

ской деструкции сополиамидов и смесей полимеров в концентрированных 19%-ных растворах серной кислоты (рис. 2), наблюдаемые для разбавленных растворов закономерности не соблюдаются: скорость гидролитической деструкции сополимера I близка к ПФТА и не отличается от скорости гидролиза соответствующей смеси полимеров. Что касается сополимера II, то введенные в него звенья ПАБИ даже стабилизуют ПФТА к гидролизу, смесь полимеров V при достаточной длительности процесса ведет себя по отношению к гидролитической деструкции подобно ПФТА, а смесь VI занимает промежуточное положение между IV и V. Наблюдаемые различия с литературными данными могут быть обусловлены как влиянием высокой концентрации исследуемых растворов, повышение которой, как известно, увеличивает стойкость ароматических ПА к гидролизу [9] и, возможно, нивелирует ее для сополимеров различного строения, так и участием термоокислительных процессов при деструкции полимеров в серной кислоте, которая может быть одновременно гидролизующим агентом и окислителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волохина А. В., Куличихина Т. А., Кофанова Г. А., Тиканова Л. Я., Калмыкова В. Д., Корецкая А. И., Кудрявцев Г. И. Хим. волокна, 1983, № 3, с. 19.
2. Волохина А. В., Тиканова Л. Я., Кофанова Г. А., Калмыкова В. Д., Корецкая А. И., Кудрявцев Г. И. Хим. волокна, 1984, № 4, с. 39.
3. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1571.
4. Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 233.
5. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2519.
6. Василенко С. В., Хохлов А. Р., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 606.
7. Лавренко П. Н., Окатова О. В., Мельников А. Б. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 532.
8. Красноперова А. В., Голубев В. М., Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 468.
9. Соколова Т. С., Ефимова С. Г., Волохина А. В., Папков С. П. Хим. волокна, 1976, № 1, с. 29.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
20.I.1986.

УДК 541.64:542.952

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ В ПРОЦЕССАХ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДОВ

Гриневич Т. В., Коровина Г. В., Энтелис С. Г.

Известно, что катионная полимеризация и сополимеризация простых циклических эфиров сопровождается образованием циклических продуктов. Успехи, достигнутые в области исследования процессов образования макроциклов, понимания природы и количественной трактовки отдельных стадий этого процесса, систематизированы в ряде обзорных статей [1, 2]. Среди работ последних лет несомненный интерес представляют исследования, развивающие статистический подход к проблемам циклизации [2–4]. Большое практическое значение имеют и работы по кинетическому анализу различных схем циклизации [5, 6], которые наряду с «эффектом шаблона» [7] позволяют найти условия для преимущественного генерирования макроциклов определенного размера.

Настоящая статья посвящена изучению механизма циклизации, сопровождающей катионную полимеризацию эпоксидов — пропиленоксида (ПО), эпихлоргидрина (ЭХГ), нитрата глицидного спирта (НГС) и выяснению

Таблица 1

**Влияние природы инициатора на содержание макроциклов в полимере
([ЭХГ]=6, [ОП]=6, [НГС]=11,2 моль/л; CH_2Cl_2 , 0°)**

Мономер	Инициатор	[I] · 10 ³ , моль/л	Конверсия, вес. %	Циклы *, вес. %
ЭХГ	$\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$	1	3,5	70
	Ph_3CBF_4	10	20,0	90
	Et_3OBF_4	10	20,0	80
	SbCl_5	4	17,0	10
	SnCl_4	5	8,0	10
	Ph_3CSbF_6	1	83,0	50
	$\text{Ph}_3\text{CSbCl}_6$	3	10,0	30
ПО	$\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$	13	50,0 **	90 **
	Ph_3CSbF_6	1	47,0	30
	$\text{Ph}_3\text{CSbCl}_6$	2	10,0	30
НГС	BF_3	20	50,0	90
	Ph_3CBF_4	30	70,0	80
	$\text{Et}_3\text{OSbCl}_6$	8	96,0	10

* Содержание циклических продуктов находилось из определения концевых групп.

