Том (А) XX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1978 № 6

УДК 541.64:547.422

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО СПИРТА

Шульга Р. П., Лебедев В. С.

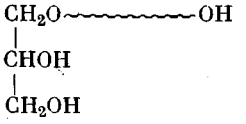
Изучены молекулярные характеристики олигомеров с ММ=130–400, полученные полимеризацией окиси этилена в среде 1,2-дихлорэтана в присутствии эфирата трехфтористого бора и глицерина. Показано, что олигомеры в указанном интервале ММ не содержат побочных продуктов, искажающих среднечисленную функциональность, кроме незначительной примеси диолов, обусловленной содержанием воды в реагентах. Методом ГЖХ установлен пуассоновский характер ММР. Результаты периодатного окисления и содержание вторичных ОН-групп указывают на образование разветвленных молекул (как и при анионной полимеризации), доля которых увеличивается в ходе полимеризации.

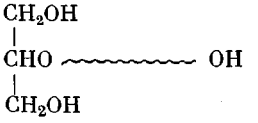
Промышленное производство гидроксилсодержащих простых олигоэфиров из α-окисей алкиленов основано на применении анионных катализаторов. Катионная полимеризация этих мономеров сулит ряд аппаратурно-технологических преимуществ, но ее практическому использованию мешают ограничения, связанные прежде всего с побочными реакциями: циклизацией, изомеризацией, деполимеризацией [1, 2].

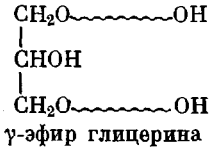
Поскольку для некоторых технических применений требуются низкомолекулярные олигомеры α-окисей (с эквивалентной массой 100–200 в расчете на ОН-группу), то наличие предельной ММ [1] не является препятствием для практического использования катионного катализа.

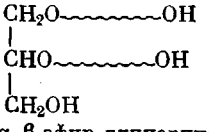
Однако отсутствие строгих представлений о механизме катионной полимеризации α-окисей и о влиянии продуктов побочных реакций на качество низкомолекулярных олигомеров вызывает необходимость экспериментального изучения таких свойств этих продуктов, как наличие примесей, ММР, распределение по типам функциональности макромолекул. В случае получения полигидроксильных олигомеров (наиболее интересных в прикладном плане) при использовании стартовых спиртов с функциональностью выше двух, помимо прочего, возникает вопрос о степени разветвленности макромолекул, так как не исключена возможность частичного или преимущественного образования линейных макромолекул, в том числе включающих остаток исходного спирта как концевое звено [3].

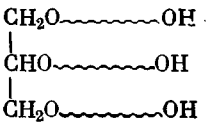
Так, полимеризация α-окисей в присутствии глицерина в общем случае может приводить к образованию следующих продуктов:


α-эфир глицерина


β-эфир глицерина


α, γ-эфир глицерина


α, β-эфир глицерина



полный эфир глицерина

Полный эфир глицерина является разветвленной молекулой, остальные эфиры — линейны.

Все перечисленные характеристики олигомеров должны определенным образом влиять на свойства полимерных материалов, получаемых при дальнейших превращениях олигомеров с участием их функциональных групп.

В настоящем сообщении приведены результаты экспериментального изучения указанных свойств олигомеров, полученных полимеризацией окиси этилена (ОЭ) в присутствии глицерина и эфирата трехфтористого бора. При этом исследованы серии образцов с различной ММ, позволяющие выявить тенденцию изменения свойств олигомеров в ходе полимеризации.

Строение олигомерных молекул. Прежде всего следует отметить, что результаты ГЖХ олигомеров в виде триметилсилиловых эфиров указывают на отсутствие побочных продуктов, обнаруживая лишь незначительную и неизбежную примесь диолов. Хорошее соответствие среднечисленных ММ, определенных по концевым (—ОН) группам в расчете на триол и методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) (таблица), свидетельствует об отсутствии дефектности по функциональности. Значения среднечисленных функциональностей образцов, определенные по формуле

$$\bar{f}_{OH}=\bar{M}_n\cdot(OH\%)/17\cdot 100 \quad (\bar{M}_n \text{ определена методом ИТЭК})$$

укладываются в интервал 3,0± 0,2, и такой разброс результатов отвечает точности определения $\bar{M}_n$ и ОН-групп. Таким образом, каждая олигомерная молекула включает в себя остаток глицерина.

