II, 80°

чальное соотношение $[D]_0 / [M]_0$ в течение опыта благодаря этому сохраняется постоянным.

УФ-спектры катализатора II в донорах, снятые для обнаружения комплексов, не дали обнадеживающие результаты. Гипсохромное смешение

Таблица 6

Данные по фракционированию ППО *

Фракция, №	I (M) **	[η]	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$	Фракция, №	I (M) **	[η]	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$
1	0,993	12,50	36,0	6	0,366	1,95	3,3
2	0,970	10,50	29,5	7	0,275	1,35	2,0
3	0,889	0,95	24,0	8	0,202	0,50	0,56
4	0,720	5,30	12,0	9	0,150	0,38	0,31
5	0,515	3,80	7,80	10	0,064	0,085	0,56

* Полимер получен в массе, 30°, [катализатор II] = $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\eta] = 3,90$.

** I (M) — суммарная весовая доля.

Примечание. $[\eta]_0 = \sum_{i=1}^{\infty} w_i [\eta]_i = 4,04$; $\bar{M}_n = 4,2 \cdot 10^6$; $\bar{M}_v = 8,5 \cdot 10^6$; $\bar{M}_w = 9,9 \cdot 10^6$; $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 24$; $\bar{M}_v / \bar{M}_n = 20$.

полосы 312 мкм в ДО, ТГФ и ацетоне, первоначально приписываемое нами комплексообразованию, не наблюдалось в случае α -МТГФ. ДЭЭ и сильные доноры осаждали катализатор из раствора в МХ.

Молекулярные веса и молекулярно-весовое распределение (МВР). В исследуемой системе \bar{P} подчиняется гораздо более сложным закономерностям. Во-первых, уже на ранней стадии, когда рост молекулярного веса имитирует «живую» полимеризацию, полимер в значительной степени по-

лидисперсии. Это можно видеть уже из сопоставления данных рис. 1 и табл. 3. Во-вторых, на более поздних стадиях, начиная уже с 20—30% превращения, зависимость \bar{P} от конверсии запределяется, что чаще всего свидетельствует о наличии передачи цепи. Одним из передатчиков, несомненно, является мономер, однако значительную роль играют здесь и квадратичные взаимодействия активных центров, так как \bar{P} на глубоких стадиях сильно зависит от концентрации катализатора (рис. 5).

Что касается МВР полимеров, то оно является сложным и не согласуется с какой-либо известной функцией МВР, хотя в каком-то приближении его можно описать бимодальным двойным логарифмическим распределением [18]. В табл. 6 даны результаты фракционирования полимера со средневязкостным молекулярным весом $M_v = 8,5 \cdot 10^5$ в системе вода — ацетон.

К аналогичным выводам относительно полидисперсности приводят предварительные результаты исследования полимеров методом гель-проникающей хроматографии.

Широкое МВР наблюдалось также у полиэпихлоргидрина (ПЭХГ), полученного в присутствии системы FeCl_3 — ОП (катализатор I) [19]. Бимодальное распределение при низких концентрациях катализатора сужалось и становилось унимодальным с повышением концентрации катализатора. Причина сужения МВР, как полагают авторы, лежит в способности катализатора инициировать деструкцию полимеров, что приводит к усреднению молекулярных весов.

Широкое МВР полимеров, наблюдаемое в этих системах, на наш взгляд, совершенно не согласуется с простой кинетикой процесса, и этот вопрос требует специального анализа. Бимодальное распределение чаще всего обусловлено двойственной природой катализатора или существованием двух необменивающихся систем активных центров. Кинетические данные, очевидно, не дают оснований для подобных выводов.

Существует мнение, что катализаторы на основе Zn, Al, Fe носят в значительной степени кислотный характер. В случае производных диалкилцинка и триалкилалюминия это подтверждается непосредственной оценкой кислотности, а также анализом структуры продуктов (1). В низкомолекулярных фракциях полимеров, полученных на системе FeCl_3 — ОП — H_2O , как установлено Прайсом [20], также присутствуют продукты аномального раскрытия цикла, что обычно сопутствует катионным процессам.

