

УДК 541.64:542.952

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАВИНИЛОВОГО ЭФИРА ПЕНТАЭРИТРИТА

© 1997 г. Е. Л. Жданкович, Л. Г. Ерофеева, О. Б. Козырева,
Л. В. Шерстянникова, С. Ф. Малышева, В. З. Анненкова

Иркутский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 06.06.96 г.
Принята в печать 20.06.96 г.

Изучена полимеризация тетравинилового эфира пентазиритрита в присутствии кационных инициирующих систем, $M_{1,2}(SO_4)_{1,3}-H_2SO_4-H_2O$ (1 : 7.8–9 : 0–2), где $M = Mg, Al, In$. На основе данных ИК-спектроскопии и ЯМР 1H исследования полимеров предложены механизмы инициирования и ограничения роста цепи.

В ряду простых виниловых эфиров тетравиниловый эфир пентазиритрита (ТВЭПЭ) занимает особое место. Это обусловлено в первую очередь наличием четырех виниловых групп, обеспечивающих высокую реакционную способность ТВЭПЭ в реакциях сополимеризации с бутадиен-нитрильными каучуками [1], солями акриловой кислоты [2], малеиновым ангидридом [3] и т.д., приводящих к практически ценным продуктам, а также легкостью и доступностью способа его получения [4]. В работе [1] показано, что ТВЭПЭ хорошо сополимеризуется с другими мономерами по кационному и радикальному механизмам. Большой интерес в теоретическом и прикладном отношении представляет исследование гомополимеризации ТВЭПЭ.

В настоящей работе в качестве кационных инициаторов использовали системы, состоящие из кристаллогидратов сульфатов магния, алюминия, индия и концентрированной серной кислоты [5] состава $MtSO_4 : H_2SO_4 : H_2O = 1 : 7.8-9 : 0-2$ (Mt – атом металла). Системы готовили непосредственно перед проведением полимеризации. Растворителем служил бензол. Концентрация каталитических систем составляла 2% от массы мономера. Реакция протекала при 20°C в течение 10 дней (таблица). Инициирование полимеризации начиналось с присоединения протона из комплексного иона катализатора к виниловой группе. В спектрах ЯМР 1H зарегистрирован сигнал $\delta = 1.04$ м. д. (CH_2-CH-).

Политетравиниловые эфиры пентазиритрита (ПТВЭПЭ) представляют собой бальзамоподобные вещества светло-коричневого цвета, хорошо растворимые в бензоле, диоксане, ацетоне, пиридине и ДМСО с $T_{пл} = 110-130^\circ C$.

Наиболее высокий выход и ММ наблюдаются при использовании сульфатов алюминия и индия (таблица). Аналогичные тенденции изменения

этих характеристик с изменением природы металла найдены для винил- n -бутилового, винил-изобутилового, винил- n -пропилового и винилэтилового эфиров [6].

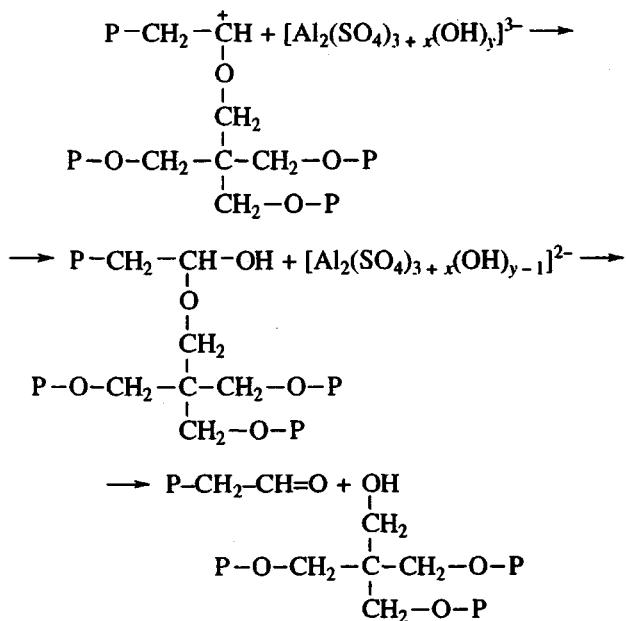
В ИК-спектрах ПТВЭПЭ присутствуют полосы поглощения 1070, 1150 cm^{-1} (C–O–C), 1640 cm^{-1} (–C=C–), а также полосы в области 1710 и 2710 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям карбонильной группы и соединенного с ней атома водорода соответственно. Появление альдегидной группы может быть обусловлено реакциями ограничения роста цепи с участием молекул катализатора по механизму, предложенному в работах [7, 8], или побочными реакциями кислотного гидролиза мономера и полимера. Для проверки последнего исследованы ИК-спектры растворов исходного мономера и ПТВЭПЭ с серной кислотой в течение 10 суток. Концентрация серной кислоты в растворах с мономером соответствовала ее значению в условиях полимеризации; в растворах с полимером концентрация H_2SO_4 была в 1.5 раза выше.