Анализ результатов определения вторичных и вицинальных ОН-групп позволяет сделать определенные выводы о дисперсности олигомеров по степени разветвленности макромолекул.

Так, вицинальные ОН-группы указывают на наличие α-эфиров глицерина. По убыли вторичных ОН-групп оценено количество глицерина, свя-

Результаты анализа полиоксиэтилентриолов

Образец, №	Средняя степень полимеризации, $\bar{P}_n$	Содержание ОН-групп		$\bar{M}_n$			Содержание глицерина, вес.%				
		общее, вес.%	первичных, % от общего	по ОН-группам	ИТЭК	ГЖХ	всего	в виде			
								свободного (химич. анализ)	свободного (ГЖХ)	α-эфира (химич. анализ)	оксиэтиловый эфир (ГЖХ)
1	0,9	38,9	68	131	125	122	70,2	38,0	41	20	23
2	0,9	39,2	71	130	130	133	70,7	33,6	33	21	19
3	1,0	35,7	70	143	135	137	64,5	30,6	27,4	18	20,6
4	2,0	28,5	83	179	180	170	51,3	13,3	12,7	18	14,9
5	2,4	24,6	88	207	200	179	44,3	10,8	11,1	16	11,5
6	3,1	21,5	84	237	220	233	38,8	4,7	3,3	13	6,2
7	4,6	17,7	85	288	300	265	32,0	2,6	2,0	3,2	4,2
8	5,4	15,9	88	320	340	294	28,6	1,2	0,8	1,9	2,8
9	6,2	14,0	89	364	375	333	25,3	0,6	0,3	0,8	1,0
10	1,2	34,5	80	148	140	149	62,3	24,8	19,0	21	19,9
11	3,3	21,6	85	236	235	218	39,0	3,1	4,0	9,5	7,1
12	5,2	15,8	88	323	325	280	28,5	0,5	1,2	3,3	3,4
13	6,7	13,4	90	380	390	330	24,2	0,14	0,5	1,9	1,5

Примечание. Образцы 1—9 получены при 20°, 10—13 — при 60°; мольное соотношение глицерин/BF_3 в опыте 1 1:0,14; в опыте 2 1:0,035; $\bar{P}_n$ рассчитана по формуле: $\bar{P}_n=(\bar{M}_{n(OH)}-92)/44$.

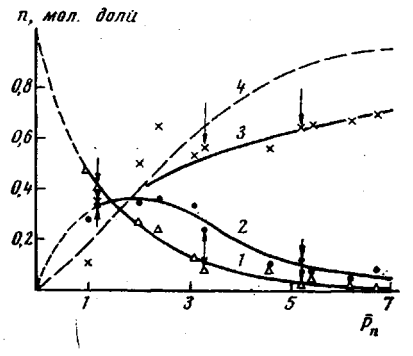


Рис. 1

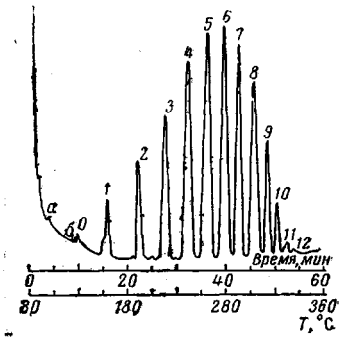


Рис. 2

Рис. 1. Распределение молекул олигомера по типу связи входящего в них глицерина:

1 — глицерин; 2 — α-эфиры глицерина; 3 — все β-эфиры глицерина; 4 — эфиры глицерина, кроме α-эфира (расчет). Точки, отмеченные стрелками, относятся к полимеризации при 60°, остальные — при 20°

Рис. 2. ГЖХ олигомера со средней степенью полимеризации 6,2 (образец 9). Цифры у пиков — число звеньев ОЭ в молекуле триола x; *а* — этиленгликоль; *б* — диэтиленгликоль

