

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1976

УДК 541.64 : 547(422+256.2)

### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ ДОБАВОК ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{AlR}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Г. П. Алексюк, Е. Б. Топоркова, Л. В. Альферова,  
В. А. Кропачев

Исследовано влияние различных электронодоноров при полимеризации эпихлоргидрина и 3-метил-3-хлорметилоксациклогубутана (МХМО) на катализитической системе  $\text{AlR}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Показано, что в случае полимеризации эпихлоргидрина добавление электронодоноров приводит к возрастанию скорости полимеризации, выхода и молекулярной массы образующегося полимера и не влияет на стереорегулярность полимера. Активирующее влияние доноров определяется их комплексообразующей способностью и концентрацией в полимеризующейся системе. Добавление электронодоноров, несмотря на формальное увеличение числа исходных компонентов катализитической системы, приводит к ее значительному упрощению и стабилизации, а также понижению кислотности инициирующих агентов. В случае полимеризации четырехчленной циклической окиси МХМО добавление электронодонора, даже в очень небольших количествах, вызывает резкое снижение как скорости процесса, так и молекулярной массы образующегося полимера. При эквимольном содержании донора и  $\text{AlR}_3$  полимеризация практически прекращается. Высказывается предположение, что отмеченные особенности являются следствием понижения кислотности инициирующих центров и способности электронодоноров выполнять роль передатчиков цепи.

Широко известно, что алюминийорганические соединения в присутствии сокатализитических количеств воды являются превосходными катализаторами полимеризации различных полярных мономеров, в том числе и циклических эфиров. Однако убедительных данных о природе инициирующих центров до сих пор получено сравнительно мало. Это часто приводило к противоречивым заключениям при интерпретации результатов и затрудняло создание общей схемы механизма инициирования даже для соединений одного класса. Прежде всего такое положение является следствием сложности самого процесса взаимодействия алюминийалкилов с водой. Установлено, что гидролиз протекает в несколько стадий с образованием ряда алюминийорганических соединений, обладающих различной кислотностью, а значит и различной катализитической активностью. Относительная доля каждого из этих продуктов реакции зависит от исходного соотношения  $\text{AlR}_3 : \text{H}_2\text{O}$  и от других условий процесса. Большинство из продуктов может, по-видимому, принимать участие в реакции инициирования полимеризации. В некоторых работах, например [1, 2], имеются косвенные указания на то, что взаимодействие металлалика с водой в присутствии электронодонора сопровождается образованием меньшего числа возможных продуктов реакции, приводит к упрощению катализитической системы и оказывает положительное влияние на процесс полимеризации, выражющееся в увеличении скорости образования и выхода полимера. В работе [3] было уже прямо показано, что основным продуктом гидролиза  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в среде диэтилового эфира является бис-диэтилалюмоксан —  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}]_2\text{O}$ . Аналогичный результат был получен Сторром и др. [4], которые подробно исследовали взаимодействие  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  с водой в углеводородной среде в очень мягких условиях и показали, что при молярном отношении  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{H}_2\text{O} = 2$  также преимущественно образуется бис-диэтилалюминийоксид. Эти результаты находятся в согласии с результатами работ Тани и др. [5, 6], в которых было показано, что бис-диэтилалюминийоксид, синтезированный независимо из  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOLi}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ , по своему катализитическому поведению при полимеризации эпоксидов подобен системе  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$  (2:1).

На основании всех данных можно сделать заключение, что в определенных условиях, используя различные приемы, можно свести к минимуму возможный набор про-

дуктов гидролиза и тем самым упростить каталитическую систему и одновременно значительно повысить ее эффективность. Представлялось целесообразным детально изучить роль электронодонора в реакциях полимеризации циклических окисей на каталитической системе типа  $\text{AlR}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Ранее в работе одного из нас [7] уже сообщалось о результатах использования ТГФ в качестве электронодонора при полимеризации целого ряда эпоксидов.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования влияния нуклеофильных добавок — ТГФ и серного эфира (СЭ) на процесс полимеризации этилхлоргидрина (ЭХГ) и 3-метил-3-хлорметилоксациклогексана (МХМО).

Как и в случае полимеризации *n*-бутилового эфира глицидола [7], влияние природы используемого донора и исходного соотношения  $\text{AlR}_3$ : донор на кинетику процесса исследовали при помощи дилатометрических измерений. На рис. 1 представлены типичные экспериментальные кинетические кривые, полученные при полимеризации эпихлоргидрина на системе  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$  с добавками различных количеств серного эфира. Введение электронодонора приводит к существенному возрастанию скорости процесса и выхода полимера. Максимальная эффективность такой системы наблюдается при соотношении СЭ :  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 2-4$ . Изменение этого соотношения в сторону увеличения или уменьшения приводит к заметному падению скорости полимеризации.

