

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКИСЕЙ ПРОПИЛЕНА И СТИРОЛА,
ИНИЦИРОВАННАЯ ДИЭТИЛМАГНИЕМ**

Ю. Л. Спирин, Н. П. Дорошенко

Применение координационно-анионных катализаторов позволило получить высокомолекулярные замещенные полиэпоксиды. В большинстве случаев в качестве катализаторов полимеризации используют соединения на основе треххлористого железа, органических производных алюминия, цинка и магния [1]. Скорости полимеризации замещенных окисей относительно невелики, а в образовании высокомолекулярной фракции полимера участвует лишь незначительная часть инициатора. При этом получающиеся полиэпоксиды имеют широкое распределение по молекулярным весам и степени стереоспецифичности [1–3]. Для объяснения наблюдавшихся явлений выдвинута несколько гипотез о механизме катализа и природе активных центров, в которых особенности реакции связывают с ассоциацией алкоголятов металлов, протеканием реакций на группировках металл — кислород — металл и пр. [1, 4, 5]. Имеющиеся данные не позволяют отдать предпочтение какой-либо одной модели реакции.

Цель данного исследования — выявление особенностей полимеризации окисей пропилена и стирола, катализируемой диэтилмагнием, который в отличие от соединений алюминия, цинка, железа способен катализировать реакцию только по координационно-анионному механизму. Полимеризация окисей, катализируемая магниевыми соединениями, малоизучена. По данным [6], диэтилмагний инициирует полимеризацию окиси этилена. На начальной стадии реакции выход полимера пропорционален времени, а затем скорость реакции, а также молекулярный вес полиэтиленоксида уменьшаются, несмотря на наличие мономера в реакционной смеси. Эти явления объяснены взаимодействием активных центров с образовавшимся полимером.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Окись пропилена (ч.), обрабатывали алюмогидридом лития и переконденсировали в вакууме [7]. Окись стирола получали и очищали по методике [8]. Диэтилмагний синтезировали по методике [9]; хранили в виде раствора в абсолютном эфире под азотом. Толуол (х.ч.) кипятили с металлическим натрием, отгоняли, обрабатывали алюмогидридом лития и переконденсировали в вакууме.

Контракция δ при полимеризации окиси пропилена, определенная по разности плотностей мономера и полимера, а также по изменению объема системы при полимеризации, оказалась равной $\delta = (13,9 \pm 0,065 \cdot \Delta T) \text{ см}^3/\text{моль}$, где 13,9 — контракция при 20° , $\Delta T = T - 20$ (T — температура процесса полимеризации, $^\circ\text{C}$).

Полимеризацию проводили в дилатометре. Загрузку реагентов осуществляли в следующем порядке: диэтилмагний в эфирном растворе в токе азота загружали в дилатометр, эфир на вакуумной установке отконденсировали и конденсировали мономер и растворитель.

Полимеризация окиси пропилена сопровождалась образованием прочного геля, который удалось растворить в циклогексаноне или в смеси циклогексанона с 20% ацетона. Раствор полимера обрабатывали водно-метанольным раствором соляной кислоты, фильтровали, высаждали полимер водой и сушили.

Характеристическую вязкость полипропиленоксида определяли при 25° . Молекулярный вес рассчитывали по формуле [2]

$$[\eta] = 1,29 \cdot 10^{-2} M^{0,77}$$

Полимеризация окиси стирола протекает без образования геля, но сопровождается на начальных стадиях реакции выделением газа, что не позволило использовать дилатометрическую методику. Газообразование не прекращается после двукратной обработки окиси стирола алюмогидридом лития.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что процесс полимеризации окиси пропилена подразделяется на несколько стадий. Начальная стадия характеризуется высокой скоростью, затем происходит резкое замедление реакции с последующим