** При -50°.

влияния образующихся циклических продуктов на характер протекания процесса.

Исследование влияния природы инициатора на состав продуктов реакции показывает, что наилучшими инициаторами для образования циклических соединений в ходе полимеризации эпоксидов является BF_3 и его эфираты, а также карбениевые и оксониевые тетрафторборраты (табл. 1).

Ранее нами методом ЯМР ¹⁹F-спектроскопии было установлено, что инициирование полимеризации эпоксидов BF_3 приводит к образованию активных центров цвиттер-ионной природы [8]. Что касается инициирования полимеризации эпоксидов карбениевыми и оксониевыми солями, то последнее в рассматриваемых средах являются неустойчивыми. В ходе реакции наблюдается переход катализа карбениевыми и оксониевыми солями к катализу кислотой Льюиса [9]. В последнем случае реакционный центр представляет собой циклический цвиттер-ион, что способствует в значительной мере образованию циклических продуктов в ходе полимеризации эпоксидов.

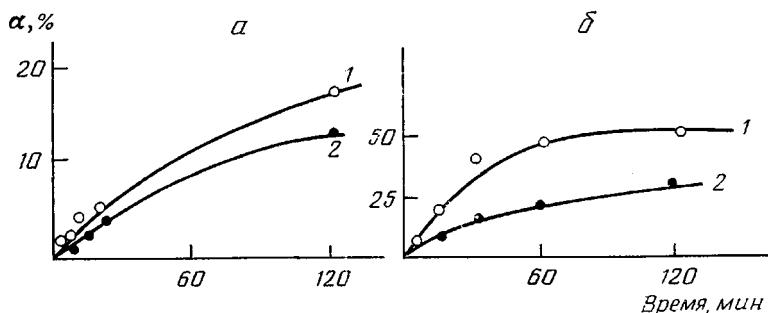
В литературе при рассмотрении вопроса о механизме образования циклических соединений в ходе катионной полимеризации гетероциклов излишне категорически, на наш взгляд, утверждается, что макроциклы образуются только в результате атаки активным центром гетероатома цепи [2]. Вывод о том, что циклические продукты появляются в реакционной смеси в результате деструкции образованного полимера делается на основании факта разложения ПЭГ с образованием диоксана в присутствии Et_3OBF_4 или этиленоксида (ЭО) с BF_3 [10]. Однако данный вывод не согласуется с другими результатами этих же авторов, показавших, что образовавшийся при использовании дейтерированного ЭО и недейтерированного ПЭГ 2-метилдиоксолан оказался дейтерированным. Как показано в работах [11, 12], в случае полимеризации ЭО возможна одновременная реализация двух механизмов образования циклических продуктов: за счет деполимеризации высокомолекулярного полимера и параллельно с ростом цепи с отщеплением BF_3 .

Анализ наших, а также литературных данных показывает, что образование циклических продуктов в ходе катионной полимеризации простых циклических эфиров происходит параллельно с ростом цепи. Так, получающийся при гомополимеризации ПО и ЭХГ и их сополимеризации с тетра-

гидрофураном на BF_3 циклические тетрамеры появляются уже в начале процесса и накапливаются параллельно с высокомолекулярными фракциями полимера (рис. 1). Добавленный в начале реакции в реакционную смесь полиоксипропиленгликоль не деполимеризовался и даже приводил к уменьшению доли циклических продуктов реакции (табл. 2).

То, что при введении полимера в систему образуется значительно меньше циклических соединений (табл. 2), свидетельствует в пользу того, что макроциклы в данном случае получаются не из полимера.