Как уже отмечалось в работе [7], эффективность тройной каталитической системы зависит в значительной степени от природы используемого электронодонора D. Мы сопоставили влияние на скорость полимеризации эпихлоргидрина ряда эфиров, обладающих различной электронодонорной способностью, воспользовавшись для этого имеющимися в литературе данными по теплотам образования их комплексов с  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  [8], которые хорошо согласуются с определенными нами значениями констант комплексообразования [9] и являются характеристикой прочности комплекса  $\text{AlR}_3 \cdot D$ . Максимальная скорость полимеризации наблюдается для серного эфира, который по тепловому эффекту комплексообразования занимает промежуточное положение между ТГФ и анизолом.

Донор	анизол	СЭ	ТГФ
$\Delta H$ , ккал/моль	3,0	11,0	14,0
$w \cdot 10^2$ , л <sup>-1</sup> моль·мин <sup>-1</sup>	2,5	4,5	1,9

Экстремальный характер зависимости скорости полимеризации  $w$  от теплоты комплексообразования  $\Delta H$  указывает на то, что максимум каталитической активности достигается при определенной силе донорно-акцепторного взаимодействия атомов алюминия с мономером. Поскольку электроотрицательность атомов алюминия определяется нуклеофильностью электронодонора, используемого для приготовления каталитического комплекса, то изменение природы донора прямым образом отразится на силе донорно-акцепторного взаимодействия мономера с атомами алюминия в комплексе и, следовательно, на скорости полимеризации. Все это наглядно иллюстрирует возможность регулирования скорости полимеризации в широком диапазоне изменением концентрации вводимой нуклеофильной добавки или ее природы.

В случае полимеризации эпихлоргидрина представлялось возможным выяснить влияние донорных добавок на стереорегулярность полимера. Приведенные в таблице данные показывают, что введение доноров не оказывает почти никакого влияния на соотношение фракций, однако существенно влияет на молекулярную массу полимера, причем наибольшее влияние, как и на скорость полимеризации, оказывают серный и диметиловый эфиры. Существенной особенностью является отсутствие олигомерных фракций, которые при использовании системы  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{H}_2\text{O} = 2:1$  в отсутствие донора составляют значительную часть образующегося полимера. Это дает нам основание предположить, что при гидролизе триалкилалюми-

ния в присутствии комплексообразующего донора не образуется сильно-кислотных активных центров катионного типа, на которых, как известно [1, 10–12], при полимеризации циклических окисей образуются полиэфиры низкой молекулярной массы и олигомеры.

На основании этих данных можно сделать следующие заключения о роли электронодонорных добавок. Прежде всего взаимодействие  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,

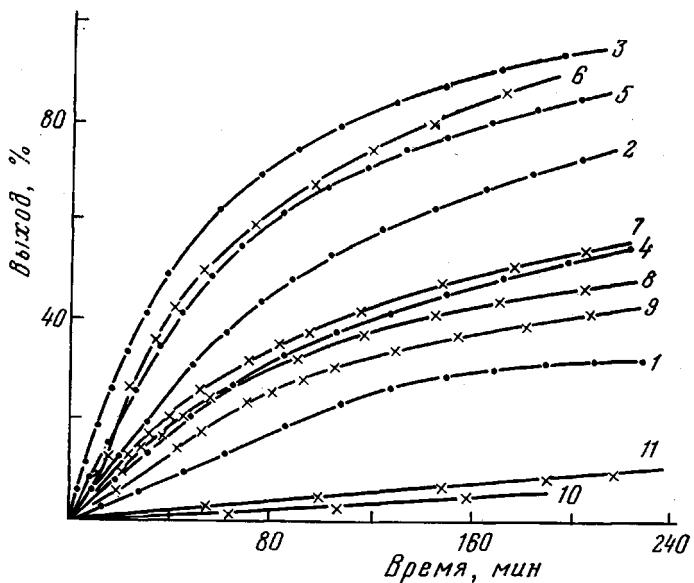


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации эпихлоргидрина на системе  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{СЭ}$  ( $[\text{ЭХГ}]_0 = 1,77$ ,  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_0 = 0,1$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0,05$  моль/л в хлорбензоле при  $40^\circ$ ) (1–5) и МХМО на системе  $\text{Al}(\text{изо-Bu})_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{TГФ}$  ( $[\text{Al}(\text{изо-Bu})_3]_0 = 0,03$ ,  $[\text{МХМО}]_0 = 0,5$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0,006$  моль/л в хлорбензоле при  $20^\circ$ ) (6–11);  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{СЭ} = 0$  (1), 1 (2), 1 : 2 (3), 1 : 6 (4),  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TГФ} = 1 : 2$  (5);  $[\text{TГФ}]_0 = 0$  (6), 0,003 (7), 0,006 (8), 0,015 (9), 0,03 моль/л (10),  $[\text{СЭ}]_0 = 0,03$  моль/л (11)

