

4. С. Н. Данилов, Н. Ф. Гинце, Ж. общ. химии, 26, 3014, 1956.
 5. A. L. Geddes, J. Polymer Sci., 22, 31, 1956.
 6. A. Ekenstam, Svensk. papperstidn., 45, 61, 1942.
 7. R. L. Whistler, Methods in Carbohydrate Chem., v. III, 1963, p. 4.
 8. А. Н. Хрипунов, О. П. Козьмина, И. Н. Штеникова, Г. Й. Охрименко, Ж. прикл. химии, 33, 2581, 1970.
 9. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, Высокомолек. соед., 6, 533, 1964.
 10. Л. С. Болотникова, С. И. Самсонова, С. Н. Данилов, С. Я. Френкель, Ж. прикл. химии, 41, 2281, 1968.
 11. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 49, 1249, 1967.
-

УДК 541.64:547(422+559)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ДИФЕНИЛКАЛЬЦИЯ

**Н. В. Птицына, К. С. Казанский, М. А. Земляниченко,
Н. И. Шевердина**

Производные щелочноземельных металлов занимают промежуточное положение среди катализаторов полимеризации окиси пропилена. Одну большую группу образуют здесь щелочные катализаторы и амины, приводящие к низкомолекулярным атактическим полимерам; вторую — многочисленные металлоорганические соединения (алюминия, железа, цинка), позволяющие получать высокомолекулярные полимеры со стереорегулярными, структурно неоднородными фракциями. Способность щелочноземельных катализаторов к стереоспецифическому синтезу при полимеризации эпоксидов и их активность практически не известны. Появившиеся в последнее время новые возможности синтеза [1] позволяют расширить исследования в этой области. Данная работа посвящена исследованию полимеризации в присутствии дифенилкальция.

Дифенилкальций (ДФК) получали реакцией дифенилртути в тетрагидрофуране с активированным кальцием в атмосфере аргона [1]. Концентрацию раствора определяли титрованием H_2SO_4 , или комплексонометрически — мурексидом. В ряде случаев использовали в качестве инициатора твердый комплекс $Ph_2Ca \cdot 2TG\Phi$, полученный отгонкой растворителя в вакууме. Окись пропилена и ТГФ обрабатывали твердой KOH, перегонали, вакуумировали и хранили в вакууме над CaH_2 .

Полимеризацию проводили в двухсекционных ампулах с разбиваемой перегородкой, которые после смешения инициатора с мономером помещали в термостат. Дозировку летучих веществ осуществляли конденсацией их паров. После полимеризации ампулы вскрывали, вакуумировали и определяли выход полимера взвешиванием. Полимер растворяли в кипящем ацетоне, катализатор в виде гидроокиси отделяли центрифугированием, после чего полимер выделяли осаждением водой или отгонкой растворителя. Кристаллизации полимера при температурах $0^\circ C$, характерной для стереорегулярных образцов, не наблюдали. Молекулярную массу поликсипропиленов оценивали по вязкости в бензole при 25° , используя коэффициенты: $K=1, 12 \cdot 10^{-4} \text{ дL/g}$ и $\alpha=0,77$ [2]. Состав продуктов начальной стадии исследовали на хроматографе Цвет-4 на колонках, наполненных С-22 с 15% полиэтиленгликольдицинатом, с пламенно-ионизационным детектором. Температурный режим был подобран для раздельного определения высоко- и низкокипящих продуктов. Идентификацию и калибровку проводили на модельных соединениях.

ДФК обнаруживает высокую активность в полимеризации окиси пропилена (ОП) даже при низких температурах. Внешне картина полимеризации проявляется в быстром загустевании или структурировании реакционной массы на самой ранней стадии, поэтому дилатометрия, как метод исследования, непригодна. Темно-вишневая окраска, присущая инициатору в растворе, быстро исчезает, причем в ходе полимеризации сохраняется слабая зеленоватая окраска. В течение всей полимеризации смесь томогенна, но слегка опалесцирует на глубоких стадиях.

В табл. 1 приведены значения выхода и молекулярная масса полимеров, полученных при различных температуре и продолжительности реакции.

Как видно, начальная скорость полимеризации возрастает с температурой, однако на более глубоких стадиях повышение температуры значительно ухудшает результаты. При 50° наблюдается четко выраженное за- пределивание выхода и молекулярного веса. Характер наблюдавших явлений указывает, на наш взгляд, на наличие в этой системе процессов гибели или дезактивации активных центров, прогрессирующих с температурой.