Следует ли на основании этого сделать вывод о наличии в данном случае двух различных активных систем? Для того, чтобы прояснить этот вопрос, мы провели эксперименты по сополимеризации ОП с двумя различными по основности мономерами: окисью бутена-1 (ОБ), который более основан, чем ОП и ЭХГ. Состав сополимеров качественно оценивали методом ИК-спектроскопии по отношению оптических плотностей полос поглощения 750 (ЭХГ), 1300 (ОП), 775 (ОБ) cm^{-1} . Соотношение мономеров в исходной смеси составляло 1 : 1, сополимеризацию ограничивали глубиной 5—10 %. Результаты этих экспериментов даны ниже.

Сополимер	ЭХГ — ОП	ОБ — ОП
Аморфная фракция	1,07	0,24
Кристаллическая фракция	1,03	0,21

Они показывают, что вхождение мономеров в цепь определяется не только основностью, как в катионных системах [21], но в большей степени стерическим эффектом. Во-вторых, что более важно, состав высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций практически не различим. Этот факт свидетельствует, видимо, об идентичном механизме их образования.

Тот факт, что ТГФ не полимеризуется на рассматриваемом катализаторе и в ИК-спектре аморфной фракции полимера, полученного в среде ТГФ, не наблюдается полосы поглощения 1210 cm^{-1} , характерной для нормальных колебаний ТГФ-звеньев [22], также свидетельствует в пользу изложенного выше предположения.

В исследуемой системе параллельно с ростом цепи действуют деструктивные процессы, о чем свидетельствует зависимость \bar{P} от концентрации активных центров (рис. 5), а также наблюдаемое падение молекулярного веса полиэфиров в присутствии катализатора. Так, при контакте полиэтиленоксида с катализатором II ([катализатор] = $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в среде МХ при 80° в течение 4,5 и 7 час. $[\eta]$ полимера падала от 2,6 до 1,7 и 1,33 соответственно. Аналогичные результаты получены ранее для ПЭХГ [23].

Стереорегулярность полимеров. Известно большое число катализаторов, способных к образованию стереорегулярных полизпоксидов при полимеризации в растворе [1—3]. Одним из них является рассматриваемый здесь комплекс FeCl_3 — ОП; его частичный гидролиз приводит к увеличению стереоспецифичности катализа [5, 14].

Можно выделить ряд характерных черт действия большинства металлоорганических катализаторов: а) образующиеся полимеры имеют сложный фракционный состав; наряду с кристаллизующейся фракцией образуется значительная доля аморфной, содержащей, однако, и регулярный материал; б) кристаллическая часть полимера структурно неоднородна, она может быть разделена в подходящем растворителе на ряд фракций, различающихся температурой плавления, плотностью, вторым вироальным коэффициентом и т. п. [24]; в) дефектность полимера, имеющего в основном изотактическую структуру, в значительной мере обусловлена аномальными звенями типа «голова к голове» [1, 21].

Качественное описание результатов полимеризации в настоящее время уже явно недостаточно, а из количественных — пока наиболее близки к цели методы измерения температур плавления [25], деструкции озоном [20] и ЯМР [4, 26], приводящие к согласующимся данным по распределению длин стереопоследовательностей.

Предложено несколько статистических моделей полимеризации [27], однако их приемлемость находится под вопросом в связи с отсутствием надежных количественных методов анализа структуры полимеров.

В последнее время появились надежды, что распределение длин стереопоследовательностей в ППО может быть найдено анализом ИК-спектров при низких температурах [28]. В связи с этим на основании теоретических расчетов и детального отнесения спектра полимера были выбраны полосы скелетных колебаний, чувствительные к стереосоставу макромолекул. Эта чувствительность проявляется в появлении и усилении асимметрии полосы по мере понижения регулярности полимера. На рис. 6 приведены ИК-спектры различных фракций температурного осаждения из раствора ППО в области 1200 — 1285 cm^{-1} . Физический смысл уширения полосы в высокочастотную область состоит в том, что меньшие блоки характеризуются большими частотами колебаний [29].

