

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1981

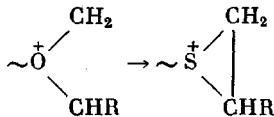
УДК 541.64:547(254.7+422)

## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКСИРАНОВ С ТИИРАНАМИ ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛЦИНКА

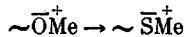
*Кузнецов Ю. П., Глумова Т. Д., Полоцкая Г. А.,  
Белоновская Г. П.*

Изучена сополимеризация  $\alpha$ -окисей с пропиленсульфидом под влиянием катализитических систем  $Zn(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$  и комплексов диэтилцинка с гексаметилфосфортиамидом или диметилсульфоксидом. Показано, что под влиянием этих систем формируется цепь сополимера со статистическим распределением звеньев, причем относительная реакционная способность тииранов в этом процессе намного превышает таковую для оксиранов. Определены некоторые закономерности процесса сополимеризации.

Рост полимерной цепи в процессах катионной и анионной полимеризации кислород- и серосодержащих гетероциклических мономеров осуществляется на однотипных реакционных центрах, однако при совместной полимеризации этих мономеров необратимое превращение оксониевого иона в сульфониевый



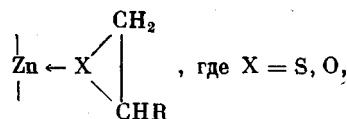
или алкооксианиона в тиолятный анион



на начальных стадиях превращения исключает возможность синтеза их статистических сополимеров.

Решение этой задачи облегчается при осуществлении сополимеризации под влиянием катализитических систем координационно-ионного типа, поскольку росту полимерной цепи в этом случае предшествует координация мономеров на атоме металла реакционного центра.

Ранее методом ПМР было показано, что пропиленсульфид и окись пропилена образуют с диэтилцинком сильно диссоциирующие комплексы с величинами констант комплексообразования одного порядка [1]. На основании этих данных предполагали, что при совместной полимеризации  $\alpha$ -окисей с  $\alpha$ -тиоокисями под влиянием катализитических систем на основе диэтилцинка могут образовываться катализитические комплексы типа



что создаст благоприятные условия для формирования цепи сополимера со статистическим распределением звеньев.

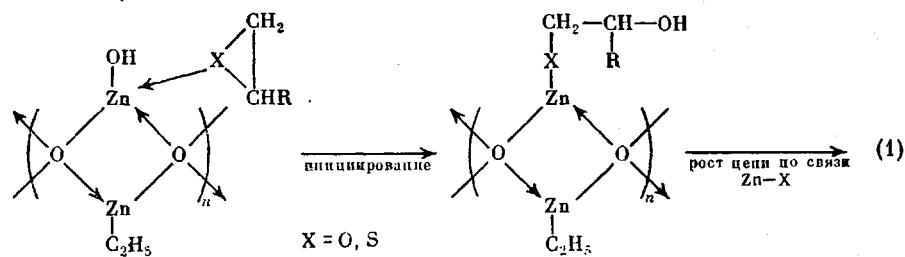
Известно, что системы диэтилцинк :  $\text{H}_2\text{O}$  и диэтилцинк + сильный электронодонор используют для возбуждения гомополимеризации оксиранов и тиiranов и их сополимеризации с некоторыми мономерами иной химической природы. Под влиянием системы диэтилцинк :  $\text{H}_2\text{O}$  осуществляется гомополимеризация  $\alpha$ -окисей [2] и  $\alpha$ -тиоокисей [3, 4] и сополимеризация  $\alpha$ -окисей с  $\text{CO}_2$  [5]. Полимеризация  $\alpha$ -окисей инициируется также системой диэтилцинк – ДМСО [6], а под влиянием комплекса диэтилцинк – гексаметилфосфортиамид (ГМФТА) осуществляется сополимеризация  $\alpha$ -окисей и  $\alpha$ -тиоокисей с  $\text{CS}_2$  [7].

В настоящей работе мы изучили некоторые закономерности сополимеризации окиси пропилена с пропиленсульфидом под влиянием катализических систем диэтилцинк –  $\text{H}_2\text{O}$  и диэтилцинк – ГМФТА (или ДМСО).

