

УДК 541.212:541.64:547.71

## РОЛЬ ВОДЫ В КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ

*Г. В. Коровина, Д. Я. Россина, Д. Д. Новиков,  
С. Г. Энтелис*

Исследованы общие закономерности влияния воды в процессах катионной сополимеризации простых циклических эфиров на молекулярный вес, состав и полидисперсность получаемых продуктов. Показано, что до определенной концентрации вода не участвует в создании активных форм катализатора, не вызывает их гибели и расходуется на формирование концевых гидроксильных групп сополимера.

Известно, что катионная полимеризация простых циклических эфиров очень чувствительна к различного рода примесям, особенно нуклеофильного характера. Однако относительно механизма их действия нет единой точки зрения.

Настоящая работа посвящена выяснению роли воды в катионной сополимеризации ТГФ с  $\alpha$ -окисями — окисью пропилена (ОП), эпихлоргидрином (ЭХГ) и нитратом глицидного спирта (НГС), ее влиянию на кинетику процесса, состав и свойства получаемых продуктов. В качестве катализатора использовали  $\text{BF}_3\text{-TGF}$ .

### Экспериментальная часть

Мономеры, катализатор, а также дихлорэтан (ДХЭ) и метилэтилкетон, используемые в качестве растворителя и элюента соответственно, готовили по ранее описанным методикам [1–3]. Чистоту мономеров контролировали по показателю преломления и хроматографически. Влажность определяли по Фишеру.

Сополимеризацию вели при 15° в массе или растворе ДХЭ в герметичном термостатируемом металлическом или стеклянном реакторе, снабженном мешалкой и устройством для отбора проб.

Наблюдение за ходом сополимеризации проводили или по изменению содержания мономеров в реакционной смеси, или по количеству и составу сополимера. Соответственно отобранные пробы или хроматографировали по ранее описанной методике [1], или обрабатывали с целью выделения сополимера. Состав сополимера определяли спектроскопически [4]. Измерение  $\bar{M}_n$  сополимеров проводили методом ИТЭК [5]. Содержание гидроксильных групп анализировали ацетилированием, а двойных связей — бромированием [6]. МВР сополимеров исследовали двумя методами: фракционированием на силикагеле [2] и гель-проникающей хроматографией (ГПХ) [7] на хроматографе фирмы «Waters», модель G-200, элюент — ТГФ, скорость потока — 1 мл/мин, 30°; три колонки — стирогель, ( $10^4$ ,  $10^3$ ,  $10^2$  Å).

### Результаты и их обсуждение

Изучение кинетики сополимеризации ТГФ с  $\alpha$ -окисями проводили при различных соотношениях исходных концентраций воды  $[\text{H}_2\text{O}]_0$  и катализатора (в расчете на  $[\text{BF}_3]$ ):  $\beta = [\text{H}_2\text{O}]_0 / [\text{BF}_3]_0$ . Как видно из рис. 1, с возрастанием концентрации воды скорость полимеризации уменьшается незначительно. Даже при  $\beta=25$  сополимеризация протекает с достаточно большой скоростью до полного израсходования мономеров.

Катализатором процесса может служить также специально синтезированный гидрат трехфтористого бора (рис. 1, кривая 8), однако в этом случае скорость меньше, чем на  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$  (рис. 1, кривые 1–7). При  $\beta > 6$  на кинетических кривых появляется S-образный участок.

Как видно из рис. 2, начальная скорость  $w_0$  реакции ТГФ с ОП при увеличении концентрации воды в системе проходит через максимум при  $\beta = 1$ . Состав полимера при этом остается неизменным (рис. 3).