В настоящее время нами разрабатывается численный метод определения распределения по длинам изотактических стереопоследовательностей. С этой целью огибающая спектральной полосы представляется в виде суммы индивидуальных полос в форме Коши — Гаусса [30], соответствующих ди-, три-, ..., n -мерным регулярным изотактическим последовательностям. Определение параметров указанных индивидуальных полос осуществляется с помощью специально составленной программы на ЭВМ.

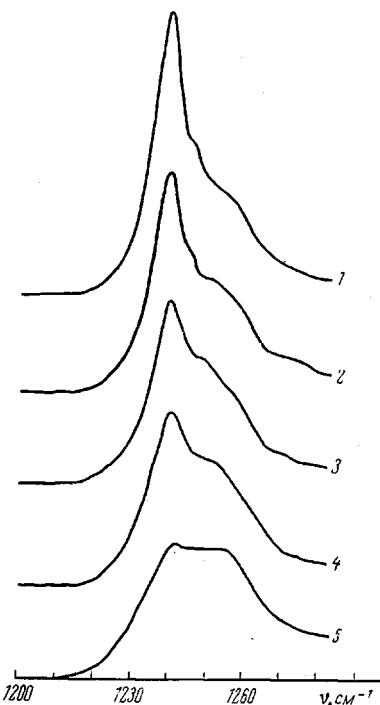


Рис. 6. Огибающие ИК-полос скелетных колебаний ППО для фракций, полученных температурным осаждением из ацетона при температурах: 1 — -20 , 2 — -5 , 3 — -7 , 4 — -30° , 5 — остаток

Что касается количества кристаллической фракции, которое приблизительно можно оценить по результатам осаждения полимера в ацетоне при 0°, то оно колеблется в пределах от 10 до 30%, возрастая с понижением концентрации катализатора и температурой. При полимеризации в ТГФ доля этой фракции ниже, чем в ДЭЭ; к аналогичному выводу приводят анализ ИК-спектров. Комплексообразование с донором может, таким образом, влиять положительно на избирательную способность активного центра.

Авторы выражают глубокую благодарность С. Г. Энтелису за обсуждение полученных результатов и внимание к работе.

Выводы

1. Изучена гомогенная полимеризация эпоксидов на частично гидролизованных стереоспецифических катализаторах FeCl_3 — окись пропилена.

2. Установлен состав и структуры применяемых катализаторов полимеризации $\text{HO}-\text{Fe}[(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{Cl}]_2$ (II), $(\text{HO})_2-\text{Fe}[(\text{OC}_3\text{H}_6)\text{Cl}]$ (III). Активными центрами полимеризации являются металлаллоксидные связи катализатора; удельная активность их в катализаторах II и III одинакова.

3. Изучение кинетики полимеризации показало, что процесс протекает по первому порядку относительно концентрации мономера и катализатора.

4. Рост цепи осуществляется по механизму внедрения.

5. Введение доноров вызывает ускорение, замедление полимеризации либо не влияет на скорость процесса. Полученные кинетические данные описываются схемой, включающей стадии комплексообразования катализатора с мономером и донором.

6. Средневязкостная степень полимеризации возрастает в начальной стадии процесса, а затем запределяется; ее стационарная величина падает с увеличением концентрации катализатора и повышением температуры.

7. Установлено, что молекулярно-весовое распределение (МВР) полимеров является широким и не согласуется с какой-либо известной функцией МВР, а также с простой кинетикой полимеризации.

