

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 11

УДК 541.64:547.422

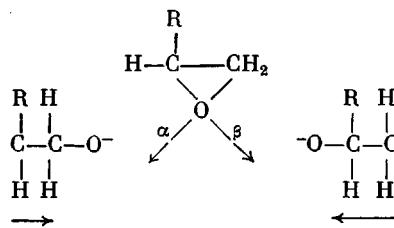
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕОБЫЧНЫХ ЭПОКСИДНЫХ МОНОМЕРОВ — ХЛОРФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Едлинский З. Дж.

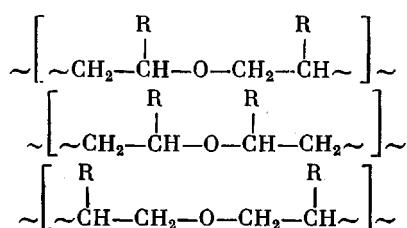
Исследована анионная, катионная и координационная полимеризация фенилглицидилового эфира и его производных, содержащих в бензольном кольце атомы хлора в различных положениях. Главное внимание удалено влиянию структуры мономера, состава инициатора, типа растворителя на скорость полимеризации и микроструктуру получающихся полимеров, оцененную методом ЯМР-¹³C. Среди исследованных инициаторов особый интерес представляют комплексный инициатор на основе хлорида цинка и изопропоксида алюминия, взятых в различных соотношениях, K-Na-сuspензии и различные по составу смеси Al-l-ментоксида с соединениями, являющимися электронно-акцепторами. Последний тип инициаторов обладает стереоселективными свойствами.

Полимеризация оксиранов представляет собой хорошо известный метод получения полиэфиров. Тем не менее в этой области существует еще много нерешенных проблем.

Место раскрытия цикла является весьма важным моментом, определяющим молекулярную структуру продуктов полимеризации несимметричных оксиранов



Если полимеризация происходит в результате раскрытия цикла либо только в α -, либо только в β -положении, то образуются чередующиеся последовательности звеньев голова — хвост. В случае, если полимеризация протекает по обоим механизмам одновременно, следует ожидать образования структур типа голова — голова или хвост — хвост. Структурные нарушения, появляющиеся в цепи в последнем случае, оказывают влияние на свойства полимера.

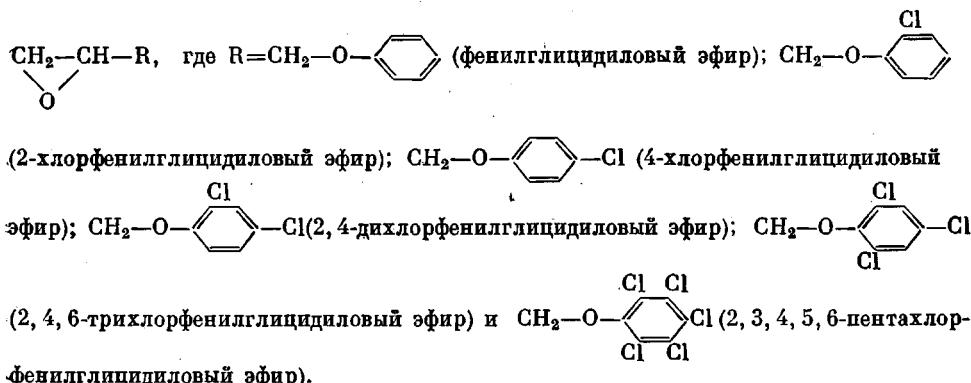


Раскрытие цикла не только приводит к образованию полимерного продукта, но и влияет на тип стереорегулярности полимерной цепи, так как разрыв связи в кольце может происходить как с обращением конфигурации при асимметрическом атоме углерода, так и без него. Вообще говоря, направление разрыва связи в цикле определяется типом используемого катализатора и природой заместителя в оксирановом цикле.

Хорошо известно, что в присутствии анионного инициатора происходит практически только β -раскрытие. Катионные катализаторы способствуют раскрытию обеих связей в оксирановом кольце. При этом обычно имеет место обращение конфигурации при вторичном атоме углерода.

