

УДК 541.64:547(26+72)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТОЙ $H_3PW_{12}O_{40}$ В ПРИСУТСТВИИ СПИРТОВ

© 1994 г. Г. М. Максимов, А. В. Головин

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 11.05.93 г.

Методом ЯМР 1H изучены продукты полимеризации ТГФ в присутствии моноспиртов и полиспиртов, катализируемой гетерополикислотой $H_3PW_{12}O_{40}$ при $60^\circ C$. В присутствии полиспиртов получены сополимеры ТГФ, содержащие фрагменты полиспиртов как внутри, так и на концах молекулы. В присутствии моноспиртов образуются эфиры гомополимера ТГФ, а с пропаргиловым спиртом – полимер с тройной связью на конце молекулы. Изучена возможность синтеза сополимеров ТГФ с органическими соединениями других классов. Сделан вывод, что для получения сополимеров необходимо, чтобы все вещества-мономеры были способны взаимодействовать с гетерополикислотой и растворяться в фазе катализатора.

Гетерополикислоты – новый перспективный класс катализаторов получения полимеров ТГФ [1] и его сополимеров с полиспиртами, циклическими эфирами и окисями олефинов [2]. В их присутствии в одну стадию получают полиэфиры, содержащие концевые группы OH. В работах [2, 3] заложены основы технологии получения сополимеров ТГФ, но приведено недостаточное количество данных, касающихся состава сополимеров и возможностей гетерополикислотных катализаторов для синтеза других сополимеров ТГФ.

В настоящей работе изучены количество и состав продуктов полимеризации ТГФ в присутствии обычных спиртов и полиспиртов, а также органических веществ некоторых других классов. В качестве катализатора использовали гетерополикислоту $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW_{12}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

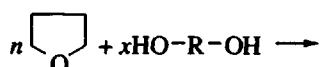
Безводную PW_{12} получали прокаливанием на воздухе при $300^\circ C$ в течение 2 ч реактивной PW_{12} квалификации ч. д. а. Использовали очищенный ТГФ, содержащий в качестве единственной примеси воду в количестве не более 0.01%. Другие реагенты использовали квалификации ч., осущенные с помощью Na_2SO_4 . Реакцию полимеризации и очистку полимеров проводили как в работах [2, 3]. В стандартном опыте в реактор с магнитной мешалкой, термостатированный при $60^\circ C$, загружали 100 г ТГФ, 25 г PW_{12} и рассчитанные количества других реагентов (таблица 1). Скорость накопления и состав полимеров определяли по спектрам ЯМР 1H , измеренным на частоте 300 МГц на приборе СХР-300 "Bruker". Отнесение полос в спектрах проводили по данным работ

[2, 4, 5]. M_n определяли по реакции ацетоксирирования концевых групп OH в среде пиридина [6] и в некоторых случаях – по соотношению интенсивностей линий в спектрах ЯМР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состояние реакционной массы при $60^\circ C$ зависело от соотношения количеств PW_{12} и дополнительного реагента. Образование полимера наблюдалось только в том случае, если реакционная масса состояла из двух жидких фаз – фазы катализатора и фазы ТГФ. Фаза катализатора содержала почти всю PW_{12} , значительную часть добавки и ТГФ в количестве 16 - 20 молей на 1 моль PW_{12} . Фаза ТГФ содержала также небольшое количество PW_{12} и частично – дополнительный реагент. Если в качестве последнего использовали диол, то для образования жидкой фазы катализатора необходимо было выполнение условия – молярное отношение диол : $PW_{12} \geq 4$.

В фазе катализатора протекала реакция



$\longrightarrow \text{HO}-(\text{RO})_{x'}-\text{[O}-(\text{CH}_2)_4\text{]}_{n'}-\text{[OR}]_{x''}-\text{[O}-(\text{CH}_2)_4\text{]}_{n''}\text{OH}$,
где $n' + n'' = n$; $x' + x'' = x$; x' – количество звеньев RO, связанных с гидроксилом; x'' – количество звеньев RO внутри цепи в любой последовательности. При перемешивании полиэфир экстрагировался в фазу ТГФ. В интервале времени 1 - 5 ч накопление полимеров в фазе ТГФ происходило линейно. Выход полимеров в фазе ТГФ приведен в таблице. Выход полимеров в расчете на всю загрузку ТГФ составляет 90% от указанного в таблице.

