

УДК 541.64:547.422

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ КОНЦЕВЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ
ГРУПП ЛИНЕЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАГИДРОФУРАНА
И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

A. Г. Окунева, Т. С. Леонова

Исследовано влияние природы гликолов, катализитического комплекса, условий сополимеризации на характер гидроксильных групп линейных сополимеров ТГФ и окиси пропилена. Установлено, что содержание первичных гидроксильных групп в сополимерах, где в качестве сокаталлизатора используется диэтиленгликоль (ДЭГ), понижается при увеличении молекулярного веса. Определена скорость вхождения ДЭГ в полимерную цепь и предложен механизм обрыва цепи первичной гидроксильной группой олигомерного спирта. Изучена обменная реакция между комплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ и гликолями. Найдены теплоты образования комплексов $\text{BF}_3 \cdot \text{гликоль}$. Наибольшая скорость обменной реакции наблюдается в случае ДЭГ. С увеличением концентрации комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{ДЭГ}$ в реакционной среде содержание первичных гидроксильных групп у образующихся сополимеров понижается от 50 до 13,7%.

Сополимеры ТГФ и окиси пропилена (ОП), получаемые путем катионной полимеризации в присутствии BF_3 и гликолов, находят широкое применение для синтеза целого ряда полиуретановых материалов [1–3]. При получении полиуретанов реакционная способность сополимеров определяется природой концевых гидроксильных групп [4].

Поскольку ОП в присутствии BF_3 может расщепляться с образованием первичных и вторичных гидроксильных групп [5], сополимеры ТГФ и ОП содержат гидроксильные группы разной природы [6].

Несмотря на обширную информацию по катионной сополимеризации ТГФ и ОП, вопрос о природе гидроксильных групп линейных сополимеров остается еще не выясненным. В связи с этим в настоящей работе исследовано влияние природы гликолов, катализитического комплекса, условий сополимеризации на характер гидроксильных групп сополимеров. Кроме того, необходимо было выяснить скорость вхождения гликоля в полимерную цепь с тем, чтобы изучить структуру образующихся продуктов и уточнить механизм инициирования.

Для сополимеризации использовали ТГФ и ОП с содержанием основного вещества 99,98% и воды не более 0,02%. В качестве катализатора применяли комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ с т. кип. 69°/5 тор. Комплекс $\text{BF}_3 \cdot$ диэтиленгликоль (ДЭГ) получали обменной реакцией между BF_3 · диэтиловый эфир и ДЭГ при 10°/5 тор.

В качестве сокаталлизаторов использовали ДЭГ, 1,2-пропиленгликоль (ПГ), 1,4-бутандиол (БД) и глицерин. Содержание воды в гликолях не превышало 0,1%.

Сополимеризацию проводили при 10–12° в стеклянной трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, барботером для инертного газа и дозирующим устройством, при следующих концентрациях компонентов, моль/л: $[\text{TGF}] = 10,1$; $[\text{OP}] = 2,02$; $[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}] = 0,201$; $[\text{гликоль}] = 0,3–1$. В присутствии ДЭГ сополимеры получали тремя методами. В реакционную смесь из ТГФ, ДЭГ и катализатора постепенно в течение 4 час. дозировали ОП (метод А); в реакционную смесь из ТГФ, ОП и ДЭГ постепенно добавляли катализатор (метод Б), и в реакционную колбу, содержащую ДЭГ и катализатор, в течение 4 час. дозировали смесь из ОП и ТГФ (метод В).

BF_3 из системы удаляли нейтрализацией газообразным аммиаком. Сушку проводили в токе инертного газа при 120°/5 тор до содержания воды не более 0,05%.