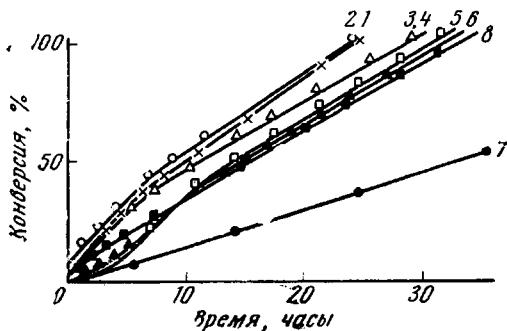


Рис. 1. Кинетические кривые накопления сополимера при  $[\text{TGF}] : [\text{ЭХГ}] = 1$ ;  $[\text{BF}_3]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}]_0 \cdot 10^2 = 1,25$  (1); 2,5 (2); 7,5 (3); 15,0 (4); 20,0 (5); 25,0 (6); 60,0 (7) и 5,0 моль/л (8)

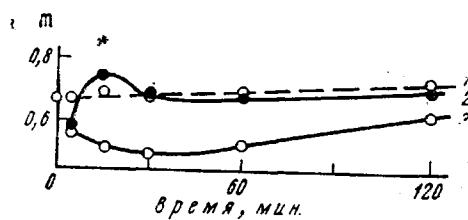
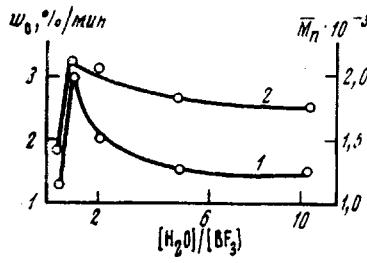


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $w_0$  (1) и  $M_n$  (2) от концентрации воды при  $[\text{TGF}] : [\text{ОП}] = 2$ ;  $[\text{BF}_3]_0 = 2,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Рис. 3. Зависимость состава сополимера от времени полимеризации при  $[\text{TGF}] : [\text{ОП}] = 2$ ;  $[\text{BF}_3]_0 = 2,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}]_0 \cdot 10^2 = 2,8$  (1); 5,6 (2) и 28,0 моль/л (3); — мольная доля ТГФ

Только при  $\beta \geq 10$  сополимер, особенно на начальных стадиях, обогащается  $\alpha$ -окисью. Применение гидрата  $\text{BF}_3$  не оказывается на составе продукта при наличии больших количеств мономеров.

Экстремальная зависимость скорости реакции от содержания воды в реакционной смеси не является следствием изменения химической природы активного центра, так как это должно было бы привести к изменению состава сополимера, чего в действительности не наблюдается. Указанное влияние воды на скорость реакции, так же как и наблюдающуюся экстремальную зависимость полидисперсности сополимера, можно трактовать как результат гидратации активных центров, представляющих собой ионные пары  $\left[ -\text{BF}_3\text{O} \right. \left. + \text{CH}_2 \right]$ . Сольватация небольшим числом молекул воды способствует разделению ионов, которое приводит к повышению активности центра. При дальнейшем увеличении концентрации воды происходит более глубокая гидратация катионного конца цвиттер-иона и тем самым снижение его активности. Кроме того, с ростом концентрации воды в системе появляются новые активные формы катализатора типа  $\text{H}^+ [\text{BF}_3 \cdot \text{OH}]^-$ , на которых, как

известно [8], ТГФ не полимеризуется (отсюда S-образность на кинетических кривых накопления продуктов реакции, обогащение продуктов  $\alpha$ -окисью).

Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации воды в системе молекулярный вес растет до  $\beta=1$ , а затем падает. Измеренный молекулярный вес всегда меньше расчетного, причем тем ниже, чем выше концентрация воды в системе, что служит указанием на участие воды в актах ограничения роста цепи.