Рис. 3. Распределение ОЭ по молекулам триола с x звеньями мономера при $\bar{P}$=1, 2 (*1*), 2, 3 (*2*), 4, 6 (*3*), 5, 7 (*4*)

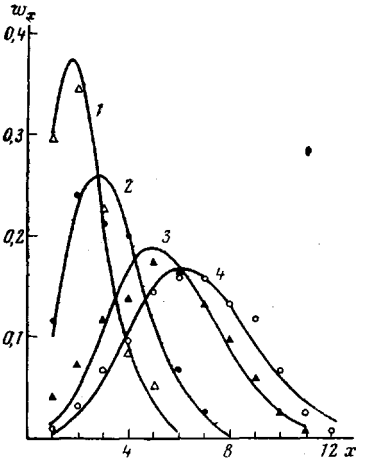


Рис. 3

занного с олигомерной цепочкой β-эфирной связью, т. е. суммы его β-, α, β- и α, β, γ-эфиров. Количество не окисляемого периодатом связанного глицерина соответствует содержанию его β-, α, β-, αγ- и полных эфиров.

Учитывая, что каждая макромолекула содержит один остаток глицерина, легко определить мольную долю соответствующих эфиров глицерина, относя количество глицерина, входящего в данный тип эфира, к его общему количеству (последняя величина рассчитана по содержанию ОН-групп). Полученные зависимости приведены на рис. 1.

Результаты эксперимента показывают, что независимо от степени полимеризации P_n содержание α-эфиров глицерина практически равно содержанию его оксиэтиловых моноэфиров (таблица), т. е.

$$n_{1,\alpha}+n_{x,\alpha}\simeq n_{1,\alpha}+n_{1,\beta}, \qquad (1)$$

где $n_{1,\alpha}+n_{x,\alpha}$ — суммарное содержание α-эфиров глицерина с одним ($n_{1,\alpha}$) и более ($n_{x,\alpha}$) звеньями ОЭ (определено периодатным окислением); $n_{1,\alpha}+$ $+n_{1,\beta}$ — суммарное содержание α- и β-оксиэтиловых эфиров соответственно (определено ГЖХ).

Поскольку глицерин имеет две равноценные и более доступные первичные ОН-группы, можно предположить, что образование β-эфиров менее вероятно, чем α-эфиров, т. е. $n_{1,\alpha}\gg n_{1,\beta}$; это согласуется с данными по расходованию вторичных ОН-групп в зависимости от степени полимеризации (таблица). Отсюда можно сделать вывод, что α-эфиры глицерина представляют собой большей частью продукты присоединения только одной молекулы ОЭ к первичной ОН-группе глицерина.

Дальнейшее присоединение ОЭ быстро переводит α-эфиры в другой тип молекул — α, γ- и α, β-эфиры и далее в полные эфиры, о чем свидетель-

ствуют экстремальный характер кривой *2* на рис. 1 и уменьшение содержания вторичных ОН-групп в ходе полимеризации. Из полученных данных можно заключить, что концентрация катализатора и температура, по-видимому, не влияют на выявленные закономерности.

Очевидно, присоединение ОЭ к глицерину можно описать типичным рядом последовательно-параллельных реакций, состав продуктов которых должен определяться только соотношением констант скоростей этих реакций [4] и не должен зависеть от начальной концентрации глицерина и концентрации ОЭ. Поэтому состав олигомеров описывается кривыми рис. 1 независимо от того, ввели ли заданное количество ОЭ в реактор сразу или дозировали ее постепенно в течение произвольного промежутка времени.

Полученные данные указывают на то, что конечный продукт при достаточно высокой ММ должен состоять в основном из разветвленных молекул, и в этом отношении он аналогичен продуктам анионной полимеризации [5].

Молекулярно-массовое распределение. Все образцы были подвергнуты ГЖХ-анализу в виде триметилсилиловых эфиров. Типичная хроматограмма приведена на рис. 2. Суммарное количество примесей этилен- и диэтиленгликолей в худших случаях не превышало 1 вес.%, поэтому они в расчет не принимались. Результаты по содержанию глицерина и $\overline{M}_n$, определенных методом ГЖХ, указывают на удовлетворительное соответствие этих величин с другими определениями (таблица), причем $\overline{M}_n$=300 является, по-видимому, пределом при количественной обработке хроматограмм в выбранных условиях хроматографирования.