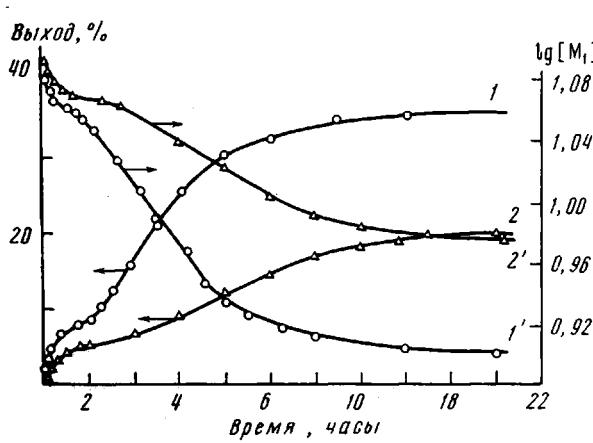


Рис. 1

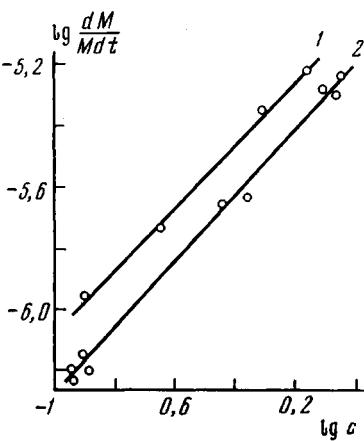


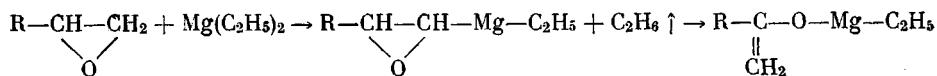
Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации окиси пропилена при 110° в блоке при концентрации диэтилмагния 0,75 (1, 1') и 0,42 моль/л (2, 2')

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации dM / Mdt окиси пропилена на стадии роста цепи от концентрации катализатора c при 110 (1) и 80° (2)

ускорением. Продукт, образующийся на первой стадии, растворим в воде. Выход полимера в исследованных условиях ни в одном случае не достигает 100 %. Зависимость концентрации мономера от времени в полулогарифмических координатах (рис. 1) имеет линейный участок, соответствующий образованию высокомолекулярного полипропиленоксида, что указывает на пропорциональную зависимость скорости образования высокомолекулярного продукта от концентрации мономера. Зависимость скорости полимеризации на этом участке пропорциональна концентрации диэтилмагния (рис. 2). Из данных, приведенных в таблице, видно, что характеристическая вязкость и соответствующий ей молекулярный вес полипропиленоксида практически не зависят от концентрации катализатора и мономера и уменьшаются с увеличением температуры. Выход полимера возрастает с увеличением концентрации диэтилмагния. Полимер, полученный при 110° дробным осаждением из смеси циклогексанона и ацетона, легко делится на две фракции с $[\eta] = 40$ и 14–25 мл/г. При этом доля высокомолекулярной фракции достигает 30 % от выхода полимера. В ИК-спектрах низкомолекулярной фракции полипропиленоксида, полученного при 80° и обеих фракциях полимера, полученного при 110°, имеются полосы поглощения в области 1630 см^{-1} (рис. 3), характерные для винильных связей.

Продукты полимеризации окиси стирола представляют собой высоковязкие слабоокрашенные жидкости. Дробным осаждением полимер разделили на две фракции. Высокомолекулярная фракция с $[\eta] = 35 \text{ мл/г}$ (~5 %) нерастворима в ацетоне, но растворяется в бензole. Низкомолекулярная фракция растворяется и в бензole и в ацетоне и имеет $[\eta] = 1,4 \text{ мл/г}$. Образующийся при взаимодействии окиси стирола и диэтилмагния в небольшом количестве газ, видимо, является этаном, поскольку в вакууме он конденсируется на жидкий азот, но не конденсируется при -78° . Количество газа, измеренное по его давлению в фиксированном объеме, не меняется после дополнительной обработки окиси алюмогидридом лития и составляет ~2 % от числа молей загруженного диэтилмагния. Учитывая значительную кислотность водородов окисного кольца и высокую реакционноспособность диэтилмагния, можно полагать, что образование этана происходит в результате реакции