**Каталитическая система  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{H}_2\text{O}$ .** Известно, что диэтилцинк не инициирует полимеризацию гетероциклических мономеров [8]. Процессы, протекающие при гидролизе диэтилцинка, достаточно хорошо изучены [9]. Продукты гидролиза содержат мостиковые группировки  $(-\text{ZnO}-)_n$  и связи  $\text{Zn}-\text{C}$ ,  $\text{Zn}-\text{OH}$  и  $\text{Zn}-\text{OR}$ , с соотношением между которыми связана кислотность системы и ее каталитическая активность. Глубина гидролиза определяет механизм действия каталитической системы. Принято считать, что при мольном соотношении компонентов система диэтилцинк :  $\text{H}_2\text{O}=1:1$  осуществляет полимеризацию гетероциклических мономеров по координационно-анионному механизму, а при мольном соотношении  $1:0,5$  по координационно-катионному механизму [2].

При взаимодействии продуктов гидролиза диэтилцинка с тиiranами на стадии инициирования образуются связи  $\text{Zn}-\text{S}$ , по которым осуществляется рост полимерной цепи [3, 4].

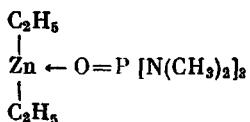
Стадия инициирования при полимеризации смеси тиiranов с оксиранами под влиянием системы диэтилцинк –  $\text{H}_2\text{O}$  может быть представлена следующей схемой:



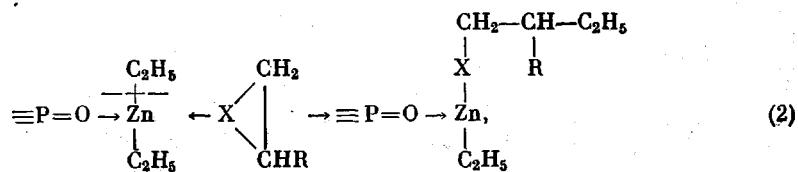
**Каталитическая система  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{ГМФТА}$ .** Как указывалось выше, каталитическая система диэтилцинк – ГМФТА использована для сополимеризации окиси пропилена (и пропиленсульфида) с  $\text{CS}_2$  [7]. Авторы работы [7] показали, что наибольшей активностью в процессе сополимеризации обладает система с эквимольным соотношением компонентов, изучили некоторые закономерности процесса, строение полимера, однако не привели в статье каких-либо данных о составе каталитического комплекса и о механизме инициирования и роста цепи сополимера.

Методом ПМР мы изучили взаимодействие диэтилцинка с ГМФТА и показали, что эта система представляет собой комплекс состава  $1:1$  с константой комплексообразования  $k_{\text{K}} = (7 \pm 3) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ .

Известно, что ГМФТА может координироваться с металлоорганическими соединениями только по атому кислорода [10], и комплекс диэтилцинка с ГМФТА можно представить следующим образом:

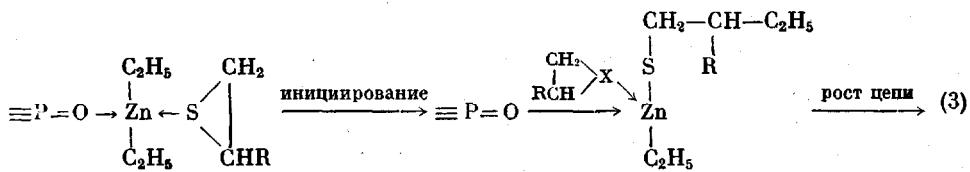


Связи Zn—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в комплексе поляризованы, что обеспечивает возможность внедрения гетероциклических мономеров по ним с образованием реакционных центров, осуществляющих процесс полимеризации

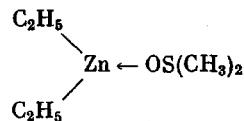


где X=O, S.