Таблица 1

Выход q и \bar{M}_v полиоксириполиена
($c_{\text{кат}} = 2,55 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $c_{\text{ОП}} = 7,9$ моль/л, ТГФ)

| $T, ^\circ\text{C}$ | Время, часы | q | $\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$ |
|---------------------|-------------|-------|---------------------------|
| 50 | 0,67 | 0,146 | 0,65 |
| | 1,50 | 0,140 | 0,68 |
| | 2,50 | 0,172 | 0,94 |
| | 3,66 | 0,165 | 1,18 |
| | 5,00 | 0,182 | 0,78 |
| 25 | 0,67 | 0,056 | 1,13 |
| | 1,67 | 0,103 | 1,29 |
| | 3,33 | 0,170 | 1,47 |
| | 6,67 | 0,265 | 1,78 |
| | 72,00 | 0,425 | 1,82 |
| 0 | 2,00 | 0,058 | — * |
| | 4,00 | 0,100 | — |
| | 5,00 | 0,097 | — |
| | 20,00 | 0,250 | — |
| | 115,00 | 1,000 | — |

* Полимер нерастворим в кипящем ацетоне и бензоле.

Таблица 2

Предельный выход полимера $q_{\text{пр}}$ при различных концентрациях мономера и катализатора

| $T, ^\circ\text{C}$ | $c_{\text{кат}} \cdot 10^2$, моль/л | $c_{\text{ОП}}$, моль/л | $q_{\text{пр}}$ |
|---------------------|---|-----------------------------|-----------------|
| 0 * | 0,39 | 3,0 | 0,37 |
| | 0,88 | 3,0 | 0,50 |
| | 2,55 | 1,0 | 1,00 |
| | 2,55 | 3,0 | 1,00 |
| | 2,55 | 7,9 | 1,00 |
| | 2,55 | 14,8 | 0,62 |
| | 3,34 | 3,0 | 1,00 |
| 25 ** | 2,55 | 7,9 | 0,43 |
| 35 ** | 0,39 | 3,0 | 0,10 |
| | 0,88 | 3,0 | 0,18 |
| | 1,00 | 3,0 | 0,18 |
| | 2,55 | 3,0 | 0,54 |

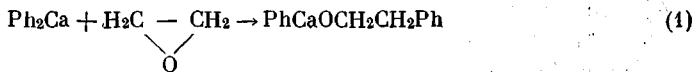
* Время полимеризации — 115 час; ** — 72 часа.

Предельный выход полимера зависит также от концентрации мономера и катализатора (табл. 2).

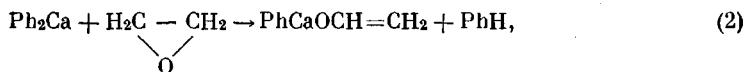
Полученных результатов недостаточно для каких-либо выводов о механизме, однако они указывают на участие малой доли катализатора в образовании высокомолекулярного полимера, а также на интенсивную гибель активных центров.

Исследование продуктов начальной стадии реакции было предпринято для выяснения механизма превращения катализатора в активные центры полимеризации. Табл. 3 содержит результаты оценки содержания основных летучих компонентов в реакционной смеси при различных соотношениях мономера *.

Значительное содержание бензола в продуктах реакции может быть интерпретировано как результат, с одной стороны, дезактивации второй фенильной группы после первого присоединения



и, с другой, возможного отрыва водорода от эпоксида в стадии инициирования



хотя последнее менее вероятно.

Фенилэтиловый спирт (ФЭС) и продукт следующего присоединения окиси — α -фенилэтиловый эфир этиленгликоля (ФЭЭГ) обнаружен в продуктах реакции. Фенильные группы в цепи обнаружены также по УФ-поглощению полимера в области 260–262 нм.

Таким образом, полимеризация осуществляется в основном путем присоединения. Наличие высокомолекулярного полимера в продуктах реакции при соотношении $[M]/[I] \approx 2$ свидетельствует о медленном инициировании. Постепенное генерирование активных центров является, видимо, основной причиной высоких молекулярных весов для данной системы.

Таблица 3
Продукты начальной стадии взаимодействия окиси этилена
с дифенилкальцием (25° , 48 час.)

| Исходные концентрации реагентов | | Содержание продуктов реакции | | | Полимер **, г |
|---------------------------------|--------------------------|------------------------------|---------------|--------------|------------------|
| [Ca—Ph], г-экс/л | окись этилена, моль/л | бензол, моль/л | ФЭС, моль/л | ФЭЭГ, моль/л | |
| 0,060 | 0,060 | 0,042 | 0,008 | 0,001 | 0,025 |
| 0,059 | 0,060 | 0,043 | 0,010 | 0,002 | 0,022 |
| 0,301 | 0,300 | 0,280 | 0,018 | 0,042 | — |
| 0,318 | 0,490 | 0,300 | 0,038 | 0,013 | — |
| 0,310 | 0,620 | 0,300 | 0,048 | 0,034 | — |
| 0,313 | 1,250 | 0,280 | Не обнаружено | — | — |
| 0,500 | — | 0,485 | То же | — | — |
| 0,043 * | 0,086 | 0,034 | 0,003 | 0,003 | 0,07 *** |

*Опыт при 50° . ** Вес сухого остатка после удаления катализатора; *** $M_v = 65\ 000$.