Расчет количества прореагировавшей ОЭ на 1 моль исходного глицерина (средняя степень полимеризации), сделанный на основе результатов ГЖХ, дает величины, составляющие в среднем 90% (±10%) от указанных в таблице. Приведенные данные позволяют судить о степени достоверности результатов хроматографического анализа.

Известно, что полимеризация, протекающия с раскрытием цикла, при определенных условиях может приводить к получению продуктов, ММР которых описывается формулой Пуассона [4, 6]

$$n_x = \frac{\overline{P}^x}{x!} e^{-\overline{P}}, \qquad (2)$$

где n_x — мольная доля молекул с x звеньями мономера; $\overline{P}$ — средняя степень полимеризации.

В этом случае доля ОЭ, израсходованной на образование молекул одинаковой массы, должна описываться уравнением

$$w_x = \frac{\overline{P}^{x-1}}{(x-1)!} e^{-\overline{P}} \qquad (3)$$

Ранее было показано [7], что катализируемое кислотами присоединение ОЭ к изомерным бутиловым спиртам дает продукты, ММР которых соответствует распределению Пуассона. Аналогичный вывод следует из результатов настоящего эксперимента. На рис. 3 точки соответствуют доле ОЭ, вычисленной по данным хроматографирования, а кривые — решению уравнения (3) при таких подобранных значениях параметра $\overline{P}$, которые обеспечивают наибольшее приближение к результатам эксперимента. Хорошее соответствие экспериментальных и расчетных величин указывает на незначительные отклонения между реальным ММР и распределением Пуассона.

Это наблюдение приводит к следующим выводам: 1) каждый акт раскрытия окисного цикла сопровождается присоединением ОЭ к ОН-группе исходного спирта или олигомера; 2) по реакционной способности в отношении ОЭ глицерин мало отличается от продуктов его оксиэтилирования.

Последний вывод соответствует данным, полученным в работе по изучению оксиэтилирования вторичных спиртов при катионном катализе [8].

ОЭ (ГОСТ 7568-73) выдерживали над твердым КОН и перегоняли (содержание влаги <0,05%): глицерин* (ч.д.а.) сушили азеотропной отгонкой воды с толуолом ($H_2O \leqslant 0{,}05\%$); 1,2-дихлорэтан сушили над $CaCl_2$ и ректифицировали на колонке со стеклянной насадкой высотой 110 *см* ($H_2O \leqslant 0{,}02\%$). Катализатор $BF_3O(C_2H_5)_2$ перед использованием перегоняли под вакуумом в токе аргона.

Полимеризацию ОЭ осуществляли в колбе, снабженной мешалкой с затвором, обратным холодильником, термометром и трубкой для ввода ОЭ. Охлаждение холодильника и колбы производили антифризом с регулируемой температурой (от +20 до −20°).

В каждом опыте на 1 моль глицерина загружали 0,0035 моль $BF_3O(C_2H_5)_2$ и 500 *мл* дихлорэтана. Заданное количество ОЭ вводили в реакцию постепенно испарением из калиброванного мерника со скоростью 2±0,5 *моль/час*. При этом колебания температуры в зоне реакции не превышали ±2°.

Катализатор удаляли с помощью анионита до содержания бора <0,005%, отгоняли дихлорэтан и выделенный продукт сушили при 100° и давлении 15—20 *тор* до содержания воды <0,05%.

Содержание ОН-групп в образцах определяли фталированием [9], долю первичных ОН-групп – по реакции с трифенилхлорметаном [10], причем реакцию проводили при 63° в течение 2 час. (50°, как в [10], не обеспечивает 100%-ную конверсию первичных ОН-групп), а поправочную кривую, учитывающую расход трифенилхлорметана на вторичные ОН-группы, получали с использованием смесей диэтиленгликоля с 1-метокси-2-пропанолом. Для выявления и исключения ошибочных результатов параллельно с каждым анализируемым образцом определяли содержание ОН-групп и первичных ОН-групп в глицерине. $\bar{M}_n$ определяли методом ИТЭК при 30° в метилэтилкетоне на приборе, описанном в [11]. Измерения проводили в стационарном режиме с экстраполяцией результатов к бесконечному разбавлению (в интервале от 0,5 до 8 *г*/100 *г* растворителя) [12]. Константы прибора, определенные по метилстеарату, азобензолу и ПЭО с ММ=2000, отличались друг от друга не более чем на 4%.