Мы показали, что комплекс диэтилцинк — ГМФТА эффективен для возбуждения полимеризации  $\alpha$ -тиоокисей и их сополимеризации с  $\alpha$ -окисями, однако инертен по отношению к  $\alpha$ -окисям. Гомополимеризация оксиранов под влиянием этой системы инициируется в присутствии небольших добавок тиiranана ( $\geq 0,5$  мол. % к окиси пропилена). Этот факт позволяет сделать однозначный вывод о том, что при совместной полимеризации оксиранов с тиiranанами под влиянием комплекса диэтилцинк — ГМФТА первичным актом является раскрытие  $\alpha$ -тиоокисного цикла с образованием Zn-органического соединения меркаптидного типа. Известно, что такие соединения инициируют гомогенную полимеризацию  $\alpha$ -окисей [11]. Отсюда стадия инициирования сополимеризации окиси пропилена с пропиленсульфидом под влиянием комплекса диэтилцинк — ГМФТА может быть представлена следующей схемой:



**Каталитическая система Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> — ДМСО.** Прямых данных о наличии комплекса между диэтилцинком и ДМСО нет, однако в цитированной выше работе [6] методом ИК-спектроскопии доказано отсутствие химического взаимодействия между компонентами системы. Эти данные позволяют рассматривать эту систему как комплекс типа



с поляризованными связями Zn—C, по которым инициируется полимеризация трехчленных гетероциклов, подобно схеме (3). Мы показали, что в отличие от комплекса диэтилцинк — ГМФТА система диэтилцинк — ДМСО инициирует полимеризацию как тиiranов, так и оксиранов и на стадии инициирования могут образовываться как Zn—O-, так и Zn—S-связи.

При совместной полимеризации  $\alpha$ -окисей с  $\alpha$ -тиоокисями под влиянием систем диэтилцинк — H<sub>2</sub>O и диэтилцинк — ГМФТА (или ДМСО) по-

лучены сополимеры со статистическим распределением звеньев в цепи.

Статистический характер распределения звеньев доказан на образцах сополимера окиси этилена (ОЭ) с пропиленсульфидом, выделенных и очищенных по описанной ниже методике. На рис. 1 приведены рентгенограммы гомополимера окиси этилена (рис. 1, а) и его сополимера, содержащего ~8% звеньев пропиленсульфида (рис. 1, б). Существенное понижение степени кристалличности полиоксиэтилена при введении в

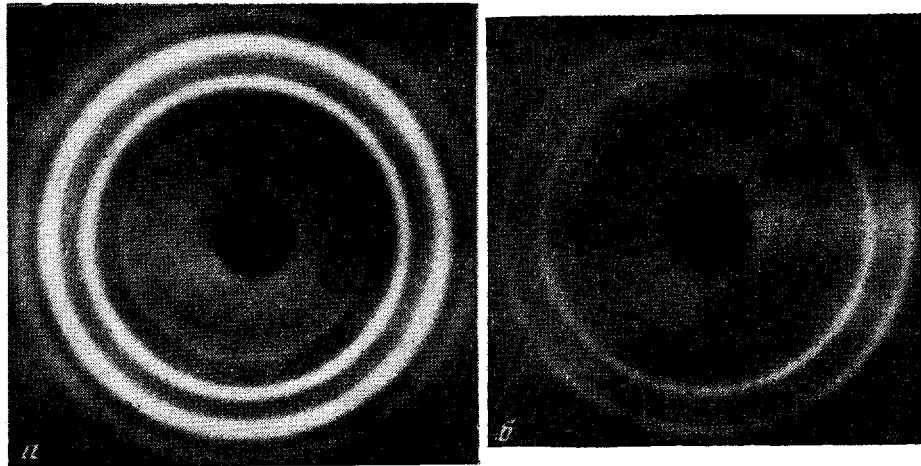
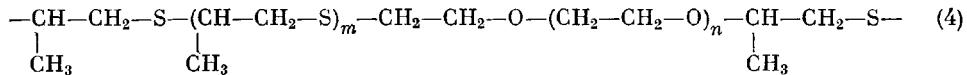


Рис. 1. Рентгенограммы гомополимера окиси этилена (а) и сополимера окиси этилена с 8% пропиленсульфида (б)

цепь незначительного количества «чужих» звеньев может быть только при статистическом распределении этих звеньев в полимерной цепи.