Однако недавно было обнаружено, что для ряда реакций катионной полимеризации существуют исключения из этого правила, и решающую роль в этом случае играет природа заместителя. Так, Цурута показал, что полимеризация R-трет.бутилоксирана с $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в бензоле не сопровождается появлением структурных нерегулярностей в цепи. Это означает, что, как и в присутствии инициаторов основного характера, раскрытие мономерного цикла происходит исключительно по связи O—CH₃, т. е. по β -механизму [1]. Эти результаты стимулировали более детальное исследование полимеризации замещенных оксиранов (с раскрытием цикла), а именно хлорфенилглицидиловых эфиров, в присутствии различных инициаторов. Мы использовали следующие системы: 1) комплексный инициатор $\text{ZnCl}_2 +$ изопропоксид Al; 2) некоторые стереоселективные инициаторы на основе Al-l-ментоксида и ряда электронноакцепторных соединений; 3) анионные — ROH, KOH, алкоголяты кальция, дисперсия K—Na; 4) катионные — SnCl₄, ZnCl₂, BF₃.

В настоящей работе использовали мономеры формулы



Полимеризация в присутствии $ZnCl_2$ и изопропоксида Al

Смешанный катализатор на основе $ZnCl_2$ и изопропоксида Al использовали ранее Прайс [3] и другие авторы [2, 4] для полимеризации окиси пропилена. На этой же катализитической системе полимеризуются алкил- и фенилглицидиловые эфиры [5–7, 18].

Мы показали, что полимеризация фенилглицидиловых эфиров происходит также и в присутствии катионных катализаторов, таких как $ZnCl_2$ или $SnCl_4$ [8]. Было обнаружено, что скорость полимеризации велика, а образующиеся полимерные продукты характеризуются небольшими молекулярными массами. Высокомолекулярные продукты удается получить только в присутствии определенного количества изопропоксида алюминия.

Цель настоящего исследования заключалась в изучении влияния соотношения Zn : Al в инициирующей системе на ход полимеризации и структуру образующегося полимера. В качестве контрольной системы использовали окись пропилена и такие типичные ионные инициаторы, как NaOH, KOH, ZnCl₂, SnCl₄ и BF₃. Полимеризацию вели в диоксане или в *o*-дихлорбензоле при 100°, концентрация мономера составляла 4,25 моль/л. Для исследования микроструктуры применяли метод ЯМР ¹³C, который дает количественную информацию и позволяет оценить количество регулярных (голова — хвост) и нерегулярных (голова — голова) последовательностей звеньев в полимерной цепи [2]. Кроме того, с помощью спектроскопии ЯМР ¹³C можно определить стереорегулярность полимеров.

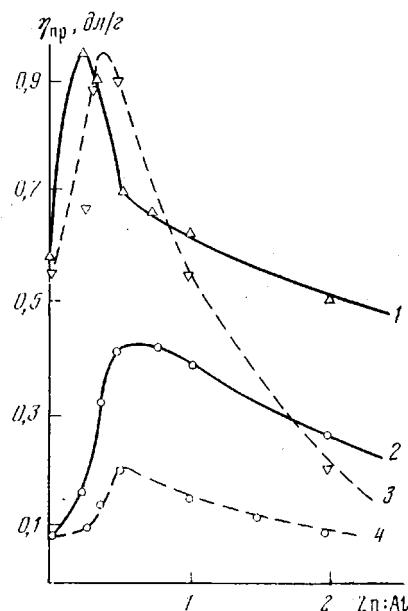


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости 0,5%-ного раствора полимера на основе *n*-хлорфенилглицидилового эфира от состава инициатора (мольное отношение Zn : Al)

Количество $\text{Al}(\text{O-изо-Pr})_3 \cdot 1,8 \cdot 10^{-2}$ (1, 2) и $9,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (3, 4); 1, 3 — фракция 1; 2, 4 — фракция 2

При полимеризации *n*-хлорфенилглицидиловых эфиров и некоторых других гомологов на ZnCl_2 и изопропоксида Al кинетика процесса, молекулярная масса и структура образующихся продуктов зависят от состава инициатора, т. е. от соотношения компонентов в смеси. В табл. 1 приведены четыре основные фракции, которые могут быть выделены при фракционировании продукта реакции, полученного при больших степенях конверсии.

Относительные количества индивидуальных фракций, их молекулярные массы, а также форма спектров ЯМР ^1H и ^{13}C зависят от соотношения Zn : Al в инициирующей системе (рис. 1 и 2). Представленные результаты позволяют выделить три области стехиометрических соотношений Zn : Al, при использовании которых ход реакции и структура получающихся полимеров оказываются различными.

