

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

1977

№ 2

УДК 541.64 : 547 (39+422)

О МЕХАНИЗМЕ СОВМЕСТНОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ОКИСЬЮ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАКРИЛОВОГО АНГИДРИДА

A. A. Берлин, Л. Н. Туровская, Н. Г. Матвеева

Исследовано влияние очередности введения окиси пропилена (ОП) и катализатора на механизм процесса, молекулярную массу и функциональность олигомеров, образующихся при совместной олигомеризации тетрагидрофурана (ТГФ) с ОП под действием $SbCl_5$ в присутствии метакрилового ангидрида (МА). Показано, что МА практически не принимает участия в инициировании процесса олигомеризации. Рост цепи осуществляется на активных центрах типа циклических цвиттер-ионов и ионных пар, различающихся склонностью к гибели на противоионах. Соотношение этих активных центров зависит от очередности введения ОП и катализатора. Обсуждается возможный механизм введения метакрилатных групп в молекулы олигомера. Суммарная функциональность по метакрилатным группам и по хлору олигомеров, полученных при введении ОП после $SbCl_5$, выше, чем у олигомеров, синтезированных при добавлении катализатора в смесь мономеров и МА, но в обоих случаях меньше 2. Дефицит функциональных групп может быть связан с наличием макрциклических олигомеров.

Известно, что при гомополимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) добавки циклических α -окисей играют роль промоторов, участвуя в реакциях образования активных центров [1–3]. С другой стороны, считается общепринятым, что при сополимеризации ТГФ с окисью пропилена (ОП) в присутствии гликолов инициирование идет только с участием последних [4–6]. Однако при сополимеризации этих мономеров на эфирате BF_3 с 1,2-пропандиолом в качестве сокатализатора [7] было показано, что энергия активации реакций расходования ТГФ и ОП зависит от концентрации гликоля. Наличие такой зависимости, которую авторы работы [7] не объясняют, по-видимому, связано с тем, что концентрация гликоля определяет долю его участия в реакциях инициирования одновременно с ОП, т. е. в подобных системах возможно образование активных центров с участием и без участия сокатализатора. В связи с этим на механизм процесса совместной олигомеризации ТГФ с ОП существенное влияние может оказывать очередьность введения компонентов. Несмотря на это, влияние порядка введения компонентов при сополимеризации кислородсодержащих циклов в литературе почти не обсуждается. Лишь в некоторых работах, посвященных получению олигоэфирдиолов на основе ТГФ и ОП в присутствии низкомолекулярных гликолов, исследовали влияние порядка введения компонентов на соотношение первичных и вторичных гидроксильных групп в образующихся олигомерах [8] и склонность олигоэфиров к кристаллизации [9].

При исследовании совместной олигомеризации ТГФ с ОП под действием пятихлористой сурьмы в присутствии метакрилового ангидрида (МА) с целью получения полимеризационноспособных олигомеров нами отмечено существенное влияние очередности введения ОП и катализатора в реакционную смесь на молекулярную массу и функциональность

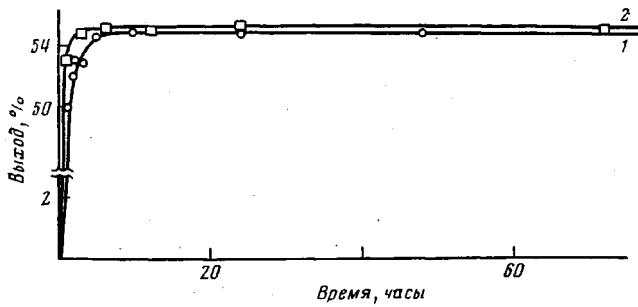


Рис. 1. Изменение выхода олигомеров в процессе реакции при 0°. Здесь и на рис. 2-3: 1 – вариант А, 2 – вариант Б