Статистический характер распределения звеньев в сополимере доказан также методом протонного магнитного резонанса. Известно, что каталитическая система диэтилцинк —  $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 1) обеспечивает высокоселективное раскрытие цикла пропиленсульфида [4] и строение сополимера пропиленсульфида с окисью этилена, полученного под влиянием этой системы, можно представить следующим образом:



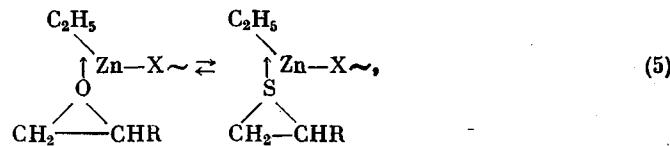
На рис. 2 представлен спектр ПМР сополимера окиси этилена с пропиленсульфидом (мольное соотношение 20 : 80), в котором имеются сигналы протонов метильных (1,2 м.д.), метиленовых и метиновых групп при атомах серы (2,7 м.д.) и кислорода (3,4 м.д.). Наличие предплечья у сигнала 3,4 м.д. качественно свидетельствует о статистическом распределении звеньев в сополимере, так как в блок-сополимере этот сигнал должен быть очень узок. Количественный анализ спектра, представленного на рис. 2, с оценкой доли граничных звеньев в последовательностях  $m$  и  $n$  (схема 4), приведен нами в работе [12].

Состав сополимеров окиси пропилена и пропиленсульфида, полученных в присутствии инициаторов на основе диэтилцинка, существенно зависит от соотношения компонентов каталитических систем.

Как следует из данных таблицы, относительная реакционная способность тиiranов значительно выше, чем оксиранов. При инициировании сополимеризации комплексами диэтилцинк — ГМФТА (ДМСО) или сис-

темой диэтилцинк —  $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 0,5) сополимеры содержат относительно много  $\alpha$ -окиси (опыты 3, 4, 6), в то время как при повышении степени гидролиза диэтилцинка (диэтилцинк —  $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 1)) в цепь входит лишь незначительная доля окиси пропилена (опыты 1, 2).

Относительная реакционная способность мономеров в изучаемой системе определяется равновесием между комплексами



где  $X = \text{S}, \text{O}$ .

По всей вероятности, увеличение реакционной способности  $\alpha$ -окисей при использовании катализитических систем диэтилцинк —  $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 0,5) или диэтилцинк + электронодонор связано с уменьшением степени сдвига равновесия (5) вправо для комплексов с относительно высоким значением отношения группировок  $\text{Zn}-\text{C}/\text{Zn}-\text{X}$ .

Для установления некоторых закономерностей процесса сополимеризации тиiranов с оксиранами мы использовали систему диэтилцинк :  $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 0,5) и комплекс диэтилцинк : ГМФТА (1 : 1).

На рис. 3 приведена зависимость состава сополимера пропиленсульфида с окисью пропилена от соотношения мономеров в исходной смеси при проведении процесса под влиянием катализитических систем на основе диэтилцинка. На основании этих данных с учетом допущений, рассмотренных в работах [14, 15] для систем, содержащих комплексообразующие агенты или образующих комплексы мономеров с реакционными центрами, мы оценили относительную реакционную способность пропиленсульфида и окиси пропилена в процессе сополимеризации. Рассчитанные по дифференциальному уравнению Майо — Льюиса для системы диэтилцинк :  $\text{H}_2\text{O}$

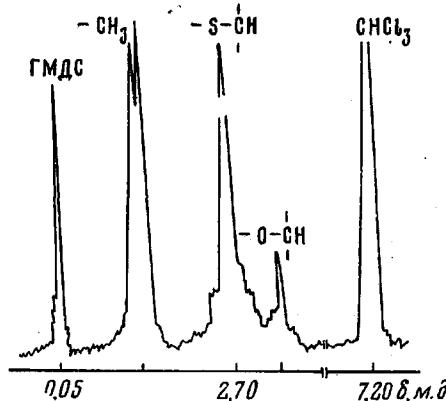


Рис. 2. ПМР-спектр сополимера пропиленсульфида с окисью этилена

**Состав сополимеров, полученных в присутствии различных катализитических систем**  
 $([\text{ОП}]_0/[\text{ПСД}]_0 = 70/30 \text{ (мол. \%)}), [\text{ДЭЦ}]_0 = 0,1 \text{ мол. \%}$  к сумме мономеров,  
 конверсия  $30 \pm 2\%$ , 333К)

Опыт, №	Катализитическая система (мольное соотношение)	Состав сополимера * ОП : ПСД (мол. %)
1	ДЭЦ : $\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1)	3,7 : 96,3
2	ДЭЦ : $\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) **	5,5 : 94,5
3	ДЭЦ : $\text{H}_2\text{O}$ (1 : 0,5)	27 : 73
4	ДЭЦ : ГМФТА (1 : 1)	25,6 : 74,4
5	ДЭЦ : ГМФТА (1 : 10) ***	8,5 : 91,5
6	ДЭЦ : ДМСО (1 : 1)	21,7 : 78,3

\* Состав сополимера рассчитан по данным анализа на S.