Выход и состав полимеров ТГФ, образующихся в присутствии спиртов

Спирт	Молярное отношение PW ₁₂ : спирт : H ₂ O	Время реакции, ч.	Выход полимера в фазе ТГФ, мас. %	ЯМР ¹ H*, м. д.	M _n	n	x	x'	Степень замещения концевых групп OH на остаток спирта, мол. %
Этиленгликоль	1:4:0	5	35	3.5 - 3.8	1900	25	2.5	0.5	25
Этиленгликоль	1:5:0	5	36	Рис. 1	1800	23	3	0.8	40
Этиленгликоль	1:6:0	5	28		1400	17	3.3	0.9	45
Этиленгликоль	1:5:0	10	45		3900				
1,4-Бутандиол	1:4:0	5	24		1700				
1,2-Пропандиол	1:4:0	5	32	1.05 - 1.1	1500				
1,3-Бутандиол	1:4:0	5	26	1.1 - 1.2	1300				
Глицерин	1:4:0	5	30	См. текст	1300**	x/(n + x) = 0.11			
Триэтиленгликоль	1:4:0	5	21	3.5 - 3.8	1200				
tert-BuOH	1:6:0	5	24	1.05 - 1.1	1800				17
CH≡C-CH ₂ -OH	1:6:2	5	24	Рис. 2	900				37
изо-PrOH	1:6:2	4	21	1 - 1.1	1600				100
CH ₃ OH	1:6:2	5	36	3.2 - 3.3	1000				100
Нет	1:0:4	5	21		2000				

* Область хим. сдвигов на спектрах ЯМР ¹H, в которой наблюдаются изменения вследствие встраивания спирта в цепь.

** Определено по суммарному количеству групп OH.

Во время реакции происходило изменение спектров ЯМР ¹H в областях хим. сдвигов, характерных для каждого гликоля (таблица); это показывало, что действительно образовывались сополимеры ТГФ с диолами. Детально изучен состав сополимеров ТГФ с этиленгликолем (таблица). На рис. 1 показан спектр ЯМР ¹H сополимера ТГФ с этиленгликолем, аналогичный спектру по данным работы [2]. Следует отметить, что авторы указанной работы неправильно отнесли линию с хим. сдвигом 3.56 м. д. (с + d на рис. 1) как линию *d* и линию с хим. сдвигом 3.62 м. д. (*b* на рис. 1) как линию *c*. Линия с хим. сдвигом 3.56 м. д. всегда присутствует в спектрах гомополимера ТГФ, а в данном случае она является суммой от триплета *c* и синглета *d*. Линии *a* и *b* отличаются по интенсивности. Вероятно, на линию *b* наложен еще один сигнал небольшой интенсивности от протонов групп этиленгликоля, близких к краю молекулы полимера [4]. Общее содержание групп этиленгликоля в молекуле можно определить по разности общей интенсивности линий *a-e* и линии *f*, а отношение *x'/x* – по интенсивности линии *a*. Степень конверсии этиленгликоля в сополимер, рассчитанная по спектрам, во всех случаях составляла 100%.

Выход полиэфиров уменьшался с увеличением ММ диола. Связано это, вероятно, с уменьшением способности диола к реакции дегидратации на

таком кислотном катализаторе, как PW₁₂. В отсутствие воды жидкую фазу катализатора не образуется. Однако она образуется в присутствии диолов без дополнительной добавки воды в реакционную смесь. По-видимому, вода образуется за счет частичной дегидратации диола. При этом возможно образование частиц, активирующих реакцию полимеризации ТГФ наподобие добавок окисей олефинов [7]. Это подтверждается тем, что, согласно спектрам ЯМР, в начальные моменты времени появляются полиэфиры, обогащенные группами диола. В дальнейшем наращивание цепи происходит преимущественно за счет молекул ТГФ. Конечные полимеры являются смесью полиэфиров, содержащих группы диолов как внутри, так и на концах цепочки.