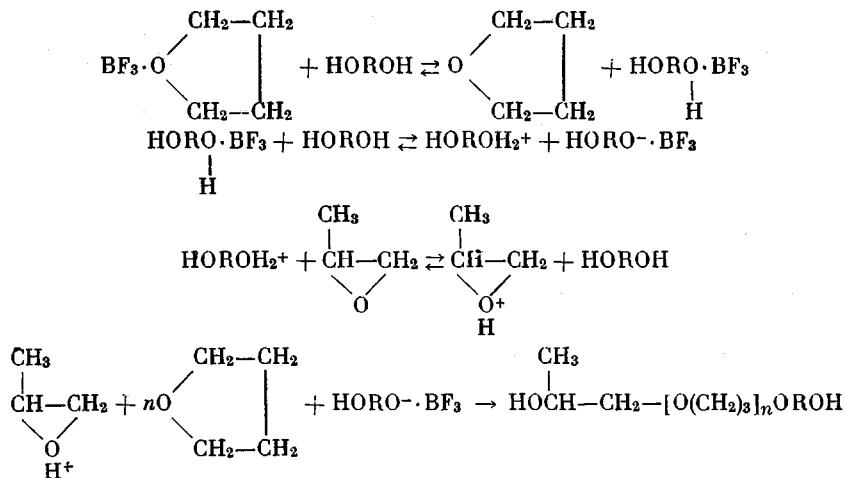
Гидроксильные группы в сополимерах определяли методом фталирования. Для этих же целей можно было применять метод ацетилирования. Содержание гидроксильных групп, определенное разными методами, совпадало; точность методики определения гидроксильных групп составляла $\pm 3\%$. Содержание доли первичных и вторичных гидроксильных групп определяли методом кинетического ацетилирования в пиридине при 50° [7], точность метода $\pm 3\%$. Типичная кинетическая кривая ацетилирования сополимеров ТГФ и ОП приведена в работе [6].

Молекулярный вес сополимеров рассчитывали по концевым группам и определяли на эбуллиометре Рея с использованием в качестве растворителя хлороформа.

Количество функциональных групп в сополимерах оценивали по степени функциональности $f = (M_{\text{нэбулл}}/\bar{M}_{\text{нгидр}}) \cdot 2$ [8]. В таком виде формула справедлива для бифункциональных продуктов.

Непрореагировавшие гликоли определяли весовым методом путем вакуумирования высшенной пробы при $160^\circ/5 \text{ torr}$. Идентификация выделенных продуктов проводилась по показателю преломления и элементному составу.

В соответствии с механизмом инициирования и обрыва полимерных цепей при сополимеризации ТГФ и ОП одно из концевых звеньев принадлежит ОП, а другое включает остаток от используемого гликоля



Если в качестве сокатализаторов использовать гликоли только с первичными гидроксильными группами и предположить, что ОП раскрывается только на вторичную гидроксильную группу, то минимальное содержание первичных гидроксильных групп в линейных сополимерах должно составлять 50 %. При этом важно было установить, меняется ли содержание первичных гидроксильных групп в зависимости от молекулярного веса сополимеров и типа применяемого сокатализатора. Для этого были синтезированы сополимеры ТГФ и ОП различных молекулярных весов на основе ДЭГ, глицерина и ПГ. На основе ПГ были получены сополимеры как с ОП, так и с окисью этилена (ОЭ). Результаты анализа первичных гидроксильных групп вышеуказанных сополимеров приведены на рис. 1. Полученные зависимости отличаются как по характеру кривых, так и по абсолютному содержанию первичных гидроксильных групп.

В случае сополимеров на ДЭГ кривая носит S-образный характер. Резкий скачок в содержании первичных гидроксильных групп появляется при $M \sim 1000$, когда отношение концентрации ДЭГ к концентрации BF_3 больше двух. При дальнейшем увеличении концентрации ДЭГ содержание первичных гидроксильных групп растет до 70 %, что может быть обусловлено присутствием в сополимере свободного ДЭГ. Действительно, при соотношении $[\text{ДЭГ}]:[\text{BF}_3]=4$ в сополимере обнаружен свободный ДЭГ, после удаления которого содержание первичных гидроксильных групп понижается до 55 %. При $M \sim 1000$ доля первичных гидроксильных групп в сополимере составляет $50 \pm 5 \%$, т. е. весь ДЭГ находится на одном конце полимерной молекулы, и ОП раскрывается в этих условиях

только на вторичную гидроксильную группу. С ростом молекулярного веса содержание первичных гидроксильных групп понижается до 28%, что связано с участием в реакции обрыва цепи олигомерного спирта. В табл. 1 показано изменение функциональности для сополимеров ТГФ и ОЭ, полученных с использованием ПГ.

