

УДК 541.64:547.422

## РОЛЬ СРЕДЫ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,2-ОКСИРАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕТРАГИДРОФУРАНАТА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

© 1994 г. Т. В. Гриневич, Г. В. Коровина, А. А. Соловьеванов

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 05.08.93 г.

Исследовано влияние среды на молекулярно-массовый состав продуктов полимеризации эпихлоргидрина и окиси пропилена, инициированной тетрагидрофуранатом трехфтористого бора. Показано, что основной вклад в формирование ММР вносит эффект нуклеофильной сольватации активного центра компонентами системы, конкурирующими между собой.

Проведенное ранее исследование влияния природы растворителя и других компонентов реакционной системы на кинетику полимеризации и сополимеризации гетероциклов показало [1, 2], что основную роль при этом играет нуклеофильная сольватация реакционных центров.

Настоящая работа предпринята с целью изучения влияния среды на состав продуктов полимеризации 1,2-оксиранов – эпихлоргидрина (ЭХГ) и окиси пропилена (ОП), инициированной тетрагидрофуранатом трехфтористого бора ( $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения полимеризации и очистки реагентов и растворителя описана в работе [3].

Молекулярно-массовый состав продуктов реакции определяли методом ГПХ на хроматографе фирмы "Waters" с ультрасиろевыми колонками с размером пор 100, 500, 1000 Å при  $T = 36^\circ\text{C}$ ; в качестве элюента использовали тетрагидрофуран. Отнесение хроматографических пиков по молекулярным массам проводили с помощью градуировочной зависимости  $\lg M_n$  – время, полученной для стандартных образцов полипропиленгликоля, поставляемых фирмой "Fluka AG", и циклических тетрамеров ЭХГ (ЩЭХГ) и ОП (ЩОП).

Наличие в полимере различных типов функциональных групп определяли с помощью ИК-спектроскопии на приборе "Specord UR-10". Спектр снимали в виде пленок на окошках  $\text{NaCl}$ .

Для обнаружения макроциклов в продуктах реакции использовали метод жидкостной хроматографии в критических условиях [4]. Измерения проводили на жидкостном хроматографе "Du Pont-8800" с рефрактометром в качестве детектора (сорбент "Zorbax-NH",  $d = 70 \text{ \AA}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Наилучшее разделение линейных и циклических продуктов происходит при использовании в качестве элюентов смесей растворителей: тетрагид-

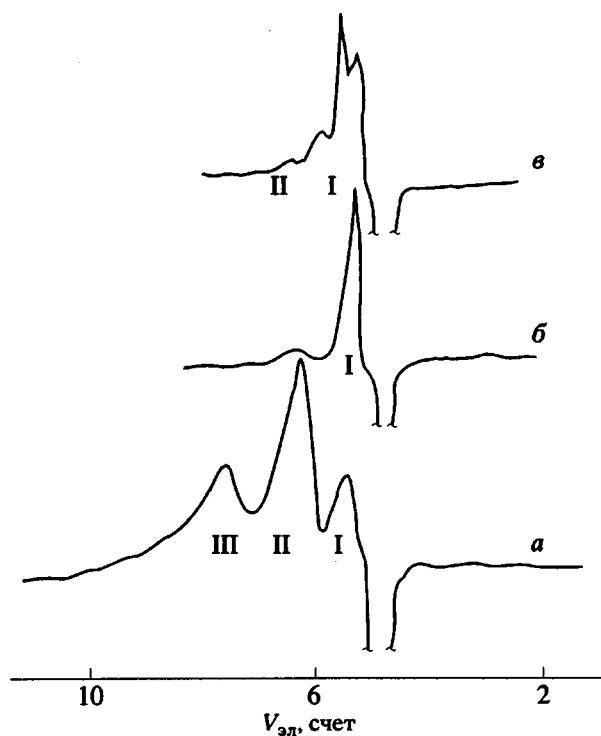
рофуран–гептан (для ЭХГ), метилэтилкетон–этилацетат (для ОП). В качестве реагентного раствора использовали полиэпихлоргидрин, содержащий как циклические (область I), так и линейные гидроксилсодержащие (область II, III) молекулы. Точность определения количества циклов составляла около 5%.