Отношение диол : PW₁₂ мало влияло на скорость накопления полимеров, но позволяло регулировать значение M_n. С увеличением времени реакции M_n возрастала, как и в случае гомополимеризации ТГФ. Предельная конверсия реагентов в полимер при 60°C составляет 45% и равняется таковой для полимеризации чистого ТГФ [8].

Реакция полимеризации в присутствии глицерина протекала так же хорошо, как и в присутствии диолов. Молекулы глицерина встраивались в цепь полимера, что наблюдалось по разнице суммарной интенсивности линий с хим. сдвигом 3.5 - 3.8 м. д. и интенсивности линий с хим. сдви-

гом 1.48 м. д. в спектрах ЯМР ^1H . Однако по спектрам ничего нельзя было сказать о степени разветвленности полимера.

В отсутствие воды моноспирты не образовали жидкой фазы катализатора PW_{12} . При наличии воды их роль в данной системе сводилась к образованию фазы катализатора и участию в реакциях обрыва цепи. В случае *tert*-BuOH в начале реакции происходила частичная дегидратация спирта с образованием фазы катализатора и выделением изобутена в фазу ТГФ и газовую fazу. Встраивание изобутена в цепь полимера не происходило. Применение спиртов, содержащих другие функциональные группы, открывает новый путь синтеза полимеров с такими функциональными группами на концах цепи. Например, в присутствии пропаргилового спирта образуется полиэфир, содержащий на концах цепи фрагменты с тройной связью (таблица). Спектр ЯМР ^1H такого полиэфира (рис. 2) показывает, что во время синтеза в присутствии PW_{12} и в процессе очистки полимера тройная связь сохраняется. Этот метод синтеза подобного полиэфира существенно проще известного, связанного с катализом щелочами [9].

Проведение полимеризации ТГФ в присутствии моно- и полиспиртов позволяет повысить активность катализатора по сравнению с реакцией в присутствии воды и получать полиэфиры с низким молекулярным весом. Последнее обычно является проблемой при использовании в качестве катализатора гетерополикислот.

Кроме спиртов в качестве добавок к ТГФ были испытаны некоторые другие соединения. В присутствии воды, PW_{12} и окиси пропилена реакция энергично протекала уже при 20°C . При 60°C и молярном отношении $\text{PW}_{12} : \text{H}_2\text{O} : \text{окись пропилена} = 1 : 5 : 4$ окись пропилена расходовалась в течение первых минут реакции. При этом степень превращения ТГФ в сополимер достигала 23%. В дальнейшем реакция протекала как без промотора. В присутствии безводной PW_{12} и ацетона одновременно шли реакции конденсации ацетона и полимеризации ТГФ, а сополимера обнаружено не было. Фталевый ангидрид при молярном отношении $\text{PW}_{12} : \text{H}_2\text{O} : \text{ангидрид} = 1 : 4 : 4$ в основном гидратировался, и лишь незначительная его часть встраивалась в полимер. Триоксиаминометан и триэтаноламин отправляли катализатор, и полимеризация не инициировалась. *D*-глюкоза, гексен-1, гидрохинон и диметиловый эфир этиленгликоля не растворялись в фазе катализатора, в их присутствии образовывался гомополимер ТГФ. Из этих фактов мы сделали вывод, что для успешного проведения реакции сополимеризации необходимо, чтобы все вещества-мономеры были способны взаимодействовать с гетерополикислотой и растворяться в фазе катализатора.