\*\* Приготовлен гидролизом ДЭЦ в бензole с отгонкой летучих [13].

\*\*\* Очень медленный процесс.

Примечание. ОП — окись пропилена, ПСД — пропиленсульфид, ДЭЦ — диэтилцинк.

значения  $r_1=16,7\pm 1$  и  $r_2=0,16\pm 0,04$ ; для системы диэтилцинк : ГМФТА  $r_1=4,5\pm 0,5$  и  $r_2=0$ .

Характерной чертой процесса сополимеризации окиси пропилена и пропиленсульфида под влиянием каталитических систем на основе диэтилцинка является наличие индукционного периода, продолжительность которого определяется исходным соотношением сомономеров (рис. 4) и температурой. Как следует из кривых 1 и 2 рис. 4, индукционный период

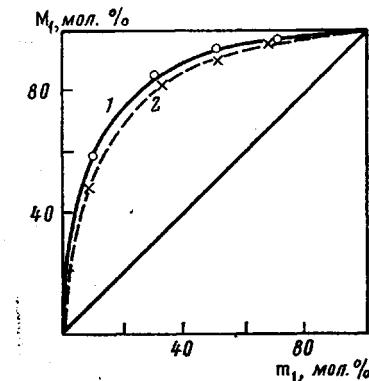


Рис. 3

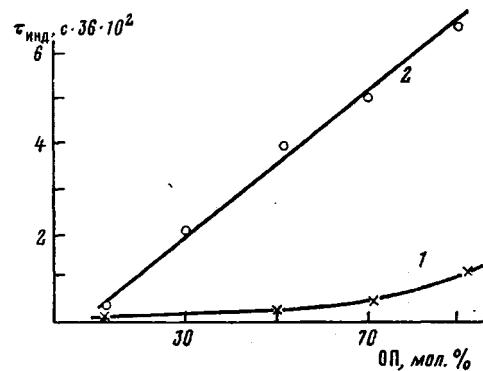


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость состава сополимера пропиленсульфида с окисью пропилена от исходной смеси мономеров. Здесь и на рис. 4 [диэтилцинк]<sub>0</sub> = 12,5 моль/м<sup>3</sup>, мольное соотношение диэтилцинк : H<sub>2</sub>O = 1 : 0,5 (1), диэтилцинк : ГМФТА = 1 : 1 (2), 333 К. M<sub>1</sub> — содержание звеньев пропиленсульфида в сополимере, а m<sub>1</sub> — в исходной смеси

Рис. 4. Продолжительность индукционного периода  $\tau_{\text{инд}}$  в зависимости от состава исходной смеси, [диэтилцинк]<sub>0</sub> 12,5 моль/м<sup>3</sup>

при использовании комплекса диэтилцинк — ГМФТА намного больше такого для системы диэтилцинк : H<sub>2</sub>O. Различие в продолжительности индукционного периода для этих систем очевидно определяется большей легкостью образования связей Zn—X при взаимодействии мономеров по связи Zn—OH в системе Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O (1) по сравнению с внедрением  $\alpha$ -тиоокиси по поляризованной связи Zn—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в комплексе диэтилцинк : ГМФТА и образованием связей Zn—S, по которым осуществляется рост цепи сополимера (3).

От температуры и соотношения мономеров в исходной смеси зависит также скорость сополимеризации. Наиболее эффективно процесс осуществляется при температуре выше 333 К. При увеличении содержания окиси пропилена в смеси начальная скорость сополимеризации монотонно уменьшается (рис. 5). Характер изменения скорости процесса свидетельствует как о включении обоих сомономеров в координационную сферу реакционного центра, так и о низкой активности систем, содержащих связи Zn—S по отношению к кислородсодержащему мономеру. На рис. 6 приведены кинетические кривые сополимеризации окиси пропилена с пропиленсульфидом при различных исходных соотношениях сомономеров. Помимо существенного уменьшения скорости процесса с увеличением доли окиси пропилена в смесях, обогащенных окисью пропилена (рис. 6, кривая 3), наблюдали резкое уменьшение скорости полимеризации уже на ранних стадиях превращения.