$\text{Zn:Al} < 0,5$. В том случае, когда соотношение Zn и Al отличается от эквимольного ($\text{Zn : Al} < 0,5$), продуктами реакции являются нерегулярный аморфный полимер и олигомеры небольшой молекулярной массы. Спектры ЯМР ^{13}C , соответствующие твердому аморфному полимеру, идентичны спектрам полимеров, полученным катионной полимеризацией на SnCl_4 , ZnCl_2 , либо на чистом изопропоксиде Al . Количество изотактического полимера достигает всего нескольких процентов.

Принято считать, что расщепление сигналов метиновых групп указывает на присутствие в полимерных молекулах нерегулярных последовательностей звеньев типа голова — голова. Такое присоединение осуществляется

Таблица 1

Фракции, выделенные при полимеризации *n*-хлорфенилглицидилового эфира из реакционной смеси

Фракция	Растворимость		M_w	Кристалличность *	Микротактичность, %		Т. пл. (т. размягч.), °C
	в метаноле	в ацетоне			<i>i</i>	<i>s</i>	
1	н.р	н.р (20°)	25000	+	70—100	30—0	150—160
2A	»	н.р (-30°)	8000—12000	-	50	50	(95—100)
2B **	»	р (-30°)	5000	-			(45—55)
3	р	Олигомеры	Масло	-	-	-	-

* Полимер кристаллический (+), аморфный (-).

** Микроструктура зависит от состава катализатора.

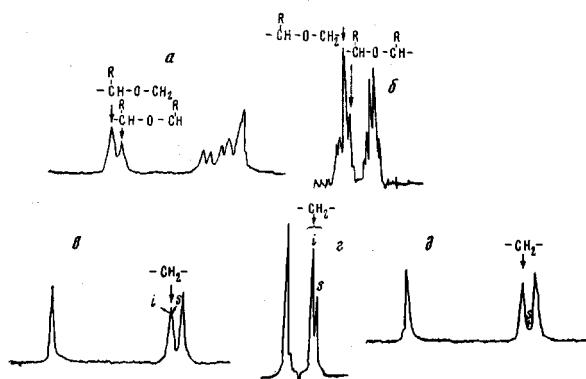


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C полимеров, полученных на различных инициаторах

a — аморфный полифенилглицидиловый эфир (SnCl_2 , ZnCl_2 , $\text{Al}(\text{O}-\text{iо-Pr})_3$); $\text{Zn : Al} < 0.5$); *б* — аморфный полипропиленоксид (инициаторы те же, что и для *a*); *в* — аморфный полифенилглицидиловый эфир (BuOK , KOH , $\text{Zn : Al} > 0.5$); *г* — аморфный полипропиленоксид (инициаторы те же, что и для *в*); *д* — кристаллический изотактический полифенилглицидиловый эфир ($\text{Zn : Al} = 1$)

ляется в результате необычного процесса раскрытия цикла, происходящего при вторичном атоме углерода; реакция сопровождается обращением конфигурации при этом атоме углерода. Сравнение спектров ЯМР ^{13}C аморфных образцов со спектрами полипропиленоксида, синтезированного в тех же условиях и в присутствии инициатора того же состава, подтверждает высказанное ранее предположение. Последний полимер был подробно изучен и охарактеризован многими исследователями, в частности Тани и Огуни [9]. Интересно отметить, что образование структурных дефектов в результате нерегулярного присоединения звеньев наблюдал также Прайс [10, 11] при полимеризации пропиленоксида, катализируемой диэтилцинком.

$0.5 < \text{Zn:Al} \leq 1$. Если компоненты инициатора использовать в эквимольном соотношении (или близком к нему), то спектры аморфных образцов совпадают со спектрами полимеров, полученных полимеризацией в присутствии таких сильных анионных катализаторов, как KOH или алкоголяты, и не обнаруживают никаких эффектов аномального присоединения. Расщепленный дублет метиленовых групп указывает на изо-(*i*) и синдиотактические (*s*) диады, присутствующие в полимере в одинаковых количествах. Поэтому указанный полимер можно также рассматривать как атактический. Количество кристаллической фракции здесь, однако, выше. Эта фракция не содержит аномальных последовательностей, а количество синдиотактических триад невелико (20–30%). Заслуживает внимания тот факт, что выход этой фракции тем больше, чем ближе к эквимольному соотношению компонентов инициатора.