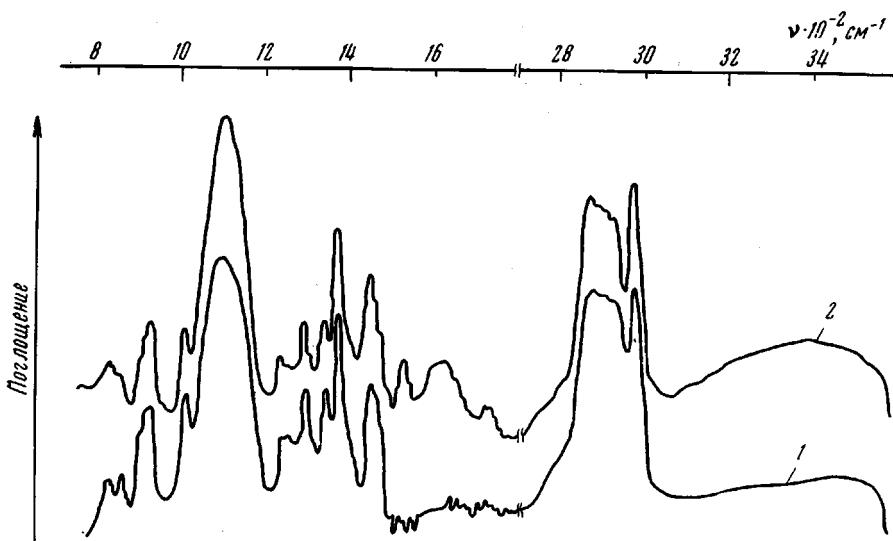
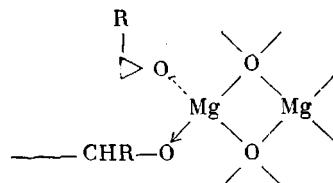


Рис. 3. ИК-спектры высоко-
(1) и низкомолекулярной фракции полипропи-
лена (2)

Вероятность этой реакции, оцениваемая по количеству выделившегося газа, приближенно равна 0,02 и несколько меньше вероятности реакции передачи цепи при анионной полимеризации стирола ($\sim 0,1$), которая про- текает по механизму передачи водорода от окисного кольца [8].

Полученные данные по скоростям полимеризации, выходам полимеров и их свойствам свидетельствуют о значительной аналогии в действии магнийорганических катализаторов по сравнению с другими координационно-ионными катализаторами полимеризации эпоксидных соединений. При инициировании полимеризации диэтилмагнием несколько большую роль играют реакции дезактивации активных центров, о чем свидетельствует то, что максимальный молекулярный вес полипропиленоксида ниже, чем при катализе полимеризации окисей соединениями железа и цинка [1]. Скорость дезактивации активных центров зависит от природы мономера: при полимеризации окиси стирола она больше, чем при полимеризации окиси пропилена. Об этом свидетельствуют меньший молекулярный вес и меньшая доля высокомолекулярной фракции полистиролоксида по сравнению с полипропиленоксидом (таблица).

Приближенная пропорциональность между выходом полимера и скоростью полимеризации на стадии роста цепи и концентрацией диэтилмагния, а также значительное превышение молекулярных весов полимеров над молекулярными весами, рассчитанными в предположении полной активности катализатора, и образование «живых» полимеров с учетом неактивности ассоциированных растущих центров [1, 7] дают основания полагать, что рост цепи происходит на алкоголятах магния, связанных с ассоциатами из молекул катализатора только через атом магния.



В этом случае алкоголят-анион обладает необходимой активностью для раскрытия эпоксидного кольца, координированного атомом магния. Судя по доле высокомолекулярной фракции, только малая часть активных центров находится на поверхности ассоциатов. Координация магнием окиси уменьшает вероятность дезактивации активных центров за счет вторичных химических реакций и реакций передачи цепи, но запрет, видимо, не строгий, поскольку имеется верхний предел молекулярного веса, понижающийся с повышением температуры (таблица). При полимеризации окиси стирола молекулярный вес основной фракции близок к таковому, получающемуся при анионной полимеризации [8], что, видимо, свидетельствует о полимеризации на неассоциированных активных центрах, концентрация которых в этом случае благодаря стерическим влияниям фенильного кольца достаточно велика. Возможность полимеризации окисей на неассоциированных щелочно-земельных алкоголятах показана в работе [10]. Образование ненасыщенности в полипропиленоксиде и цветности в полистиролаксида, видимо, обусловлено реакциями передачи цепи по механизму, аналогичному для анионной полимеризации окисей [7, 8], и изомеризацией окисей в кетоны с их последующей конденсацией. Предложенная модель реакции объясняет также максимальную активность катализатора при его формировании непосредственно в реакции. Отдельно приготовленный алкоголят магния не катализировал полимеризацию окисей.