Результаты хроматографического исследования, строго говоря, не согласуются с изменением цвета, наблюдаемым в системе. На рис. 1 показаны УФ-спектры раствора ДФК в тетрагидрофуране и характер его изменения при добавке окиси этилена. Можно предположить, что изменения цвета обусловлены не только расходованием фенильных групп катализатора, но и изменением характера комплексообразования и сольватации катализатора, в частности образующимся полимером. Возможно также, что перестройка электронной структуры, сопровождающая стадию (1), изменяет спектральные характеристики молекулы, в частности непрореагировавшей Ph—Ca-группы.

Полиоксипропилен, образующийся под действием ДФК, отличается рядом своеобразных свойств: эластичен, не обладает заметной кристаллич-

* В связи с более легкой идентификацией продуктов в этой части работы использовали окись этилена.

ностью, растворим в горячем ацетоне (за исключением образцов, полученных при 0°), но не выпадает при охлаждении раствора до -30°, что обычно характеризует стереорегулярные полимеры. Небольшое количество полимера выпадает из изопропилового спирта при комнатной температуре. Стереорегулярность полимера охарактеризована методом ИК-спектроскопии по асимметрии полосы 1270 см⁻¹ [3]. Содержание изолированных мономерных звеньев (монад) составляет 0,085, изотактических диад — 0,130 и более длинных регулярных блоков — 0,785. В рамках статистики Бовея [4] это соответствует $\sigma=0,70$, соответствующие рассчитанные значения концентраций составляют 0,088; 0,125 и 0,787.

Вопреки обыкновению, полиоксипропилен, полученный в присутствии дифенилкальция, не плавится в области 70–75°. Термомеханическая кри-

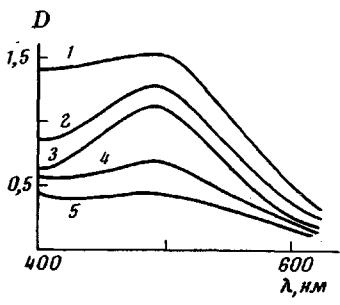


Рис. 1. УФ-спектры поглощения 0,008 M раствора Ph₂Ca в ТГФ до (1) и после добавления окиси этилена в количестве: 2 – 0,05, 3 – 0,11; 4 – 0,21; 5 – 0,27 моль/моль Ph₂Ca

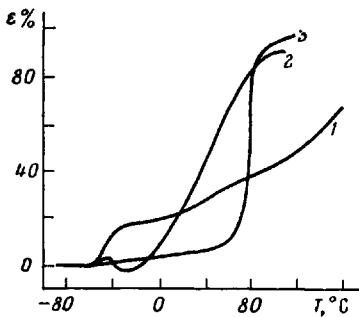


Рис. 2. ТМК полипропиленоксида:
1 — катализатор Ph₂Ca (20°, $M_w = 10^6$), 2 — Ph₂Ca (0°, $M_w = 7 \cdot 10^6$),
3 — катализатор FeCl₃ — ОП — H₂O (кристаллическая фракция, $M_w = 10^6$). Скорость нагрева 100 град/час

вая полимера, снятая при нагрузке 16 кГ/см² (рис. 2), демонстрирует наличие деформации у высокомолекулярного полимера лишь при температурах >100°, тогда как кристаллический полиоксипропилен обнаруживает нормальное резкое размягчение в области 72°. Температуры стеклования этих полимеров близки (~—50°). Высокая температура плавления и плохая растворимость в горячем ацетоне, по-видимому, обусловлены исключительно высокой молекулярной массой, отсутствием низкомолекулярных фракций и достаточно высокой стереорегулярностью полимера.

Таким образом, растворимые кальцийорганические катализаторы позволяют получать однородные по фракционному составу, достаточно упорядоченные полимеры ОП с $M > 10^6$. Эти катализаторы активны при низкой температуре. Аналогичные результаты получены ранее только с бериллий- и магнийорганическими катализаторами [5, 6]. Стереорегулярность и молекулярную массу полимера можно, видимо, варьировать введением специальных добавок.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Кочешков, Н. И. Шевердина, М. А. Земляниченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2090; К. А. Кочешков, И. Е. Палеева, Н. И. Шевердина, М. А. Земляниченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1921.
2. G. Allen, C. Booth, M. N. Jones, Polymer, 5, 195, 1964.
3. И. В. Кумпаненко, Н. В. Птицына, К. С. Казанский, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A15, 594, 1973.
4. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, J. Polymer Sci., 44, 173, 1960.
5. E. J. C. Chang, J. Appl. Polymer Sci., 14, 3137, 1970.
6. J. W. Stafford, Makromolek. Chem., 147, 219, 1971.