Окись пропилена и окись этилена выдерживали над гранулами KOH, кипятили с обратным холодильником над CaH<sub>2</sub>, перегоняли на ректификационной колонке и хранили в атмосфере сухого аргона над CaH<sub>2</sub>. Пропиленсульфид синтезировали и очищали по известным методикам [4, 16]. Чистоту мономеров контролировали на хроматографе ЛХМ-5 (поропак, SE-30). Диэтилцинк синтезировали и использовали согласно методикам работ [4, 17]. ГМФТА очищали вакуумной перегонкой над BaO

и хранили в атмосфере сухого аргона над молекулярным ситом 4А. ДМСО выдерживали над NaOH и перегоняли в вакууме. Хранили в атмосфере аргона над молекулярным ситом 4А.

Использовали дважды дистиллированную воду, которую дегазировали и хранили в атмосфере аргона.

Инициирующие системы диэтилцинк – H<sub>2</sub>O и диэтилцинк – ГМФТА (ДМСО) приготавливали заранее или *in situ*.

Полимеризацию проводили в блоке в температурном интервале 293–353К. Мономеры загружали переконденсацией в вакууме, компоненты инициирующих систем

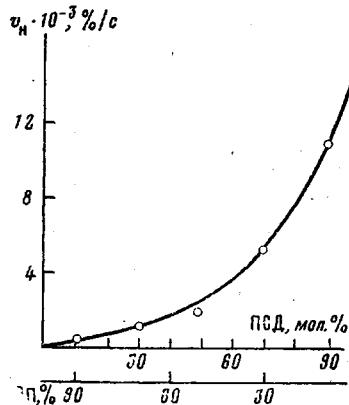


Рис. 5

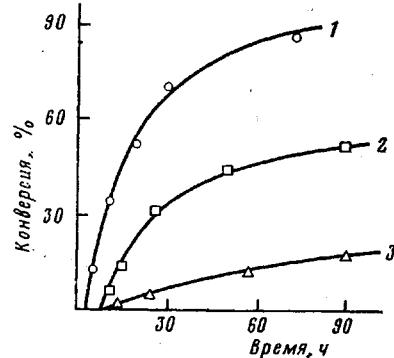


Рис. 6

Рис. 5. Изменение начальной скорости  $v_n$  от состава смеси мономеров при 333 К, [диэтилцинк]<sub>0</sub>=12,5 моль/м<sup>3</sup>, мольное соотношение диэтилцинк: ГМФТА=1:1

Рис. 6. Кинетические кривые сополимеризации пропиленсульфида с окисью пропилена при 333 К, [диэтилцинк]<sub>0</sub> 12,5 моль/м<sup>3</sup>, мольное соотношение диэтилцинк: ГМФТА=1:1; [пропиленсульфид]<sub>0</sub>: [окись пропилена]<sub>0</sub>=70:30 (1), 30:70 (2), 10:90 (3)

вводили в ампулу в токе аргона пирицевой техникой. Ампулы отпайивали от распределительной гребенки и термостатировали.

Полимер высаживали в гексан, измельчали и промывали гексаном, сушили в вакууме до постоянного веса. Переосаждали из подкисленного CH<sub>3</sub>COOH бензольного раствора в избыток метанола. Отсутствие примесей гомополимеров доказывали экстракцией образцов сополимеров селективными растворителями (ацетон, вода) или фракционированием полимера из раствора в бензоле в метанол с последующим анализом выделенных фракций по составу, который рассчитывали по данным элементного анализа на серу.

Спектры ПМР получены на спектрометре JEOL-C60-H (60 МГц) при 299К. Растворителями служили бензол и хлороформ. Стандарт – гексаметилдисилоксан. Значение  $k_k$  рассчитывали аналогично работе [1].

Рентгенограммы получены на приборе УРС-55.