Рис. 4. Зависимость полидисперсности конечных полимеров от исходной концентрации воды при  $[ТГФ] : [\text{ЭХГ}] = 1$ ;  $[BF_3]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$ , моль/л

Рис. 5. Гель-хроматограммы образцов сополимеров при конверсиях 2 (1); 7 (2); 17 (3); 48 (4) и 85% (5);  $[ТГФ] : [\text{ОП}] = 2$ ;  $\beta = 10$ ;  $[BF_3]_0 = 2,8 \cdot 10^{-2}$ , моль/л.  $V_{\text{эл}} = A \cdot 5 \text{ мл}$  ( $A$  – номер счета)

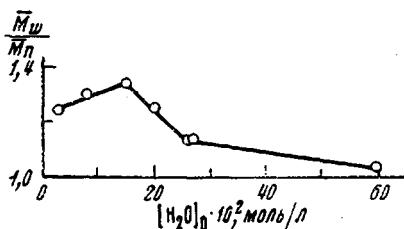


Рис. 4

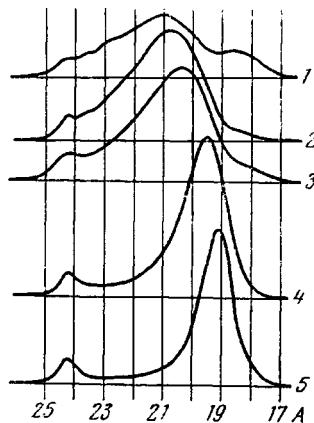


Рис. 5

Вода оказывает значительное влияние на МВР продукта реакции. Как видно из рис. 4, с ростом  $[H_2O]_0$  полидисперсность сополимеров сначала возрастает, а затем падает. Изменение  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  в интервале  $[H_2O]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-1}$  моль/л невелико по абсолютной величине, однако оно отражает тенденцию, связанную с влиянием воды на характер МВР продукта (рис. 5). Хотя данные по МВР, полученные методом ГПХ, в ходе кинетических исследований носят качественно иллюстративный характер, они позволяют сделать ряд важных выводов, особенно о процессах, протекающих в ходе реакции. Как видно из рис. 5, характер распределения существенно меняется с глубиной превращения. При малых глубинах превращения наблюдается широкое распределение: элюентные кривые имеют ярко выраженную асимметрию, в ходе реакции оно сужается, и элюентные кривые становятся более симметричными. Начиная с  $\beta=5$ , на малых глубинах превращения наблюдается бимодальность, которая затем исчезает. Интересно отметить, что высокомолекулярный пик при этом обогащен ТГФ по сравнению с брутто-составом полученного продукта.

При увеличении концентрации воды одновременно с уменьшением молекулярного веса происходит сужение распределения конечного продукта: для  $\beta=25$  продукт практически монодисперсен ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,025$ ). Как было показано специальными опытами, это сужение происходит вследствие расхода образовавшихся на начальных стадиях низкомолекулярных гликолов в реакциях ограничения роста цепи.

Определение текущей концентрации воды в системе показало, что в ходе реакции она расходуется и уже к 20–40% превращения ее концентрация становится равной нулю (рис. 6, а). Только при  $\beta=25$  вода присутствует в системе до конца процесса. Вода начинает расходоваться с момента появления заметного количества полимера в системе. С ростом концентрации катализатора вода расходуется быстрее, однако изменение ее концентрации всегда пропорционально степени превращения мономеров (рис. 6, б). Найденное из наклона прямой  $\ln[H_2O]_0 / [H_2O]$  – время значение константы

скорости расходования воды при реакции ТГФ с НГС:  $\text{BF}_3\text{O} \sim \overset{\cdot}{\text{CH}_2} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{K}_{\text{H}_2\text{O}}}$   
 $\rightarrow \text{HO} \sim \text{OH} + \text{BF}_3$ . ТГФ равно  $(8 \pm 3) \cdot 10^{-3}$  л/моль·сек.