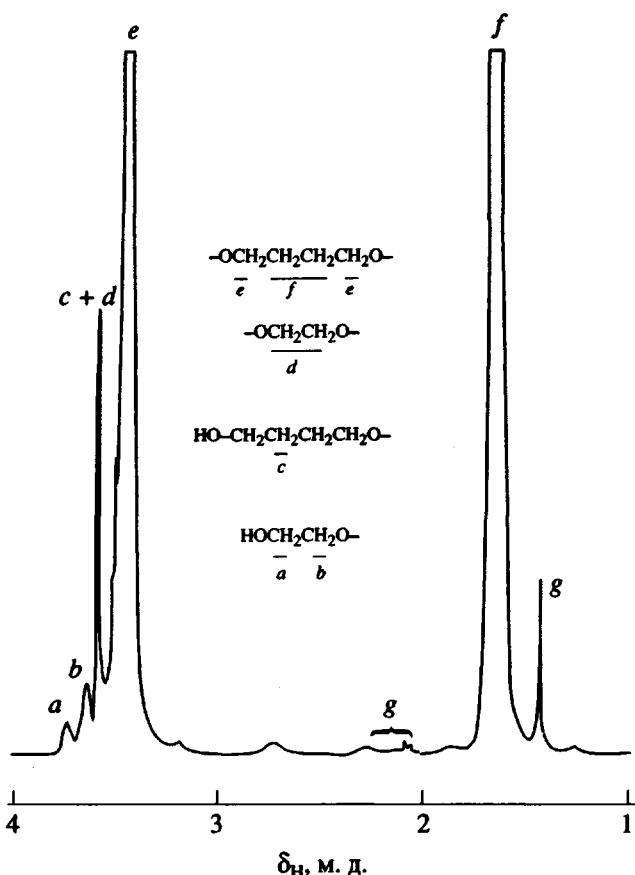


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H раствора в CDCl_3 полиэфира, полученного при молярном отношении этиленгликоль : $\text{PW}_{12} = 5$ (таблица). Линии g – от примесей в CDCl_3 .

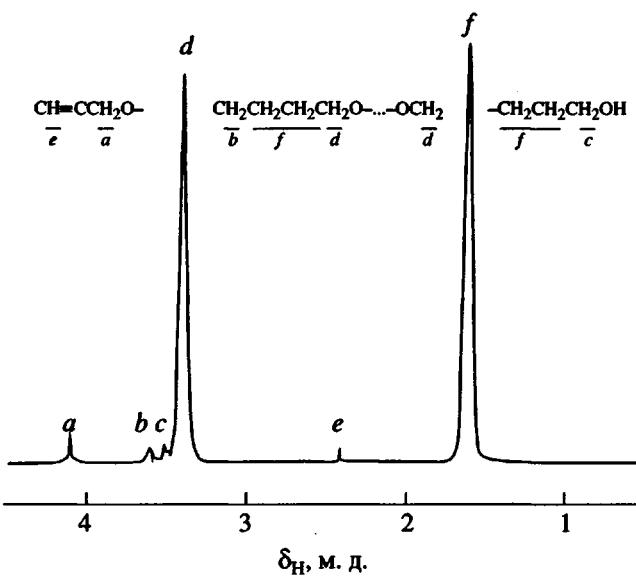


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H раствора в CDCl_3 продукта полимеризации ТГФ в присутствии пропаргилового спирта.

Авторы выражают благодарность Л.И. Кузнецовой за ряд полезных замечаний при обсуждении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aoshima A. // Shokubai. 1991. V. 33. № 1. P. 34.
2. Aoshima A., Tonomura S., Imai H. Pat. 4792627 USA. 1988.
3. Aoshima A., Yamamatsu S., Tonomura S. Pat. 4677231 USA. 1987.
4. Слоним И.Я., Урман Я.Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1982.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
6. Аналитический контроль производства синтетических волокон / Под ред. Чеголи А.С., Кваша Н.М. М.: Химия, 1982.
7. Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. М.: Мир, 1965.
8. Dreyfuss M.P., Dreyfuss P. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 9. P. 2179.
9. Hickmann E. Пат. 3917457 ФРГ. 1990.

Polymerization of Tetrahydrofuran Catalyzed by the $H_3PW_{12}O_{40}$ Heteropolyacid in the Presence of Alcohols

G. M. Maksimov and A. V. Golovin

*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

Abstract – Products of tetrahydrofuran polymerization catalyzed by the $H_3PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid in the presence of mono- and polyalcohols were studied by 1H NMR spectroscopy. Copolymers of tetrahydrofuran containing both internal and terminal fragments of polyalcohols were prepared in the presence of polyalcohols. Ethers of the tetrahydrofuran homopolymers were prepared in the presence of monoalcohols, whereas polymerization in the presence of propargyl alcohol yielded the polymer with a terminal triple bond. The possibility of synthesis of copolymers of tetrahydrofuran with organic compounds of other classes was studied. A conclusion is made that for a successful copolymerization all the compounds used as monomers should be able to react with heteropolyacid and to dissolve in the catalyst phase.