Ранее мы установили [5], что при полимеризации 1,2-оксиранов в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$  образуется активный центр (АЦ) цвиттер-ионного типа. Кроме того, было показано [2, 5], что полимеризация сопровождается гибеллю АЦ – как за счет отрыва атома галоида от противоиона, так и

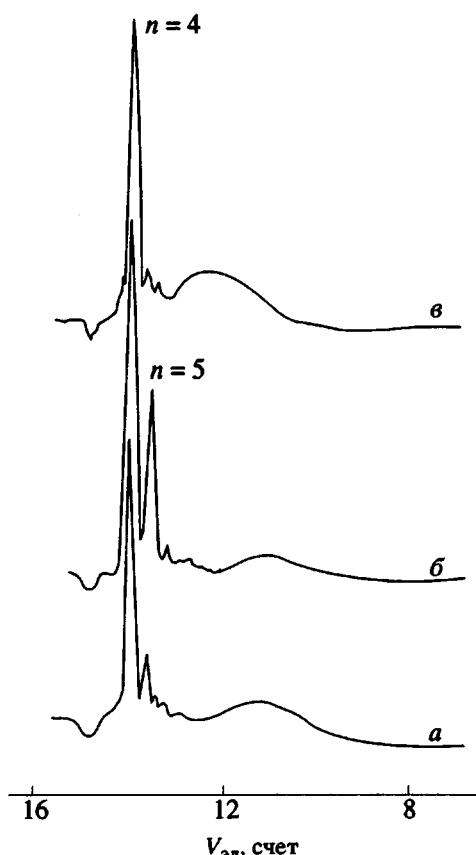
### Результаты исследования полимеризации эпихлоргидрина и окиси пропилена в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$

[M], моль/л	Растворитель	[Катализатор] $\times 10^{-2}$ , моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия, %	Количество циклов, %
<b>Эпихлоргидрин</b>					
6.0	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2.7	0	40	90
6.0	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	5.4	0	53	90
6.0	$\text{CCl}_4$	5.4	0	55	90
6.0	Диоксан	2.7	20	80	90
5.5*	$\text{CCl}_4$	0.25	0	3.2	70
<b>Окись пропилена</b>					
6.0	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1.4	0	36	90
6.0	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	3.7	0	83	90
6.0	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	4.5	0	92	90
6.0	$\text{CCl}_4$	1.5	0	65	90
6.0	$\text{C}_6\text{H}_6$	1.5	7	30	90
6.0	Диоксан	1.5	20	46	90

\* Мономер и катализатор вводили одновременно, в остальных случаях ввод мономера осуществляли при капыванием (средняя скорость ввода мономера составляла  $5.5 \times 10^{-2}$  моль/л мин).



**Рис. 1.** Хроматограммы ПЭХГ в критических условиях. I – область циклических молекул; II, III – область линейных молекул. а: [ЭХГ] = 0.12,  $[SnCl_4] = 3 \times 10^{-2}$  моль/л,  $CH_2Cl_2$ , 0°C (реперный образец). б: [ЭХГ] = 6,  $[BF_3 \cdot TG\Phi] = 5.4 \times 10^{-2}$  моль/л,  $CH_2Cl_2$ , 0°C. в: [ЭХГ] = 6,  $[BF_3 \cdot TG\Phi] = 2.7 \times 10^{-2}$  моль/л, диоксан, 20°C.