8. Измерены низкотемпературные ИК-спектры фракций полипропиленоксида, полученных температурным осаждением из ацетона. Показано, что в ряду фракций изменяется стереоблочность (изотактичность) макромолекул.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- С. Г. Энтелис, К. С. Казанский, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 324.
- A. E. Gurgiolo, Rev. Macromolec. Chem., 1, 39, 1966.
- Y. Ishii, S. Sakai, Ring-opening polymerization, Ed. by K. C. Frish, N. Y., 1969.
- H. Tani, N. Oguni, J. Polymer Sci., B7, 803, 1969; C. C. Price, H. Fukutani, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2653, 1968.
- A. B. Vorkovets, J. Organ. Chem., 23, 828, 1958; Пат. США 2861962, 1959.
- R. O. Colclough, G. Gee, W. C. S. Higginson, J. B. Jackson, J. Polymer Sci., 34, 171, 1959.
- Л. А. Бакало, Б. А. Кренцель, В. В. Оппенгейм, А. В. Топчиев, Докл. АН СССР, 142, 347, 1962.
- К. С. Казанский, Г. И. Банцирев, С. Г. Энтелис, Докл. АН СССР, 155, 132, 1964.
- I. D. Hendrickson, A. E. Gurgiolo, W. E. Prescott, Industr. and Engng Chem., Product Res. and Development, 2, 194, 1963.
- А. Вайсбергер, Э. Прокшавэр, Дт. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
- М. Е. Ргитт, J. M. Baggett, Пат. США 2706181, 1955; 2706189, 1955.
- Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
- G. Allen, C. Booth, M. N. Jones, Polymer, 5, 195, 1964.

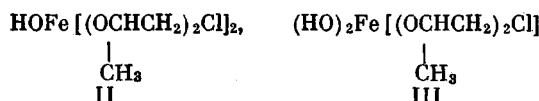
14. G. Gee, W. C. E. Higginson, J. B. Jackson, Polymer, **3**, 171, 1959.
 15. A. E. Gurgiolo, Polymer Preprints, **4**, 252, 264, 1963.
 16. W. Scholtan, Makromolek. Chem., **108**, 104, 1967.
 17. К. С. Казанский, Г. И. Бантырев, О. В. Копелевич, С. Г. Энтелис, Докл. АН СССР, **181**, 397, 1968.
 18. H. Wesslau, Makromolek. Chem., **26**, 102, 1958.
 19. Л. А. Бакало, Б. А. Кренцель, Л. Н. Пырков, А. В. Топчиев, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, **141**, 613, 1964.
 20. C. S. Price, R. Spector, A. Tumolo, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 175, 407, 1967.
 21. J. Tanaka, J. Macromol. Sci., **A1**, 1059, 1967.
 22. J. Imada, H. Tadokoro, A. Umehara, S. Murahashi, J. Chem. Phys., **42**, 2807, 1965.
 23. Л. А. Бакало, Диссертация, 1963.
 24. G. Allen, C. Booth, M. N. Jones, Polymer, **5**, 257, 1964.
 25. S. Aggarwal, Advances Chem. Ser., **52**, 80, 1964.
 26. H. Tani, N. Oguni, S. Watanabe, J. Polymer Sci., **B6**, 577, 1968.
 27. R. A. Shelden, T. Fueno, T. Tsunetsugu, J. Furukawa, J. Polymer Sci., **B3**, 23, 1965.
 28. И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., **A13**, 719, 1971.
 29. J. L. Koenig, Spectrochim. acta, **22**, 1223, 1966.
 30. J. Pitha, R. Norman Jones, Canad. J. Chem., **44**, 3031, 1966.
-

KINETICS AND MECHANISM OF HOMOGENEOUS CATALYTIC POLYMERIZATION OF EPOXIDES

*N. V. Ptitsyna, K. S. Kazanskii, I. V. Kumpanenko,
G. I. Bantsyrev*

Summary

Homogeneous polymerization of epoxides (propylene oxide, epichlorohydrine) with partially hydrolyzed stereospecific catalysts $\text{FeCl}_3 - \text{OP}$ has been studied. It is shown that the catalysts are present in the system undergoing polymerization in the monomeric form and have the structures



The active centers are metal-alkoxide bonds of the catalyst. Polymerization is a first order reaction with respect to monomer and catalyst. The chain propagation act proceeds by the incorporation mechanism. Introduction of donors leads to increase (diethyl ether) and decrease of the polymerization rate (dioxane, tetrahydrofuran, α -methyltetrahydrofuran, trimethylamine, dimethyl sulfoxide). The kinetic data are described by a scheme including the stages of a complexing reaction of catalyst with monomer and donor. The molecular weight of polymers is practically independent of the conversion degree. It is supposed that a possible reason of a very complex and wide molecular weight distribution ($M_w/M_n = 24$) along with the chain transfer acts to monomer and the square-law interactions of active centers is the polymer degradation under the action of catalyst.