$\text{Zn:Al} > 1$. С увеличением содержания ZnCl_2 в инициирующей системе количество высокомолекулярного полимера с регулярным строением цепи падает и образуются преимущественно олигомерные продукты.

Фракционирование полимеров, полученных при различных степенях конверсии, показало, что на начальной стадии реакции образуется практически только маслообразный, олигомерный продукт, содержащий атомы Cl на концах цепи. Далее в ходе реакции количество олигомерной фракции не изменяется, а через определенное время образуется твердый полимер (рис. 3), характеризующийся значительной степенью кристалличности.

В соответствии с экспериментальными данными механизм этой реакции можно объяснить, исходя из предположения о двухстадийном процессе, на первой стадии которого имеет место реакция образования олигомерного продукта, катализируемая ZnCl_2 . На следующей стадии уже комплексный катализатор на основе ZnCl_2 и изопропоксида Al инициирует полимеризацию с образованием высокомолекулярного полимера. Этот катализатор

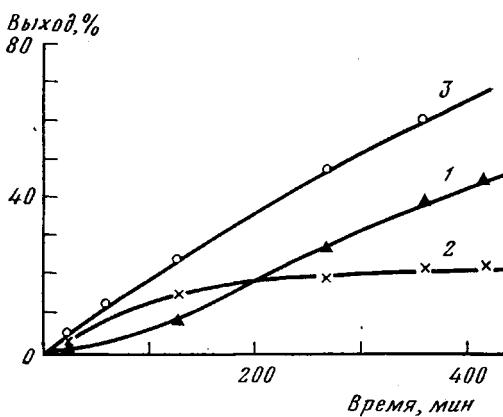
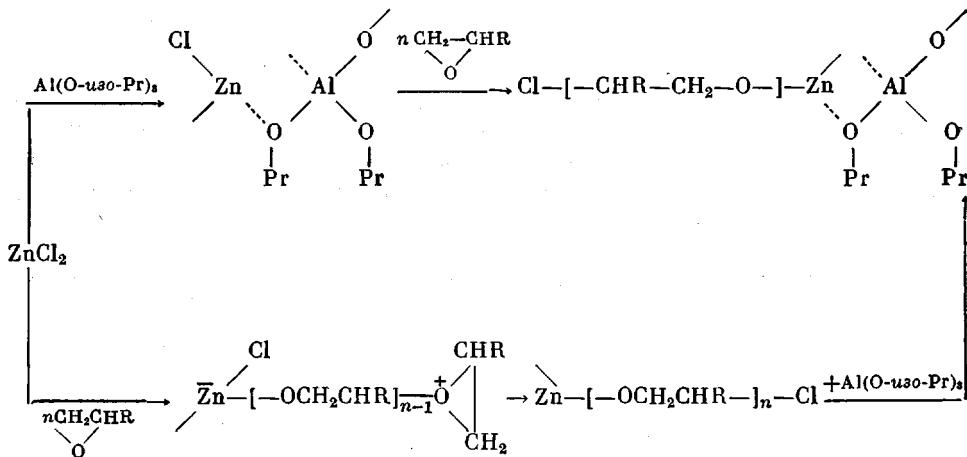


Рис. 3. Изменение во времени выхода твердого полимера (1), олигомера (2) и их общего выхода (3) при полимеризации *n*-хлорфенилглицидилового эфира на комплексном катализаторе $ZnCl_2-Al(O\text{-изо-}Pr)_3$

контролирует координирование молекул мономера и образование регулярного полимера.

На основе аналитических данных и результатов спектроскопических измерений можно предложить следующую схему реакции полимеризации в присутствии $ZnCl_2$ и изопропоксида Al (в эквимольном соотношении):



где $n = 2-3$.

Взаимодействие $ZnCl_2$ с изопропоксидом Al и образование комплексного соединения было подтверждено спектрами протонного резонанса. Было обнаружено, что после добавления $ZnCl_2$ к раствору изопропоксида Al происходит расщепление метильных протонов в изопропильных группах.