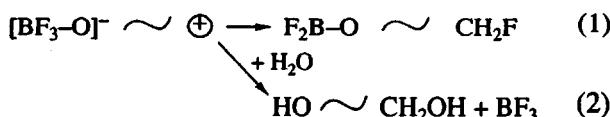


**Рис. 2.** Гель-хроматограммы ППО, полученного в различных растворителях при  $[OP] = 6$ ,  $[BF_3 \cdot TG\Phi] = 1.5 \times 10^{-2}$  моль/л. а:  $CCl_4$ , 0°C; б:  $C_6H_6$ , 7°C; в: диоксан, 20°C.

за счет сольватации АЦ компонентами системы (в случае ЭХГ – образующимся циклическим тетрамером [2, 5]). При этом образование циклических продуктов при полимеризации оксиранов происходит параллельно росту цепи, а не при передаче цепи с разрывом [6].

В настоящей работе мы установили, что выход циклических продуктов зависит от условий проведения реакции. Полученные данные представлены в таблице. Как видно, при определенных условиях содержание макроциклов в продукте полимеризации может достигать 90 мас. %.

Образование линейных продуктов происходит либо за счет гибели АЦ (реакция (1)), либо за счет реакции с водой (реакция (2)).



О возможности протекания реакции (2) говорит наличие в полимере небольшого количества гидроксильных групп. Другие механизмы малове-

роятны, так как в макромолекулах отсутствуют карбонильные группы и двойные связи C=C.

Из рис. 1, на котором представлены хроматограммы ПЭХГ, полученные в критических условиях (деление полимера происходит лишь по функциональности), видно, что как в растворителе с низкой основностью (рис. 1б), так и в растворителе с высокой основностью (рис. 1в) доля макроциклов в полимере (область I) превышает 90 мас. % (за меру основности принята величина сдвига полосы дейтерированного метанола в растворе бензола [7]).

Из данных, представленных на рис. 2 для полимера ОП и на рис. 3 для ЭХГ, следует, что природа среды существенно влияет и на молекулярно-массовый состав продуктов реакции. Полученные данные можно объяснить, используя представления о нуклеофильной сольватации активного центра конкурирующими между собой компонентами системы [2]. Так, при полимеризации ЭХГ в растворителе с низкой основностью ( $CH_2Cl_2$ ,  $CCl_4$ ), АЦ сольватированы преимущественно мономером; это способствует протеканию реакции передачи цепи, приводящей к циклизации (реакция имеет второй порядок по мономеру [3]).

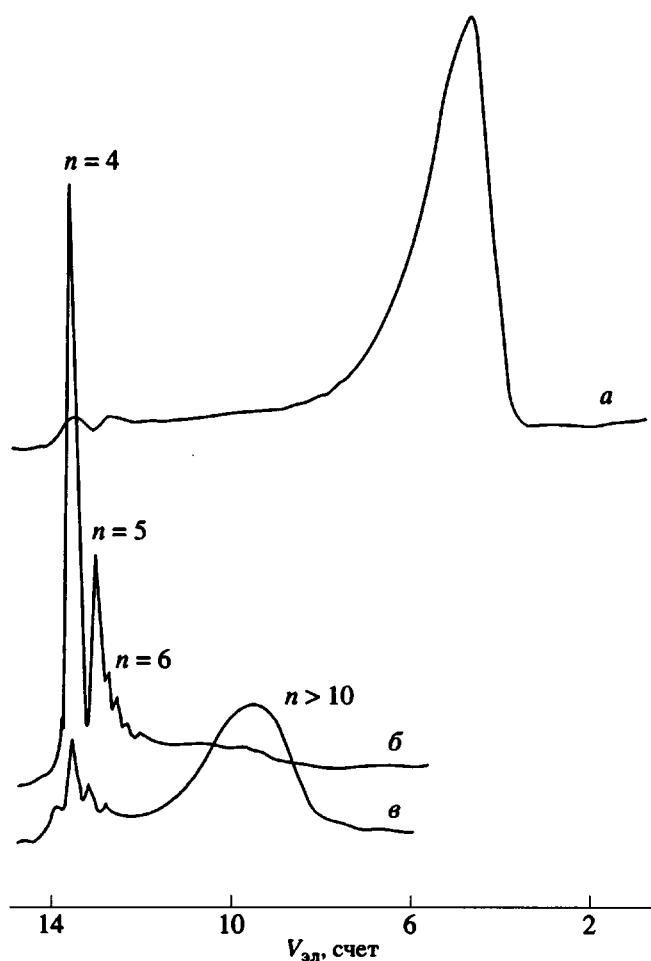
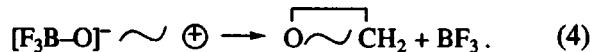