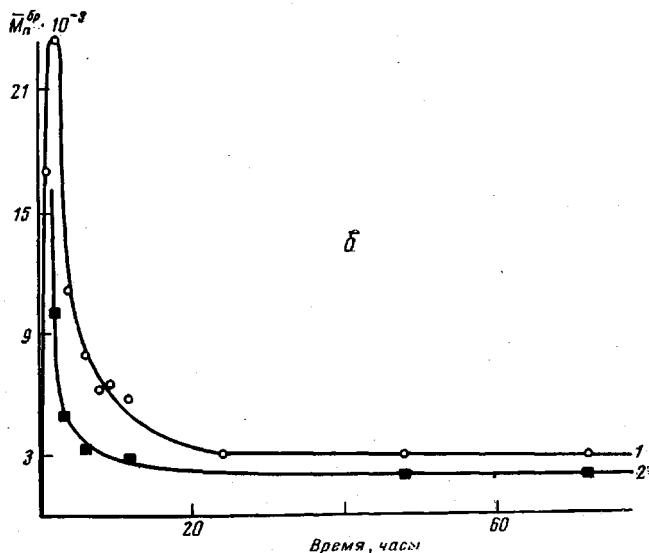
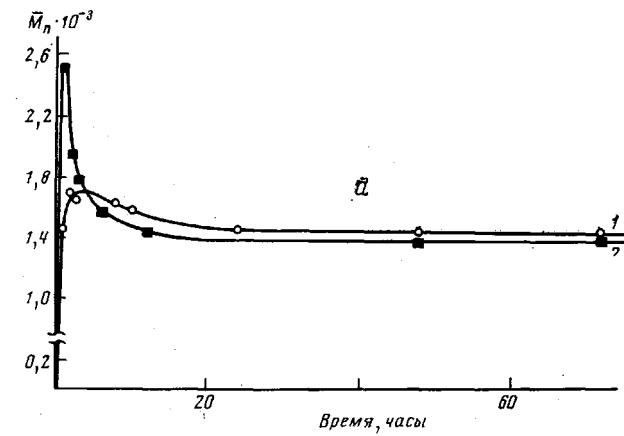


Рис. 2. Зависимость \bar{M}_n (а) и \bar{M}_n^{dp} (б) олигомеров от продолжительности реакции ($\bar{M}_n^{dp} = 2\bar{M}_n^{C=C}$)

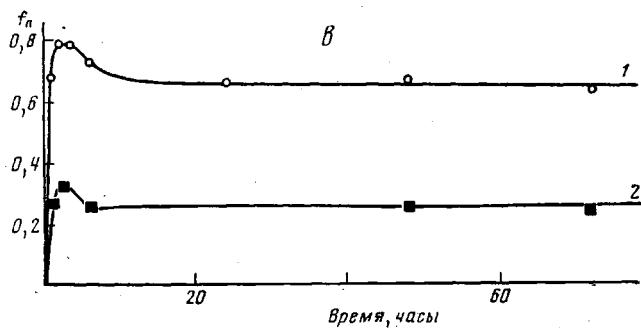
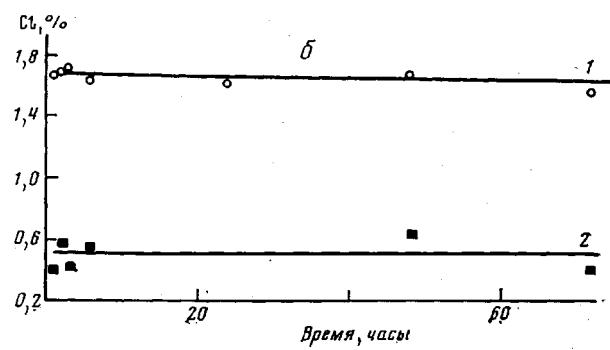
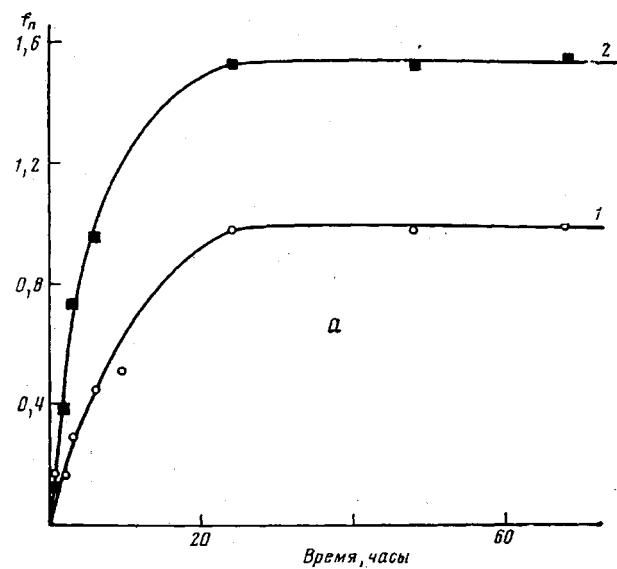