и  $\text{H}_2\text{O}$  в присутствии донора приводит, по-видимому, к образованию преимущественно бис-диэтилалюминийоксида, комплексно-связанного с донорной добавкой —  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}]_2\text{O}\cdot\text{D}$ . Следствием этого является значительная

#### Влияние природы донора на кристалличность полимера ЭХГ

Донор	Выход фракций, %		$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$ фракций		Общий выход, %
	кристаллической	аморфной	кристаллической	аморфной	
—	40	Олигомер	28	Олигомер	40
Анизол	37	63	57	13,3	85
ТГФ	38	62	75	27,8	97
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	38	62	77	36,4	95
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	34	66	98	46,4	93

стабилизация и упрощение катализитической системы (несмотря на формальное увеличение числа ее исходных компонентов).

Кроме того, можно предположить, что, занимая четвертое координационное положение у атома алюминия, донор в значительной степени понижает кислотность бис-диэтилалюминийоксида. При этом комплексообразование

атома алюминия с кислородом мономера реализуется за счет пятой, более слабой координационной валентности алюминия, которая и определяет меньшую кислотность активного центра.

Таким образом, можно считать, что присутствие донора в системе изменяет соотношение центров катионного и координационного типов в пользу слабокислотных центров координационного типа. Этим объясняется образование полиэтихлоргидрина высокой молекулярной массы с количественным выходом и отсутствие олигомерных фракций. Вывод об отсутствии сильно-кислотных активных центров в системе  $\text{AlR}_3\text{--H}_2\text{O--D}$  подтверждается и отрицательным влиянием доноров на полимеризацию четырехчленных циклических окисей, которые, как известно, более основны по сравнению с эпоксидами и способны полимеризоваться только на катализаторах, обладающих значительной кислотностью.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые полимеризации МХМО на системе  $\text{Al}(\text{изо-Bu})_3\text{--H}_2\text{O}$  с сокатализитическими количествами добавок ТГФ и СЭ, на рис. 2 — соответствующие им зависимости скоростей полимеризации и характеристической вязкости образующихся полимеров от количества электронодонора. Увеличение количества добавки приводит к уменьшению начальной скорости полимеризации и характеристической вязкости полимеров, причем начальная скорость полимеризации является линейной функцией концентрации донора. Степень снижения скорости процесса и  $[\eta]$  примерно одинаковы для ТГФ и СЭ. Из рис. 2 видно, насколько резко снижаются скорость и  $[\eta]$  уже при очень незначительных концентрациях ТГФ. При соотношении  $\text{AlR}_3:\text{TGF}=1$  скорость падает на порядок, а  $[\eta]$  уменьшается почти в 3 раза; при более высоком содержании ТГФ полимеризация практически прекращается.

Резкое уменьшение скорости полимеризации МХМО при введении в систему электронодоноров можно объяснить либо понижением скорости иницирования из-за образования комплексно-связанных алюмоксанов, либо вообще полной потерей ими каталитической активности. Тогда в первом случае молекулярные массы не должны были бы изменяться, а во втором случае, по мере увеличения доли комплексно-связанных алюмоксанов с увеличением концентрации донора, должно происходить увеличение молекулярной массы с одновременным уменьшением скорости процесса. Однако наблюдаемое нами одновременное понижение скорости полимеризации и характеристической вязкости, а также изменение характера кинетических кривых (исчезает индукционный период при более высоких концентрациях донора) заставляет нас предположить наличие взаимодействия активных растущих цепей с присутствующими в системе донорами. Поскольку мономер более основен, чем используемые нами добавки (ТГФ СЭ), то мономер способен вытеснять донор из комплекса, и поэтому нужно принимать во внимание возможность существования равновесия



В этом случае донор снова появится в свободном состоянии и окажется способным выполнять роль передатчика цепи. Значительное снижение скорости полимеризации, наблюдавшееся нами при повышении температуры процесса, может быть вызвано именно этим обстоятельством. Равновесие

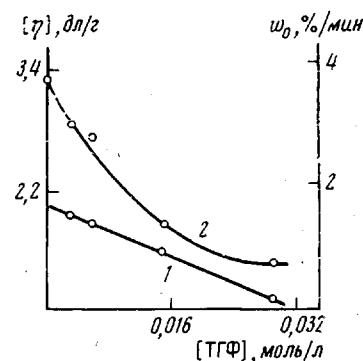


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации МХМО (1) и характеристической вязкости полимеров на его основе (2) от концентрации ТГФ (условия рис. 1, кривые 6–11)

процесса (1) смещается вправо, что приводит к увеличению концентрации свободного донора и активизации реакций переноса цепи.