Авторы благодарят А. И. Кольцова и В. М. Денисова за помощь в получении и трактовке спектров ПМР.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов В. М., Кузнецов Ю. П. Изучение взаимодействия металлоорганических соединений с электронодонорами методом ПМР.– Изв. АН СССР. Серия химич., 1975, с. 2710.
2. Ishimori M., Nakanisi O., Takeda N. Studies on Organometallic Compounds as Polymerization Catalyst.– Makromolek. Chem., 1968, B. 115, S. 103.
3. Machon J. P., Sigwalt P. Preparation d'un Haut Polymère Cristallin du Sulfure de Propylène.– C. r. Acad. Sci. C, 1965, v. 260, p. 549.
4. Belonovskaya G. P., Kuznetsov Yu. P., Dolgoplosk B. A., Eskin V. E. Polymerization of Propylene Sulfide by the Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O catalyst system.– Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 2, p. 187.
5. Inoue S., Koinuma N., Tsuruta T. Copolymerization of Carbon Dioxide an Epoxide with Organometallic Compounds.– Makromolek. Chem., 1969, B. 130, S. 210.
6. Furukawa J., Kawabata N., Kato A. Polymerization of Alkylene Oxide by Dialkylzinc – Lewis Base Systems.– J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, p. 3139.

7. *Adachi N., Kida Y., Shikata S.* Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Disulfide with Diethyl-electron-donor Catalyst.— *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 1977, v. 15, № 4, p. 937.
8. *Фурукава Дж., Саегуса Т.* Полимеризация альдегидов и окисей.— М.: Мир, 1965, с. 242.
9. *Herold D. J., Aggarwal S. L., Neff V.* Mechanism of the Reactions of Diethylzinc with Isopropanol and Water.— *Canad. J. Chem.*, 1963, v. 41, № 5, p. 1368.
10. *Pasykiewicz S., Buczkowki Z.* Complexes of Organoaluminium Compounds with Hexamethylphosphoric Triamide.— *J. Org. Met. Chem.*, 1970, v. 22, № 3, p. 525.
11. *Lal J.* Polymerization of Olefin Oxides and Olefin Sulfides.— *J. Polymer Sci., A-1*, 1966, v. 4, № 5, p. 1163.
12. *Кузнецов Ю. П.* Полимеризация пропиленсульфида под влиянием катализитической системы  $Zn(C_2H_5)_2 : H_2O$  и некоторые вопросы сополимеризации циклических  $\alpha$ -тиоокисей с  $\alpha$ -окисями: Автореф. дис. канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1977, 22 с.
13. *Nakaniva M., Ozaki K., Furukawa J.* Study of Diethylzinc / water Catalyst System.— *Makromolek. Chem.*, 1970, B, 138, S. 197.
14. *Мягченков В. А., Френкель С. Я.* Топологические принципы анализа бинарной статистической сополимеризации.— *Успехи химии*, 1978, т. 47, № 7, с. 1261.
15. *Литманович А. Д.* Уравнение состава сополимера при сополимеризации диенов в координационных системах.— *Высокомолек. соед. Б*, 1980, т. 22, № 1, с. 54.
16. *Searles S., Hays J. H., Lutz E. F.* Synthesis of cyclic sulfides from cyclic carbonate esters.— *J. Organ. Chem.*, 1962, v. 27, № 8, p. 2832.
17. *Шевердина Н. И.* Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1964, с. 20.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26.V.1980

**SOME REGULARITIES OF THE COPOLYMERIZATION OF OXYRANES  
WITH THIIRANES UNDER THE ACTION OF CATALYTIC SYSTEMS  
ON THE BASIS OF DIETHYL ZINC**

*Kuznetsov Yu. P., Glumova T. D., Polotskaya G. A.,  
Belonovskaya G. P.*

Summary

The copolymerization of  $\alpha$ -oxides with propylene sulfide under the action of catalytic systems:  $Zn(C_2H_5)_2 : H_2O$  and complexes of diethyl zinc with hexamethyl phosphotriamide or dimethyl sulfoxide has been studied. The formation of the copolymer chain with random units distribution under the action of these systems is shown. The relative reactivity of thiiranes in this process is much higher than the reactivity of oxyranes. Some regularities of the copolymerization process are determined.