Рис. 3. Зависимость функциональности олигомеров по метакрилатным группам (а) и по хлору (б), а также зависимость содержания хлора в олигомерах (в) от продолжительности реакции

образующихся олигомеров. Настоящая работа посвящена изучению этого вопроса и механизму введения функциональных групп в продукты реакции.

Очистку ТГФ, ОП и МА и выделение олигомеров проводили согласно методикам, описанным в [10]. Содержание влаги по Фишеру в мономерах не превышало 0,02%.

Сополимеризацию проводили в стеклянном реакторе с мешалкой и термометром в атмосфере аргона. Исходные вещества загружали в реактор по двум вариантам: А) $SbCl_5$ прибавляли к смеси ТГФ, ОП и МА; Б) $SbCl_5$ вводили в смесь ТГФ и МА и через 5 мин. прибавляли ОП.

Продолжительность индукционного периода гомополимеризации ТГФ при этих же условиях составляет около 20 мин.

Катализатор вводили при -30° , затем температуру повышали в течение 15 мин. до 0° , и реакционную смесь выдерживали при этой температуре заданное время. Во всех опытах сохраняли постоянное соотношение компонентов: ТГФ – 0,1972 моля; ОП – 0,0592 моля; МА – $13,26 \cdot 10^{-3}$ моля; $SbCl_5$ – $7,81 \cdot 10^{-3}$ моля.

Молекулярные массы олигомеров определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации ($\bar{M}_n^{C=C}$) [11] и бромированием метакрилатных групп по Кауфману ($\bar{M}_n^{C=C}$). Содержание хлора в продуктах определяли по Фольгарду с предварительным омылением 0,5 н. спиртовым раствором щелочи в течение 10 час. [12].

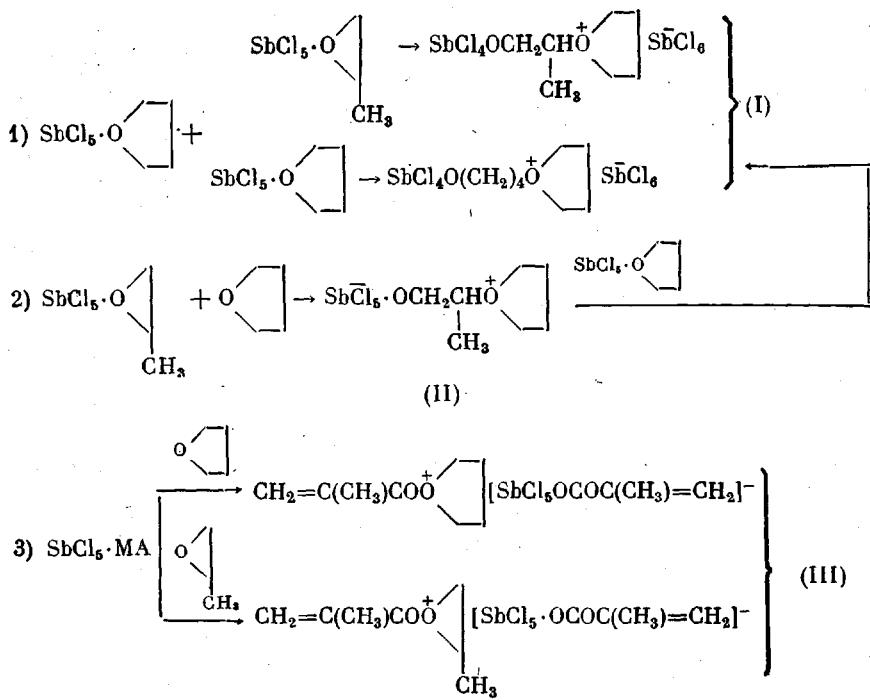
В работе [13] показано, что процесс полимеризации ТГФ в присутствии $SbCl_5$ и МА практически заканчивается через 4 часа, в то время как молекулярные массы продуктов реакции, определенные по метакрилатным группам, достигают предельных значений лишь через 24 часа. Следовательно, реакции введения функциональных групп протекают со значительно меньшими скоростями, чем процесс полимеризации. Поэтому при исследовании совместной олигомеризации ТГФ с ОП под действием $SbCl_5$ в присутствии МА было необходимо прежде всего определить оптимальную продолжительность процесса, при которой достигаются постоянные значения молекулярных масс и максимальные значения функциональности олигоефиров, и изучить временную зависимость этих характеристик.