Подобные наблюдения были сделаны ранее Пенчеком и Кубисой [13] при изучении кинетики полимеризации 3,3-бис-хлорметилоксациклогубутана на системе  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{H}_2\text{O}$  в присутствии *n*-бутилового эфира и аизола. Наблюдавшееся падение скорости полимеризации при введении в систему доноров они объясняют реакциями передачи цепи на донор. Высказанные нами предположения согласуются также с выводами авторов работ [14–16], в которых на основании подробного кинетического анализа предлагается аналогичное объяснение схожих экспериментальных фактов, когда в присутствии доноров также наблюдалось падение скорости полимеризации и молекулярной массы образующихся полимеров.

Хлорбензол и серный эфир очищали и сушили обычными методами. Эпихлоргидрин и ТГФ обрабатывали КОН и сушили многократной переконденсацией над свежей порцией гидрида кальция. ТГФ перед употреблением кипятили несколько часов над металлическим натрием и перегоняли, МХМО сушили гидридом кальция и перегоняли в вакууме на ректификационной колонке. Чистоту всех реагентов контролировали хроматографически на хроматографе РҮЕ-12001. Кинетические данные получали из дилатометрических измерений в стеклянных ампулах, разделенных тонкой перегородкой, с помощью катетометра КМ-6. В одной камере готовили рабочий раствор катализатора, смешивая компоненты в следующей последовательности: конденсировали нужное количество хлорбензола,  $\text{AlR}_3$ , и потом постепенно с помощью шприца в токе аргона добавляли расчетное количество воды в ТГФ. В другую камеру конденсировали мономер. Получающийся полимер высаживали в подисленный метanol, промывали несколько раз чистым метанолом и высушивали в вакууме при 50° до постоянного веса. Выход полимера определяли по весу. Вязкость ПМХМО измеряли в бензole при 25°, а ПЭХГ в циклогексаноне при 30°; молекулярную массу ПЭХГ рассчитывали по формуле:  $[\eta] = 8,9 \cdot 10^{-5} M^{0.75}$ .

**Фракционирование ПЭХГ.** Навеску полимера эпихлоргидрина растворяли в сухом перегнанном ацетоне при нагревании с обратным холодильником, центрифугировали и на 1,5–2 часа помешали в ледянную баню. Выпавший при охлаждении полимер отделяли центрифугированием; полимер, оставшийся в растворе, выделяли удалением растворителя в вакууме. Обе фракции ПЭХГ собирали и сушили до постоянного веса в вакууме.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 VI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. O. Colclough, K. Wilkinson, J. Polymer Sci., C4, 311, 1964.
2. S. Fujii, S. Sakai, J. Ishii, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 976, 1965.
3. Г. В. Сахаровская, Н. Н. Корнеев, А. Ф. Попов, Ю. В. Киссин, С. М. Межикоевский, 9. В. Кристальный, Ж. общ. химии, 39, 788, 1969.
4. A. Storr, K. Jones, A. W. Laubengayer, J. Amer. Chem. Soc., 90, 3173, 1968.
5. H. Tani, T. Araki, N. Oguri, N. Uegama, J. Amer. Chem. Soc., 89, 173, 1967.
6. T. Araki, T. Aoyagi, N. Uegata, T. Aoyama, H. Tani, J. Polymer Sci., 11, A-1, 699, 1973.
7. Л. В. Алферова, Высокомолек. соед., B14, 895, 1972.
8. E. Bonitz, Chem. Ber., 88, 742, 1955.
9. В. М. Денисов, Е. Б. Топоркова, Л. В. Алферова, А. И. Кольцов, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 157.
10. R. O. Colclough, K. Wilkinson, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo – Kyoto, 1966.
11. T. Saegusa, T. Ueshima, S. Tomita, Makromolek. Chem., 107, 131, 1967.
12. M. Dimonie, J. Gavat, Europ. Polymer J., 4, 541, 1968.
13. St. Penczek, P. Kubisa, Polymery, 15, 171, 1970.
14. Н. В. Птицына, К. С. Казанский, И. В. Кумпаненко, Г. И. Банзырев, Высокомолек. соед., A14, 403, 1972.
15. Б. А. Розенберг, А. И. Ефремова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A14, 2576, 1972.
16. Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 1133, 1969.