Как видно из табл. 1, с ростом молекулярного веса сополимеров наблюдается наибольшее отклонение от бифункциональности. Бифункциональные сополимеры удается получать только на молекулярных весах ~ 1000 и ниже, когда концентрация ПГ намного больше концентрации

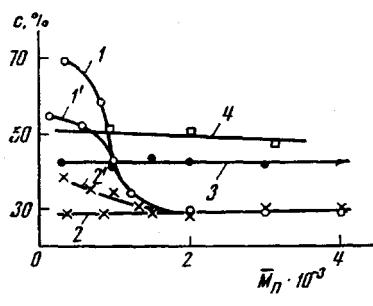


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость содержания первичных гидроксильных групп c от молекулярного веса сополимеров ТГФ и ОЭ на ДЭГ (1), на ПГ (2) и на глицерине (3) после удаления непрореагировавшего ДЭГ (1'), ПГ (2') и для сополимеров ТГФ и ОЭ на ПГ (4)

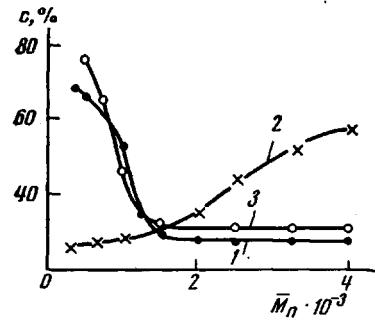


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость содержания первичных гидроксильных групп c от молекулярного веса для сополимеров, полученных по методу А (1); Б (2) и В (3)

катализатора. Наличием непрореагировавшего ПГ объясняется небольшой рост содержания первичных гидроксильных групп (рис. 1, кривая 2) у сополимеров ТГФ и ОЭ на ПГ.

Поскольку в ПГ гидроксильные группы имеют различную природу, можно было предположить: 1) большую скорость в реакциях инициирования и обрыва цепи первичной гидроксильной группы и 2) возможность участия в этих реакциях обеих гидроксильных групп в равной степени.

Для доказательства механизма инициирования в присутствии ПГ были синтезированы сополимеры ТГФ с ОЭ, в которых концевое звено ОЭ дает только первичную гидроксильную группу, природа второй гидроксильной группы зависит от механизма инициирования. Содержание первичных гидроксильных групп в таких сополимерах составляет 50% для всех молекулярных весов. Постоянное содержание первичных гид-

Таблица 1

Результаты определения функциональности f сополимеров при $c_{\text{кат}} = 0,21 \text{ моль/л}$

Исходная концентрация ПГ, моль/л	M_n , определенный		f	Количество непрореагировавших ПГ, %
	по гидроксильным группам	эбулиоскопически		
0,21	3400	1550	0,915	0
0,31	2250	1590	1,41	0
0,41	1400	1090	1,57	0
0,69	650	740	2,16	3,92
0,95	510	560	2,2	7,5
1,27	310	360	2,32	12,8

роксильных групп позволяет предположить, что в реакции обрыва цепи принимает участие только первичная гидроксильная группа ПГ. Если это допущение справедливо и для сополимеров ТГФ с ОП, то в них первичные гидроксильные группы появляются за счет расщепления ОП на первичную гидроксильную группу. У разветвленных сополимеров ТГФ

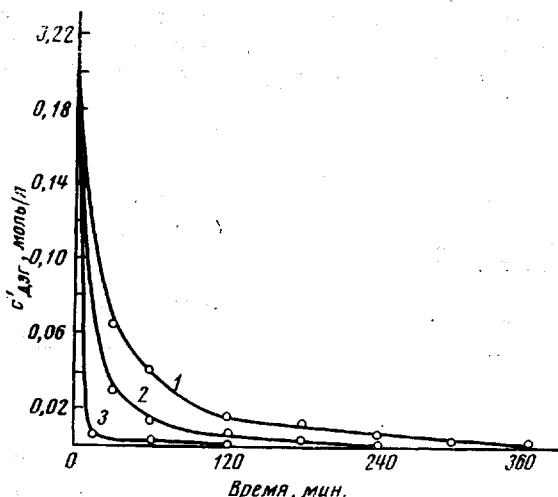


Рис. 3. Зависимость количества непрореагированного ДЭГ c' дэг от времени сополимеризации при 0 (1), 5 (2) и 30° (3)