Независимо от порядка введения компонентов выход олигомеров достигает постоянного значения через 2 часа после начала реакции и составляет 55–60%, т. е. полимеризация прекращается задолго до достижения равновесной концентрации ТГФ (рис. 1).

Эквивалентные молекулярные массы олигоефиров в обоих случаях превышают среднечисловые в течение всего процесса олигомеризации; причем наибольшее различие наблюдается в начале реакции в области максимумов на временной зависимости молекулярных масс (рис. 2, а, б). Затем $\bar{M}_n^{C=C}$ очень резко уменьшаются и достигают предельных значений через 48 час., при этом происходит сближение значений \bar{M}_n и $\bar{M}_n^{C=C}$. Следует отметить, что темп накопления метакрилатных групп в продуктах реакции, полученных по варианту Б, существенно выше, чем в случае А. Функциональность олигомеров по метакрилатным группам стремится к постоянному значению 0,96 и 1,6 для вариантов А и Б соответственно (рис. 3, а).

Во всех олигомерах присутствует связанный хлор (1,6–1,7% в случае А и 0,5–0,6% в случае Б), содержание которого практически не изменяется уже через 1 час после начала реакции (рис. 3, б). Функциональность олигоефиров по хлору имеет незначительный максимум в начале процесса, а затем стремится к постоянным значениям, которые равны 0,65 и 0,25 для вариантов А и Б соответственно (рис. 3, в).

Согласно современным представлениям о катализе, комплексы, образующиеся при распределении катализатора между имеющимися в системе донорами (ТГФ, ОП и МА), должны находиться в равновесии. В результате возможно образование активных центров трех типов, соотношение которых будет зависеть от концентрации и основности доноров



Активные центры типа II представляют собой циклические цвиттер-ионы, а I и III ионные пары, которые должны быть более реакционноспособны, чем II.

Соотношение образующихся активных центров должно зависеть от порядка введения компонентов в систему. Если в случае А SbCl_5 , сразу распределяется между ТГФ, ОП и МА, то в случае Б образованию ком-

плекса $\text{SbCl}_5 \cdot \text{O} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$ должно предшествовать перекомплексование катали-

затора.

Ранее было показано, что при сополимеризации ТГФ с ОП основной реакцией, ответственной за введение галогена в олигомер, является обрыв цепи на противоионе циклического цвиттер-иона [12]. Осуществление сополимеризации ТГФ с ОП при различной очередности введения ОП и катализатора приводит к образованию продуктов, существенно отличающихся по содержанию хлора, что, по-видимому, отражает различное соотношение активных центров типа I и II. Более низкое содержание хлора в олигомерах, синтезированных по варианту Б, связано с меньшей долей цепей, растущих на активных центрах типа II, по сравнению со случаем А. Это согласуется и с более высокими значениями M_n продуктов, образующихся в варианте Б в начале процесса. Гибель активных центров происходит уже на начальных стадиях, в результате чего дезактивируется соответственно для А и Б ~60 и 20% катализатора (в расчете на отрыв одного атома хлора от молекулы SbCl_5).