Стереоэлективная полимеризация

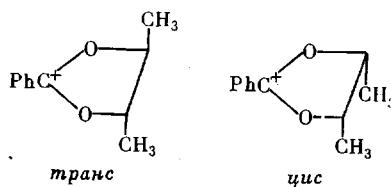
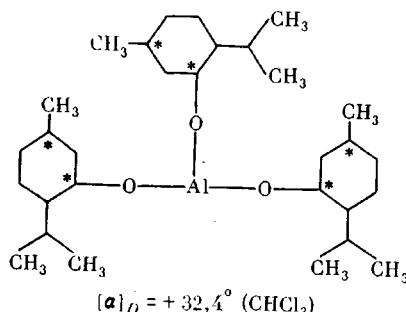
Описанная выше инициирующая система на основе Al-изопропоксида и $ZnCl_2$ оказалась стереоселективной в реакциях полимеризации монозамещенных оксиранов. В результате этой реакции образуется стереорегулярный полимер, не обладающий, однако, оптической активностью. Представляло интерес найти подобную систему со стереоэлективными свойствами.

Наиболее подходящими стереоэлективными инициаторами для оксиранов и эписульфидов являются продукты реакции диэтилцинка с асимметрическими спиртами, например с R-3,3-диметил-1,2-бутан-диолом [12-14].

Мы изучали полимеризацию фенилглицидилового эфира на инициирующей системе, содержащей Al-*l*-ментоксид и его смеси с различными

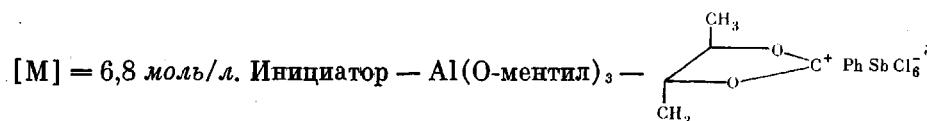
электронноакцепторными соединениями, например с $ZnCl_2$, трифенилметилкарбениевыми солями, в которых анионами служили $SbCl_6^-$ или BF_4^- и с солями 1,3-диоксаления-2 со $SbCl_6^-$ в качестве аниона. Последние обладают наиболее выраженной оптической активностью.

В табл. 2 приведены составы некоторых используемых инициаторов, а ниже изображена наиболее активная инициирующая система на основе $Al-l$ -ментоксида и соли *цис*- или *транс*-диоксаления-2



Катион 1,3-диоксаления

Такие соли и соответствующие им катионы были описаны в работе [15]; они являются активными инициаторами катионной полимеризации [16]. Эти катионы инициируют полимеризацию фенилглицидиловых эфиров, однако спектры ЯМР указывают на нерегулярную структуру соответствующих полимеров, что обусловлено наличием как последовательностей типа голова — хвост, так и голова — голова. Это означает, что при полимеризации происходит как α -, так и β -раскрытие цикла. Интересно отметить, что системы на основе указанных солей и $Al-l$ -ментоксида являются, однако, высокостереоэлективными инициаторами. Изменение значений удельного вращения рацемической смеси мономера в ходе полимеризации на стереоэлективном инициаторе приведены ниже ($[\alpha]_D^{20}$ полимера равна $-9,56^\circ$;

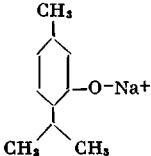
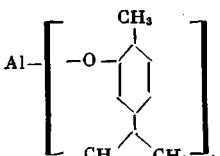
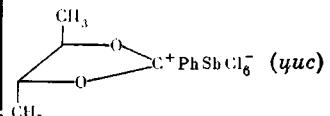
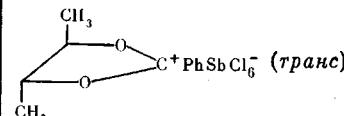
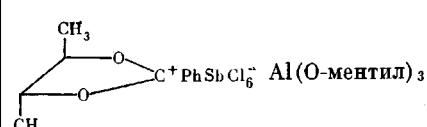
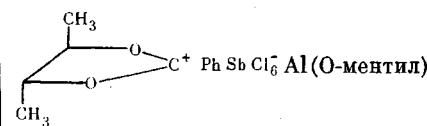


(1,06 мол. %); растворитель — хлороформ; 20° .