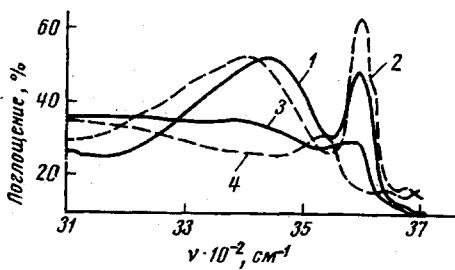


Рис. 4

Рис. 4. ИК-спектры гидроксильной полосы ДЭГ (1); БД (2); смеси ДЭГ + +BF₃·ТГФ (3) и смеси БД +BF₃·ТГФ (4)

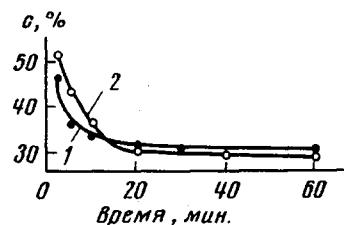


Рис. 5

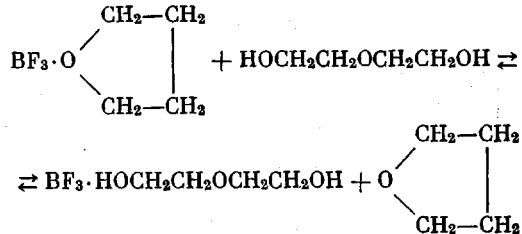
Рис. 5. Зависимость содержания первичных гидроксильных групп σ от времени контакта гликоля с комплексом BF₃·ТГФ для ДЭГ (1) и БД (2)

и ОП на основе глицерина содержание первичных гидроксильных групп постоянно и составляет 42 %. Таким образом, содержание первичных гидроксильных групп в сополимерах ТГФ и ОП различных молекулярных весов зависит от природы используемого гликоля.

Было исследовано влияние способа получения сополимеров на характер их гидроксильных групп (рис. 2). В сополимерах, полученных методом А и В, содержание первичных гидроксильных групп понижается при увеличении молекулярного веса. Максимальное содержание первичных гидроксильных групп в этих методах соответствует молекулярному весу ~1000. В методе Б содержание первичных гидроксильных групп растет при увеличении молекулярного веса.

Определив зависимость содержания свободного ДЭГ от времени полимеризации при разных температурах, удалось установить, что ДЭГ очень

быстро вступает в реакцию сополимеризации (рис. 3). После исчерпания свободного ДЭГ в качестве сокатализатора выступает олигомерный спирт [9], в результате чего понижается содержание первичных гидроксильных групп. Видимо, олигомерный спирт взаимодействует с растущим полимерным катионом первичной гидроксильной группой, принадлежащей ДЭГ. В результате этой реакции ДЭГ оказывается в середине полимерной молекулы, и концевые гидроксильные группы принадлежат ОП. Было установлено, что в методах А и В совместное присутствие комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ и ДЭГ сопровождается обменной реакцией



Поскольку комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ — самое прочное соединение в ряду простых циклических эфиров [10], интересно было установить, имеет ли место обменная реакция при взаимодействии этого комплекса с гликолями разной природы. За образованием комплекса $\text{BF}_3 \cdot$ гликоль в момент их смешения следили по изменению полосы поглощения гидроксильных групп в области $3100-3800 \text{ cm}^{-1}$. Спектры регистрировали на приборе UR-10 с призмой NaCl . Для анализа готовили 1%-ные растворы смесей в CCl_4 . На рис. 4 показаны ИК-спектры гидроксильных групп исходных гликолов и их эквимольных смесей с $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ через 10 мин. после смешения. При смешении гликолов с $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ происходит деформация полосы в области $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$, соответствующей гидроксильным группам, связанным водородными связями. Эта широкая полоса совсем исчезает при образовании комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{HOORH}$. Количественная оценка теплоты смешения комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ и гликолов была проведена на калориметрической установке [11] при 25° . Реакцию проводили при избытке гликоля. Температуру смешения рассчитывали на 1 моль образовавшегося комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{HOORH}$. Были найдены теплоты смешения для некоторых гликолов: ДЭГ — $3,43 \pm 0,05$; БД — $1,4 \pm 0,04$; глицерина — $0,25 \pm 0,05 \text{ ккал/моль}$. Вероятно, количество выделяющегося тепла обусловлено не обычной теплотой смешения, а теплотой образования нового комплекса BF_3 с гликолем. Температура образования комплекса $\text{BF}_3 \cdot$ гликоль уменьшается с увеличением кислотности гликоля. Так, pK_a для глицерина — 14,4, а для гликолов — выше 15,5 [12, 13]. Основности спиртов располагаются в ряд, согласующийся с их способностью к индукционной подаче электронов. Повышенная способность к комплексообразованию у ДЭГ может быть связана с наличием в его молекуле простого эфирного кислорода.