Введение в систему добавок воды или бромистого этила, как видно из таблицы, приводит к уменьшению выхода и не сказывается на молекулярном весе. Введение ацетилацетона уменьшает молекулярный вес, но несколько увеличивает выход. Видимо, вода и бромистый этил дезактивируют часть катализатора, в то время как ацетилацетон способствует разрыванию ассоциатов и увеличивает число действующих активных центров.

Полимеризация окисей, инициированная диэтилмагнием

| Концентрация мономера, моль/л | Условия полимеризации | | Добавки (моль/л) | $\frac{dM}{dt} \cdot 10^3$, сек ⁻¹ (на линейном участке) | Выход полимера, моль/л | Выход, % от общего выхода | Фракция I | | Фракция II | | Взвешенный молекулярный вес* | |
|-------------------------------|-----------------------|-------|------------------|--|------------------------|---------------------------|-------------|----------|-------------|----------|------------------------------|-----|
| | метод полимеризации | T°, C | | | | | [η], м.л./г | мол. вес | [η], м.л./г | мол. вес | | |
| Окись пропилена | | | | | | | | | | | | |
| 12,43 | В блоке | 110 | 0,750 | — | 5,6 | 4,35 35 25,5 40,7 | 34 700 | 76,5 | 17 | 10 300 | 170 | |
| 12,47 | » | 110 | 0,440 | — | 2,0 | 2,47 19 29,0 38,0 | 31 700 | 71,0 | 15 | 8700 | 160 | |
| 12,45 | » | 110 | 0,139 | — | 0,55 | 1,20 9,6 26,2 37 | 31 100 | 73,8 | — | — | 250 | |
| 12,44 | » | 110 | 0,142 | — | 0,637 | 1,37 11 27,2 | — | 72,8 | 14 | 7700 | 180 | |
| 3,82 | В толуоле | 110 | 0,45 | — | — | 1,47 38 | — | 36 | 30 000 | — | 10 300 | — |
| 3,38 | » | 80 | 0,48 | — | 4,9 | 2,60 77 60,0 55 | 51 500 | 40,0 | 27 | 20 500 | 160 | |
| 3,40 | » | 80 | 0,235 | — | 1,95 | — | — | — | — | — | — | |
| 3,26 | » | 80 | 0,122 | — | 1,25 | 0,88 27 63,2 65 | 64 300 | 36,8 | 27 | 20 500 | 210 | |
| 12,4 | В блоке | 80 | 0,500 | — | — | 8,05 65 | 61,8 69 | 68 000 | 38,2 27—35 | 25 000 | 160 | |
| 5,36 | В толуоле | 110 | 0,250 | Вода (0,1) | — | 0,67 12,5 | — | — | — | — | 80 | |
| 5,72 | » | 110 | 0,250 | Бромэтил (0,1) | — | 0,83 14,5 | — 32 | 25 700 | — | — | 100 | |
| 12,20 | В блоке | 110 | 0,750 | Ацетилацетон (0,3) | — | 8,50 70 | 41,0 27 | 20 500 | 59,0 | 22 | 15 100 | 330 |
| 12,24 | » | 110 | 0,750 | То же | — | 8,60 68 | 39,2 29 | 22 400 | 60,8 | 26 | 9000 | 330 |
| Окись стирола | | | | | | | | | | | | |
| 7,9 | В блоке | 110 | 0,75 | — | ** | 4,50 57 4,9 37 **** | — | 95,1 | 1,7 | 900 | 360 | |
| 7,9 | » | 110 | 0,75 | Ацетилацетон (0,3) ** | ** | 5,45 59 4,5 40 | — | 95,5 | 2,0 | 1100 | 440 | |
| 7,9 | » | 110 | 0,75 | То же | ** | 5,70 72 3,0 35 | — | 97,0 | 2,0 | 1100 | 450 | |

* По формуле $M =$ выход, г / катализатор, моль. ** Время полимеризации 36 час. *** В бензоле при 20°. **** Катализатор готовили в отсутствие мономера.