Необходимо отметить, что получающиеся в ходе катионной полимеризации эпоксидов макроциклы влияют на характер протекания процесса (значительно более сильное по сравнению с линейным полимером), воз-



Кинетические кривые вхождения эпоксида в полимер (1) и циклический тетрамер (2). α — [ЭХГ] = 6,0; $[\text{BF}_3\text{-ТГФ}] = 2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 0° , CH_2Cl_2 ; δ — [ПО] = 4,1; $[\text{TГФ}] = 8,7$; $[\text{BF}_3\text{-ТГФ}] = 2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 10° . α — конверсия

можно, вследствие так называемого краун-эффекта. Ранее при исследовании катионной полимеризации ЭХГ на BF_3 методом ЯМР ^{19}F -спектроскопии [8] было обнаружено, что в системе существуют два пути гибели активного центра: первый — за счет отрыва атома галоида от противоиона и второй — не затрагивающий природу анионного конца цвиттер-ионной молекулы. Тогда было высказано предположение, что дезактивация активных центров происходит за счет взаимодействия катионного конца с полимером. Однако добавление высокомолекулярного линейного ПЭХГ не привело к уменьшению скорости реакции. Введение же циклического тетрамера ЭХГ вызвало остановку реакции (табл. 3), а анализ продуктов реакции показал, что в системе помимо мономера присутствует только циклический тетрамер ЭХГ.

Из сказанного следует, что циклический тетрамер ЭХГ обладает значительной сольватирующей способностью, причем по отношению к своему активному центру в большей степени, чем циклический тетрамер ПО. Добавление последнего либо конечного продукта реакции, в котором доля циклического тетрамера доходит до 60%, приводило лишь к снижению скорости реакции; запределивания процесса не наблюдалось (табл. 3).

Исследование структуры продуктов реакции полимеризации эпоксидов позволило получить информацию о природе катионного конца цвиттер-ионного реакционного центра. Дело в том, что в циклических продуктах катионной полимеризации эпоксидов наряду с обычными соединениями содержатся циклы с фрагментами, отличными по своему строению от исходного мономерного звена. Так, при полимеризации ЭО и ПО на BF_3 кроме диоксана и 2,5-диметилдиоксана образуются диоксолан и 2-этил-4-метил-1,3-диоксолан [10, 13]. В случае полимеризации окиси стирола на SnCl_4 основным продуктом (95%) является 2-бензил-4-фенилдиоксолан. При ЯМР-исследовании продуктов гомополимеризации НГС обнаружили появление в циклическом тетрамере метильных групп, отсутствующих в структуре исходного мономера [14]. В ИК-спектрах циклического тетраметра ПО на-

Таблица 2

Влияние добавок полиоксипропиленгликоля (ПОГ)
с $\overline{M}_n = 2000$ на выход циклического тетрамера окиси
пропилена (ЦТОП)
 $([BF_3]_0 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 10°)

[ПО] ₀ , моль/л	[ПОГ], вес. %	Конверсия, вес. %	ЦТОП, вес. %
0,7	0	100	21,4
0,7	72,7	100	6,4
2,1	0	56,5	31,8
2,1	42,0	100	6,9
3,3	0	39,6	54,4
3,3	42,4	74,4	12,4
4,8	0	32,6	59,0
4,8	60,5	43,0	17,8
7,3	0	18,4	61,2
7,3	45,4	23,2	29,3

Таблица 3

Влияние продуктов полимеризации на начальную скорость процесса (w_0)

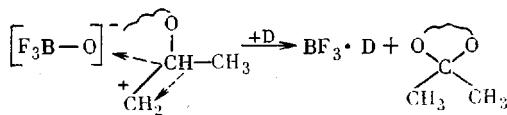
(Окись пропилена: $[OP]_0 = 1,2$; $[BF_3] = 0,021$ моль/л; 10° ; $C_2H_4Cl_2$.
 Эпихлоргидрин: $[EXG]_0 = 6,0$; $[BF_3 \cdot TG\Phi] = 0,024$ моль/л; 0° ; CH_2Cl_2)

Мономер	Добавка *	w_0 **, моль/л·с
ОП	Нет	0,25
	Полипропиленгликоль	0,10
	Конечный продукт реакции	0,07
ЭХГ	Нет	0,0034
	ПЭХГ ($\overline{M}_n = 7000$)	0,0034
	Циклический тетрамер ЭХГ	Реакция не идет

* Количество введенных продуктов равнялось их количеству, получаемому в конце процесса в отсутствие добавок.