ММР олигомергомологов определяли методом ГЖХ с программированием температуры по дифференциальной схеме на приборе «Цвет-100». Колонны 0,6/100 *см*, носитель — Chezasorb AW-HMDS, 0,25+0,36 *мм*, пропитанный 5% силикона SE-30. Триметилсилиловые эфиры олигомеров получали по методике [13] в среде ДМФ. При нормировке площадей пиков вводили поправку, пропорциональную весовой доле триметилсилилиловых остатков в данной молекуле.

Для оценки содержания вицинальных ОН-групп использовали методику периодатного окисления [14], дающую наилучшие результаты при следующих условиях: температура окисления 50°, продолжительность 1 час. Предварительное изучение в указанных условиях полноты окисления модельных соединений (глицерина, α-оксиэтилглицерина, диглицеринового эфира диэтиленгликоля**, монометилового эфира полиоксиэтиленгликоля) и их смесей показало, что монометиловый эфир полиоксиэтиленгликоля практически не окисляется, глицерин окисляется количественно, а его α-эфиры – на 72–78% от теории. В связи с этим при анализах олигомеров вводилась поправка, учитывающая неполное окисление α-эфиров глицерина.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию 22 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1968.
2. *С. Г. Энтелис, Г. В. Коровина, А. И. Кузаев*, Высокомолек. соед., *А13*, 1438, 1971.
3. *А. Г. Окунева, С. И. Гущин, В. С. Лебедев*, Высокомолек. соед., *А11*, 1279, 1969.
4. *Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре*, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969.
5. *U. H. Gibson, Q. Quick*, J. Appl. Polymer Sci., *14*, 1059, 1970.
6. *P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc., *62*, 1561, 1940.
7. *G. J. Stockburger, J. D. Brandner*, J. Amer. Oil. Chem. Sci., *40*, 590, 1963.
8. *Э. Ф. Швец, А. П. Зуев, Н. В. Сайко*, Химич. пром-сть, 1976, № 8, 582.
9. ОСТ 6-05-404-74.
10. *P. Fijolka*, Plaste und Kautschuk, *18*, 431, 1971.
11. *Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис*, Высокомолек. соед., *А9*, 2754, 1967.
12. *Р. П. Шульга, В. С. Лебедев*, Сб. Методы анализа исходного сырья для пенополиуретанов, НИИТЭХим, 1976.
13. *G. F. Corbett, W. Hughes, R. G. Morris-Jones*, J. Appl. Polymer Sci. *13*, 1297, 1969.
14. *G. Hoepe, M. D. Treadwell*, Helv. chim. acta, *25*, 353, 1942.

---

* Использование глицерина продиктовано его широким и преимущественным применением при производстве олигоэфиртриолов.

** Получен гидратацией диглицилилового эфира диэтиленгликоля.

STUDY OF THE MOLECULAR CHARACTERISTICS OF THE CATIONIC POLYMERIZATION PRODUCTS OF ETHYLENE OXIDE IN THE PRESENCE OF POLYFUNCTIONAL ALCOHOL

Shul'ga R. P., Lebedev V. S.

Summary

A study was made of the molecular characteristics of oligomers of molecular mass (MM) from 130 to 400, obtained by polymerization of ethylene oxide in 1,2-dichloroethane in the presence of boron trifluoride etherate and glycerol. In this MM range the oligomers contain no side products distorting the number average functionality, except for an insignificant admixture of diols due to the presence of water in reagents. It was found by gas-liquid chromatography that the molecular mass distribution is of the Poisson type. The results of periodate oxidation and the presence of secondary OH groups point to formation of branched molecules (just as in anionic polymerization), whose fraction increases in the course of polymerization.