Как видно из рис. 7, с ростом исходной концентрации воды при  $[\text{BF}_3]_0 = \text{const}$  происходит более сильное падение концентрации воды на 1% образовавшегося полимера, что хорошо согласуется с увеличением гидроксильных чисел (рис. 8). Расход воды, добавленной в систему после полного исчезновения имевшейся ранее воды, происходит с меньшей скоростью,

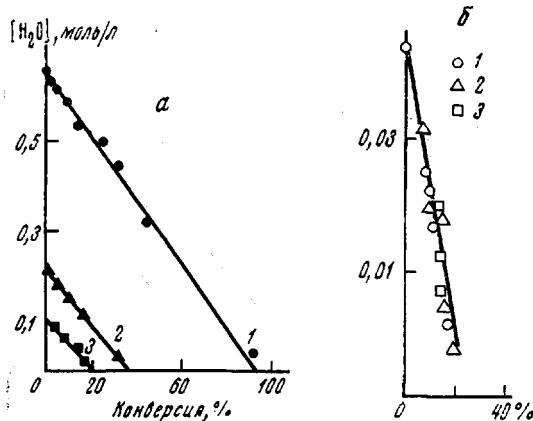


Рис. 6. Зависимость концентрации воды от конверсии при  $[\text{ТГФ}] : [\text{НГС}] = 1$ :  
 $a$  —  $[\text{BF}_3]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$ , моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}]_0 \cdot 10^2$ , моль/л; 1 — 60; 2 — 25; 3 — 12; б —  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$ , моль/л;  $[\text{BF}_3]_0 \cdot 10^2$ , моль/л; 1 — 2,5; 2 — 7,5; 3 — 15,0

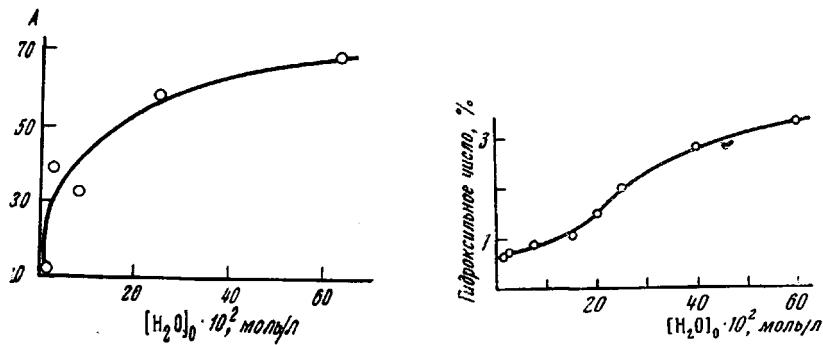


Рис. 7

Рис. 8

Рис. 7. Зависимость отношения  $[\text{H}_2\text{O}]_0$  : конверсия (A) от исходной концентрации воды при  $[\text{ТГФ}] : [\text{НГС}] = 1$

Рис. 8. Зависимость гидроксильного числа конечных сополимеров от исходной концентрации воды при  $[\text{ТГФ}] : [\text{НГС}] = 1$

однако ввод новой порции воды в уже идущую реакцию на кинетике не сказывается. При этом количество гидроксильных групп у выделенного сополимера увеличивается. Следует отметить, что даже при 25-кратном избытке по отношению к катализатору вода не обеспечивает двух концевых гидроксильных групп, и продукт представляет собой смесь моно- и бифункциональных молекул: на две макромолекулы приходится три гидроксильные группы и одна двойная связь, в то время как в случае этиленгликоля уже трехкратный избыток его по отношению к катализатору приводит к образованию только сополимердиолов [1].

Институт химической физики  
 АН СССР

Поступила в редакцию  
 16 VII 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
  2. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A12, 995, 1970.
  3. Я. И. Эстрин, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A10, 2589, 1968.
  4. И. В. Кумпаченко, Э. Ф. Вайнштейн, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A11, 1027, 1969.
  5. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
  6. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, ГНТИ, 1959.
  7. J. C. More, J. Polymer Sci., A2, 835, 1964.
  8. H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chem., 72, 927, 1960.
-