Рис. 3. Гель-хроматограммы ПЭХГ, полученного в различных условиях. а:  $[ЭХГ] = 0.12$ ,  $[SnCl_4] = 3 \times 10^{-2}$  моль/л,  $CH_2Cl_2$ ,  $0^\circ C$  (реперный образец). б:  $[ЭХГ] = 6$ ,  $[BF_3 \cdot TGФ] = 5.4 \times 10^{-2}$  моль/л,  $CH_2Cl_2$ ,  $0^\circ C$ . в:  $[ЭХГ] = 6$ ,  $[BF_3 \cdot TGФ] = 2.7 \times 10^{-2}$  моль/л, диоксан,  $20^\circ C$ .

В этом случае полимер обогащен (до 80 мас. %) низкомолекулярными циклическими продуктами ( $n = 4 - 9$ , где  $n$  – число атомов кислорода в цикле).

При полимеризации в диоксане доля низкомолекулярных циклов не превышает 20 мас. %. Основную массу составляют макромолекулы с  $n > 10$ . По-видимому, с увеличением сольватирующей способности растворителя возрастает доля сольватированных им активных центров и уменьшается число АЦ, сольватированных мономером. Это в свою очередь приводит к снижению

скорости реакций роста цепи [1, 2], гибели АЦ (реакции (1) и (3)) и передачи цепи (реакция (4)).



Ранее в работе [2] предполагалось, что концентрация АЦ может уменьшаться за счет комплексообразования



(DO – диоксан).

Тот факт, что в присутствии диоксана происходит не только снижение скорости реакции, но и изменение ММР продуктов реакции, указывает на то, что роль возможной реакции (5) в этом случае не столь существенна.

В случае полимеризации окиси пропилена, основность которой близка к основности диоксана, влияние последнего на изменение состава продуктов полимеризации не столь значительно (рис. 2). В случае ОП интересным представляется изменение в продуктах реакции доли циклического тетрамера по отношению к пентамеру при переходе от  $CH_2Cl_2$  и  $CCl_4$  к бензолу. Факт, который не нашел пока достаточно надежного объяснения.

Таким образом, представленные в работе результаты свидетельствуют о широких возможностях изменения ММР продуктов реакции в ходе катионной полимеризации оксиранов за счет варьирования природы реакционной среды и воздействия тем самым на реакционную способность активного центра.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гриневич Т.В., Россина Д.Я., Коровина Г.В., Энтелис С.Г. // Пласт. массы. 1975. № 8. С. 14.
- Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1080.
- Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1244.
- Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 242. № 3. С. 632.
- Grinevich T.V., Korovina G.V., Entelis S.G. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. P. 1107.
- Гриневич Т.В., Коровина Г.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 785.
- Kagija T., Sumida S., Inoue T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. V. 41. P. 767.

# Effect of Medium on Polymerization of 1,2-Oxiranes with Tetrahydrofuranate of Boron Trifluoride

T. V. Grinevich, G. V. Korovina, and A. A. Solov'yanov

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia*

**Abstract** – The effect of a medium on the molecular mass distribution of the products of polymerization of epichlorohydrin and propylene oxide initiated by tetrahydrofuranate of boron trifluoride was studied. It is shown that the nucleophilic solvation of the active centers with the competing components of the system makes the main contribution to the molecular mass distribution.