** В случае окиси пропилена приведена скорость разогревания реакционной смеси, град/мин.

блудалось увеличение концентрации групп CH_3 на 15% по сравнению с исходным мономером. Наличие перечисленных продуктов указывает на то, что реакция циклизации эпоксидов сопровождается изомеризацией либо мономера в альдегид с его последующей полимеризацией, либо катионного конца растущей макроподчины. Следует заметить, что изомеризация ПО в пропионовый альдегид не приводит к увеличению групп CH_3 в системе. Хотя в принципе можно придумать различные механизмы образования метильных групп в продуктах реакции эпоксидов, наиболее естественно предположить изомеризацию катионного конца растущей цепи, существующего в виде иона карбения, например.



Результаты по сolvатации активных центров циклическим тетрамером также указывают на карбениевую природу последних. Совокупность при-

веденных данных свидетельствует о том, что в случае замещенных эпоксидов образование циклических продуктов преимущественно происходит на стадии роста цепи, а не в результате деструкции образовавшегося полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пенчек Ст., Казанский К. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1347.
2. Gothals E. J. Advances Polymer Sci., 1977, v. 23, p. 103.
3. Semlyen J. A. Advances Polymer Sci., 1976, v. 21, p. 41.
4. Rentsch Ch., Schulz R. C. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, № 9, S. 2535.
5. Matyjaszewski K., Zielinski M., Kubisa P., Slomkowski S., Chojnowski J., Penczek S. Makromolek. Chem., 1980, B. 181, № 7, S. 1469.
6. Mazuker M., Chojnowski J. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, № 4, S. 1005.
7. Dale J., Daasvath K. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, № 8, p. 295.
8. Гриневич Т. В., Шупик А. Н., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1576.
9. Гриневич Т. В., Коровина Г. В., Энтелис С. Г., Поцекина Р. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1160.
10. Latermouille G. A., Merrall G. T., Eastham A. M. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 1, p. 120.
11. Dale J., Daasvath K., Gronneberg T. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, № 3, S. 873.
12. Dale J., Daasvath K. Acta chem. scand., 1980, B. 34, № 2, S. 327.
13. Kern R. J. J. Organ. Chem., 1968, v. 33, p. 388.
14. Гриневич Т. В., Шупик А. Н., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 6, с. 459.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22.I.1986

УДК 541.64:539.2

ЭФФЕКТ «ГОСТЬ — ХОЗЯИН» В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРАХ С АЗОКРАСИТЕЛЕМ

Беляев С. В., Зверкова Т. И., Панарин Ю. П.,
Костромин С. Г., Шибаев В. П.

В области исследования ЖК-полимеров четко выделилось научное направление, связанное с изучением особенностей их поведения в электрическом и магнитном полях [1—3]. Возможность управления структурой полимера в мезофазе с помощью внешних полей с последующей фиксацией (замораживанием) заданной структуры в твердом теле путем простого охлаждения полимера ниже температуры стеклования представляет существенный интерес с точки зрения исследования ЖК-полимеров в качестве материалов для создания пассивных или электрически управляемых оптических элементов.

Интересные возможности в этом плане открывает использование эффекта «гость — хозяин» применительно к ЖК-полимерам [1, 2, 4, 5]. Химическое связывание молекул красителя с полимерной матрицей путем сополимеризации позволяет, с одной стороны, получать сополимеры с варьируемыми цветовыми характеристиками за счет проявления эффекта «гость — хозяин» в электрическом и магнитном полях, а с другой — возможно получение количественной информации о параметре порядка ЖК-полимера.

В настоящей работе осуществлен синтез сополимеров 1, содержащих дихроичный азокраситель, рассмотрены различные способы ориентации этих сополимеров, получены данные об изменении параметра порядка ме-