В лабораторных условиях был получен комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{ДЭГ}$, который имел следующий состав.

Найдено, %: C 26,8; F 33,16; В 6,1. Вычислено, %: C 27,6; F 32,7; В 6,3.

Свежеприготовленный комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{ДЭГ}$ использовали в качестве катализатора как в чистом виде, так и в смеси с комплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$. Сополимеры были получены методом А; свойства их представлены в табл. 2, из которой видно отчетливо выраженную тенденцию понижения содержания первичных гидроксильных групп с увеличением концентрации комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{ДЭГ}$. Поскольку скорость обменной реакции является основным фактором, влияющим на количество образующегося в системе комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{ДЭГ}$, было исследовано влияние времени контакта ком-

плекса $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ с ДЭГ на характер гидроксильных групп получаемых сополимеров. Из рис. 5 видно, что максимальное содержание первичных гидроксильных групп соответствует минимальному времени контакта ДЭГ с катализатором. После 20 мин. перемешивания в системе, видимо, устанавливается равновесие, приводящее к минимальному содержанию первичных гидроксильных групп $\sim 30\%$. Такое же содержание первич-

Таблица 2

Свойства сополимеров, синтезированных на смеси катализитических комплексов

[ТГФ], мол. %	[ДЭГ], мол. %	Концентра- ция свобод- ного ДЭГ, мол. %	Свойства сополимеров			
			η^{25} , спуазы	ОН, %	M_n по концевым группам	содержание первичных гидроксиль- ных групп, %
4,25	0,00	4,52	340	3,60	950	50,0
3,82	0,765	3,82	450	2,95	1150	26,6
3,02	1,54	3,02	480	2,64	1290	16,8
1,54	3,02	1,54	590	2,47	1380	14,2
0,00	4,75	0,00	810	2,00	1700	13,7

ных гидроксильных групп было определено у сополимеров, синтезированных на смеси катализитических комплексов, содержащей 0,705 мол. % комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{ДЭГ}$. Что касается метода Б, который позволяет получать сополимеры с повышенным содержанием первичных гидроксильных групп, то в нем существует наименьшая вероятность образования комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{ДЭГ}$.

Проведенные исследования природы концевых гидроксильных групп сополимеров ТГФ и ОП показали сложный механизм инициирования, который взаимосвязан с природой сокатализатора, временными температурными и концентрационными условиями проведения реакции, а также с методом подачи мономеров. Практическая ценность этих исследований состоит в том, что они позволяют предсказать поведение сополимеров в реакции образования полиуретанов и тем самым разумно выбрать тип и количество катализаторов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
27 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Murbach, A. Adicoff, Industr. and Engng Chem., 52, 772, 1960.
2. Англ. пат., 1028722, 1966.
3. S. Ossefort, J. Vevoeven, Industr. and Engng Chem., Product Res. and Development, 6, 1, 1967.
4. F. Mort, J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 45, 95, 1962.
5. А. А. Петров, Ж. общ. химии, 14, 1038, 1944.
6. А. Г. Окунева, С. И. Гущин, В. С. Лебедев, Высокомолек. соед., 411, 1279, 1969.
7. J. G. Hanna, S. Siggia, J. Polymer Sci., 56, 247, 1962.
8. Р. А. Шляхтер, Сб. Методы очистки и оценки чистоты мономеров и полимеров. Черноголовка, 1968.
9. M. D. Baijal, L. P. Blanchard, Preprints of Scientific Papers International Symposium on Makromolekular Chemistry, Tokyo - Kyoto, 1966, p. 1, 232.
10. D. E. Laghlin, M. Tamres, S. Searles, J. Amer. Chem. Soc., 82, 24, 5621, 1960.
11. В. П. Васильев, Г. А. Лобанов, Ж. неорганич. химии, 11, 699, 1966.
12. P. Ballinger, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 82, 795, 1960.
13. Современные проблемы физической органической химии, под ред. М. Е. Вольпина, «Мир», 1967, стр. 299.