Метакрилатные группы могут входить в олигомер на стадии инициирования (по реакции 3), в актах передачи цепи и передачи цепи с разрывом, а также в результате обменного взаимодействия концевой группы $\text{SbCl}_5 \text{O} \sim$ с метакриловым ангидридом и при разрушении активных центров метакриловой кислотой, добавляемой для прекращения процесса.

Функциональность по метакрилатным группам олигомеров, образующихся в начале реакции, очень низка и к моменту достижения постоянно-

го выхода составляет всего 0,17 и 0,38 для случаев А и Б соответственно. В то время как эта величина должна быть не менее 1, при условии инициирования сополимеризации только по реакции (3) и с учетом участия МА в реакциях передачи цепи. Из этого следует, что активные центры типа III практически не принимают участия в инициировании сополимеризации. По-видимому, в начале процесса основной реакцией, ответственной за введение метакрилатных групп, является реакция передачи цепи на метакриловый ангидрид. При синтезе олигомеров по варианту Б эта реакция протекает в большей степени, так как в данном случае дезактивируется меньшая доля катализатора. Однако наличие максимумов на кривых зависимости молекулярных масс олигомеров от продолжительности сополимеризации и низкие значения функциональности подвойным связям свидетельствуют о том, что МА не является достаточно активным агентом передачи цепи (рис. 2, 3, а).

После того как выход олигомеров достигает постоянного значения, молекулярные массы продуктов изменяются незначительно, а содержание метакрилатных групп существенно возрастает в течение 46 час. На основании этого приходится прийти к выводу, что образующиеся при передаче цепи ионные пары $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})[\text{SbCl}_6]^-$ и комплекс $\text{MA}\cdot\text{SbCl}_5$ инициируют не рост цепи, а превращения макропептий, идущие как с изменением (передача цепи с разрывом и деструкция макропептий), так и без изменения (обменная реакция с группой $\text{SbCl}_4-\text{O}^{\cdot\cdot\cdot}$) молекулярной массы.

Суммарная функциональность олигомеров по метакрилатным группам и хлору в начале процесса существенно ниже 2, но затем возрастает с увеличением продолжительности реакции и достигает максимальных значений 1,65 и 1,85 для вариантов А и Б соответственно.

Так как другие функциональные группы в олигомерах пока не обнаружены, то возможно, что дефицит функциональности связан с присутствием макроциклов. Причем вполне вероятно, что макроциклы, образующиеся в начале процесса, когда наблюдается максимальный дефицит функциональных групп, сравнимы по величине с линейными молекулами и могут превращаться в функциональные олигомеры в результате реакции передачи цепи с разрывом и деструкции.

Таким образом, при совместной олигомеризации ТГФ с ОП под действием SbCl_5 в присутствии МА порядок введения компонентов определяет механизм процесса, а следовательно, функциональность образующихся олигомеров.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Meegewein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, J. prakt. Chem., 154, 83, 1939.
2. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1010, 1965.
3. С. Г. Энтелис, Г. В. Коровина, А. И. Кузнецов, Высокомолек. соед., A13, 1438, 1971.
4. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Т. А. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
5. L. P. Blanchard, M. D. Baijal, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2045, 1967.
6. J. M. Hammond, J. F. Hooper, W. G. P. Robertson, J. Polymer Sci., 9, A-1, 265, 284, 1971.
7. M. D. Baijal, L. P. Blanchard, J. Polymer Sci., C23, 157, 1968.
8. А. Г. Окунёва, Т. С. Леонова, Высокомолек. соед., A17, 637, 1975.
9. П. А. Окунёв, А. Г. Окунёва, О. Г. Тараканов, И. П. Вахтина, Высокомолек. соед., A11, 359, 1969.
10. Л. Н. Туровская, Н. Г. Матвеева, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A15, 1842, 1973.
11. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
12. А. А. Берлин, Л. Н. Туровская, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., A18, 1322, 1976.
13. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.