$[\alpha]_D^{20}$ мономера, град	0	-0,08	-0,47	-0,7	-1,2	-1,56
Выход мономера, %	0	5,0	13,7	21,0	35,0	45,0

Знак оптического вращения оставшегося мономера указывает на то, что в полимерную цепь включается преимущественно правовращающий мономер. В случае полимеризации α -метил- α - n -пропил- β -пропиолактона и α -фенил- α -этил- β -пропиолактона [17] оптическое вращение полимера (левовращающего) противоположно по знаку вращению исходного мономера. Полимеризация очень чувствительна к конфигурации электрофильтральной компоненты в инициирующей системе. Инициатор, содержащий *цис*-изомер соли 2-фенил-4,5-диметил-1,3-диоксаления-2, более активен, чем инициатор

Таблица 2
Инициирующие системы

Тип инициатора	Формула	$[\alpha]_D^{20}$ (CHCl ₃)	Мольное соотношение [катализатор] : [моно- мер] *
Анионный	 	1,09°	0,46
		—	0,46
Катионный		0	0,46
		0	0,46
Координационный **	$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^- - \text{Al(O-ментил)}_3$ $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^- - \text{Al(O-ментил)}_3$ $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^- - \text{Al(O-ментил)}_3$	+0,489° -0,74° -0,457°	0,65 0,438 0,438
		-1,924°	0,37
		-9,41°	0,33
	$\text{ZnCl}_2 - \text{Al} - \text{Al(O-ментил)}_3$	-0,361°	1,17

* В исходной смеси.

** Мольное соотношение компонентов инициатора Al(O-ментил)_3 : электронноакцепторное соединение = 10 : 1.

на основе *транс*-изомера. Это связано, по-видимому, с различными конфигурациями результирующего комплекса с Al-*l*-ментоксидом. Таким образом, полученные результаты демонстрируют возможность использования подобных реакций для выделения одного из мономерных оптически активных антипидов из их рацемической смеси.

Абсолютная конфигурация оптически активного фенилглицидилового эфира пока не установлена. Однако на основании предыдущих исследований [18] можно заключить, что с большей вероятностью в реакцию полимеризации вступает тот энантиomer, конфигурация которого совпадает с конфигурацией хирального лиганда в инициирующей системе.

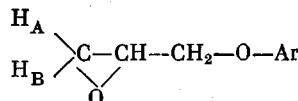
Полимеризация на анионных катализитических системах

Третья, очень интересная инициирующая система, которую раньше успешно использовали в анионной полимеризации виниловых мономеров, была приготовлена в виде суспензии щелочных металлов, таких как калий и (или) натрий, в тетрагидрофуране, глиме и в других подобных растворителях [19–23].

Мы использовали эти системы при полимеризации некоторых оксиранов, в основном пропиленоксида, 2-хлорфенилглицидилового и 4-хлорфенилглицидилового эфиров. Полимеризацию вели в запаянных ампулах

Таблица 3

Химические сдвиги протонов в изомерных тризамещенных хлорфенилглицидиловых эфирах (ХФГЭ)



Эфир	Химические сдвиги			pK_a
	H_A	H_B	H_C	
2,4,5-ХФГЭ	7,31	7,18	6,75	6,72
2,4,6-ХФГЭ	74,5	7,24	6,74	6,45

в среде ТГФ или тетраглима в присутствии натрий-калиевого сплава (25–75%) с добавками 18-краун-6-эфира при температуре 25°. Реакцию прекращали, добавляя разбавленный раствор соляной кислоты, а осажденный полимер исследовали.

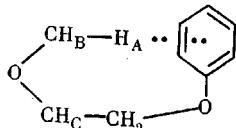
Оказалось, что в указанной системе процесс полимеризации сильно зависит от растворителя. Несмотря на то что уже была обнаружена способность оксиранов к полимеризации на инициаторе Шварца [24], в нашем случае впервые использовалась инициирующая система на основе К–На-сплава для полимеризации оксиранов. Именно поэтому представляется очень важным тщательное исследование этой системы.

При полимеризации хлорфенилглицидиловых эфиров, инициируемой KOH, также наблюдалось сильное влияние растворителя, а именно скорость полимеризации 2-хлорфенилглицидилового эфира в диметилсульфоксиде оказалась значительно выше, чем в таких неполярных растворителях, как диоксан или анизол.

Было обнаружено, что скорость полимеризации зависит и от типа используемого мономера. Так, симметричный 2,4,6-трихлорфенилглицидиловый эфир полимеризуется с трудом даже в полярных растворителях, в то время как асимметричный 2,4,5-трихлорфенилглицидиловый эфир полимеризуется значительно легче.