Выводы

1. Выяснено, что полимеризация окисей пропилена и стирола протекает в присутствии диэтилмагния с образованием полиэпоксидов, содержащих высокомолекулярные фракции. Молекулярный вес зависит от природы окиси, температуры и определяется соотношением реакций роста и передачи цепи. Скорость реакции на стадии роста цепи при полимеризации окиси пропилена пропорциональна концентрации инициатора и мономера.

2. Экспериментальные результаты согласуются с моделью реакции, предполагающей рост цепи на координационно-ненасыщенных алкоголятах магния, расположенных на поверхности ассоциатов алкоголятов магния.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
12 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энтелис, К. С. Казанский, Сб. Успехи химии и физики полимеров. изд-во «Химия», 1970.
2. G. Allen, C. Booth, M. N. Jones, D. I. Marks, W. D. Taylor, Polymer, 5, 47, 1964.
3. E. Powell, Polymer, 8, 211, 1967.
4. E. J. Vandenberg, J. Polymer Sci., 7, 525, 1969.
5. J. Furukawa, J. Kumata, Makromolek. Chem., 136, 147, 211, 1970.
6. T. Kagiya, T. Sano, I. Shimidzu, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., 66, 1152, 1963.
7. Н. П. Дорошенко, Ю. Л. Спирина, Высокомолек. соед., А12, 2441, 1970.
8. Ю. Л. Спирина, Н. П. Дорошенко, Высокомолек. соед., А14, 646, 1972.
9. W. Strohmeyer, Chem. Ber., 88, 1218, 1955.
10. К. С. Казанский, А. Н. Тарасов, Н. Я. Гурова, Высокомолек. соед., Б13, 53, 1971.

ПРИРОДА СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ АЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — БЕНЗИЛОВЫЙ СПИРТ

*И. И. Рыскина, В. М. Аверьянова, Л. И. Хомутов,
Л. Н. Кириленко*

При изучении природы процессов застудневания возникает вопрос о фазовом состоянии студней. В этом случае полимер обычно рассматривается как индивидуальный компонент [1]. Однако высказанные ранее представления [2] о взаимосвязи процессов структурирования в растворах и застудневания с неоднородностью полимера по молекулярному весу, химическому составу и стереорегулярности [3], подкрепляемые представлениями о многокомпонентной природе блок-сополимеров [4], дают основания рассматривать молекулы синтетических и искусственных полимеров как многокомпонентные, в которых за «компонент» условно можно принять участки полимолекулы определенного строения, распределенные по ее длине. Эти участки, определяющие неоднородность полимера, могут быть различной протяженности, распределение их носит статистический характер. При изменении термодинамических условий один из «компонентов» стремится выделиться из раствора, приводя к образованию микроструктур, являющихся зародышами узлов студневого каркаса. Таким образом, каждая полимерная молекула,участвующая в построении каркаса, должна представлять собой чередование участков, находящихся в сольватационном состоянии, и участков, образовавших микроструктуру. Именно это придает застудневающей системе своеобразное сочетание свойств твердого и жидкого тела. В случае увеличения размера неоднородностей полимолекулы микроструктура может приобретать характер фазы, что в крайнем случае приводит к образованию осадка.

Некоторые подтверждения высказанным предположениям можно получить при изучении студней ацетатов целлюлозы с различным содержанием ацетатных групп, поскольку их молекулы обладают двумя видами функциональных групп (ацетатные и гидроксильные), при этом в молекулах диацетата имеются блоки триацетатной структуры [5].