Метод ЯМР позволил разобраться в этом явлении. Оказалось, что метиленовые протоны H_A и H_B характеризуются различными химическими

сдвигами (табл. 3). Разница в химических сдвигах протонов H_A и H_B в симметричном 2,4,6-трихлорфенилглицидиловом эфире при 28° почти в два раза превышает эту же разность для асимметричного 2,4,5-трихлорфенилглицидилового эфира. Этот результат является прямым доказательством различной реакционной способности указанных соединений (кислотности обоих фенолов очень близки: pK_a первого равна 6,44, а второго — 6,72). Кроме того, метод ЯМР четко показал, что возможность образования водородных связей между молекулами мономера является еще одним важным фактором, который следует принимать во внимание при ионной полимеризации хлорфенилглицидиловых эфиров



Институт химии полимеров
Польской Академии наук

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Sato, T. Hirano, T. Tsuruta 26th International Congress of IUPAC, Tokyo, 1977, Preprint 9, Et-03.
2. Z. Jedlinski, A. Dworak, M. Bero, Makromolek. Chem. (in press).
3. M. Organ, C. C. Price, J. Polymer Sci., 34, 153, 1959.
4. M. Okada, M. Hayashi, M. Yamashita, I. Ishii, Kagyo Kagaku Zasshi, 66, 1489, 1963.
5. M. Ф. Сорокин, З. А. Кохнова, Высокомолек. соед., 6, 101, 1964.
6. A. Hoshay, C. C. Price, J. Polymer Sci., 34, 165, 1959.
7. M. Ф. Сорокин, Л. С. Михайлова, Высокомолек. соед., 6, 677, 1964.
8. A. Stolarzewicz, Z. Jedlinski, Polimery, 18, 517, 1973.
9. N. Oguri, K. Lee, H. Tani, Macromolecules, 5, 819, 1972.
10. C. C. Price, R. Spector, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2069, 1965.
11. C. C. Price, A. L. Tumolo, J. Polymer Sci., 5, A-1, 407, 1967.
12. P. Sigwalt, Pure Appl. Chem., 48, 257, 1976.
13. N. Sepulchre, W. Spaeky, F. Sigwalt, Israel J. Chem., 15, 33, 1976/77.
14. A. Deffieux, M. Sepulchre, N. Spassky, P. Sigwalt, Makromolek. Chem., 175, 339, 1974.
15. Z. Jedlinski, J. Lukaszczuk, J. Dudek, M. Gibas, Macromolecules, 9, 622, 1976.
16. M. Gibas, Z. Jedlinski, Polish J. Chem., 52, 435, 1978.
17. R. P. Prud'homme, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 2455, 1974.
18. N. Spasaky, et al., Macromolecules (in press); Europ. Polymer J., 13, 467, 1977.
19. F. S. Dainton, D. M. Wiles, A. N. Wright, J. Polymer Sci., 45, 111, 1960.
20. F. S. Dainton, D. M. Wiles, A. N. Wright, J. Chem. Soc., 1960, 4283.
21. I. K. Panayotov, Ch. B. Tsvetanov, I. V. Bertinova, R. S. Velichkova, Makromolek. Chem., 134, 313, 1970.
22. S. Boiteau, B. Kaempf, S. Raynal, J. Lacoste, F. Schue, Polymer Letter, 12, 203, 1974.
23. S. Alev, F. Schue, B. Kaempf, Polymer Letters, 13, 397, 1975.
24. Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, ed by M. Szwarc, N. Y., 1974.

POLYMERIZATION OF SOME UNCOMMON EPOXIDE MONOMERS — CHLOROPHENYLGLYCIDYL ETHERS

Jedlinski Z. J.

Summary

The polymerization of phenylglycidyl ether and its derivatives having chlorine atoms in various position at the benzene ring by anionic cationic and also coordinative initiator systems has been investigated. Particular attention has been paid to the influence of monomer structure, composition of the initiator, and the type of solvent used on the rate of polymerization and microstructure of resultant polymers, as studied by ^{13}C NMR. Among other examined initiators three deserved a special interest: (I) the complex initiator having various ratios of zinc chloride and aluminium isopropoxide, (II) K—Na suspensions, and (III) various compositions of Al-I-methoxide and different electron accepting compounds, the latter having stereoselective properties.