В спектрах ТВЭПЭ не зарегистрировано появление характеристических полос альдегидных групп. Интересно отметить, что в спектрах полимеров через 1 сутки наблюдалось исчезновение полос как в области 1710 и 2710 cm^{-1} , так и в остальных областях, характеризующих структурные фрагменты макроцепи. Это обусловлено деструкцией полимера под действием серной кислоты, не связанной с сульфатным комплексом металла. Кипячение раствора полимера с инициирующей системой сульфат металла–серная кислота не привело к увеличению интенсивности полос 1710, 2710 cm^{-1} . Следовательно, в рассматриваемых условиях тетравиниловый эфир пентазиритрита и его полимерный аналог устойчивы к кислотному гидролизу.

Условия полимеризации и свойства полученных полимеров

| Катализатор | Выход, % | $M \times 10^{-4}$ | Концентрация двойных связей, % |
|------------------------------|----------|--------------------|--------------------------------|
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 85 | 4.0 | 14 |
| $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ | 78 | 3.8 | 15 |
| MgSO_4 | 60 | 2.0 | 17 |

Таким образом, наличие альдегидных групп в ПТВЭПЭ является результатом только реакции ограничения роста цепи. Ионы гидроксила, входящие в состав комплексных ионов, взаимодействуя с растущим макрокатионом, образуют неустойчивую полуацетальную группировку, распад которой сопровождается образованием альдегидных групп и спиртовых групп на концах макромолекул:



(Р – полимерная цепь).

Схема I

Иными словами, в отличие от поливинилбутилового эфира [8], идет отщепление “полимерного” спирта. В спектрах ЯМР ^1H зафиксированы сигналы в области $\delta = 2.75$ м. д. ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$), 7.72 м. д. ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$) и 3.28 м. д. ($-\text{CH}_2\text{OH}$), что хорошо согласуется со схемой I.

Присутствие в ИК-спектрах полиэфиров достаточно интенсивной полосы 1640 cm^{-1} отражает наличие виниловых групп. Количественное определение групп методом бромирования показало, что их концентрация в составе полимеров варьируется от 14 до 17% (таблица). Это может быть обусловлено либо неполным вовлечением виниловых групп в реакцию полимеризации, либо ог-

раничением роста цепи, связанным с переносом протона к комплексному аниону инициирующей системы (схема II) или на мономер (схема III):

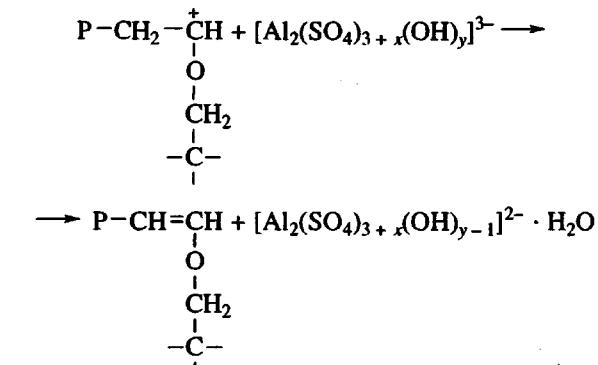
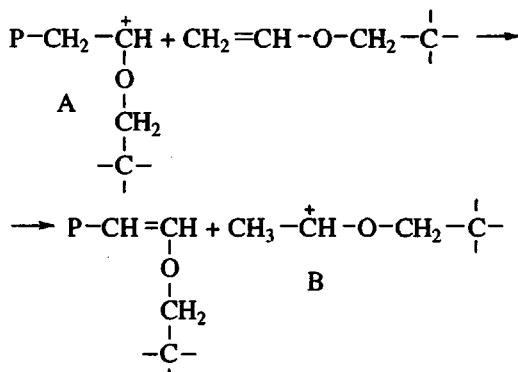


Схема II



где $x + y = 6$ (координационное число алюминия).

Схема III

Макрокатион В (схема III) в свою очередь может подвергаться атаке гидроксилиом из комплексного аниона, в результате чего концевая группа должна иметь следующее строение: $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$. Сигналы в спектре ЯМР ^1H подтверждают наличие такого фрагмента в макромолекуле: $\delta = 1.24$ м. д. (д, CH_3), 4.3 м. д. (к, $-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-$) и 5.01 м. д. (OH). Зарегистрированы также сигналы в области $\delta = 3.5-3.99$ м. д. ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.58 м. д. ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$) и 5.9 м. д. ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$).

Учитывая, что в средах с низкой диэлектрической проницаемостью растущий макрокатион находится в ионной паре с комплексным анионом инициирующей системы, нельзя исключить и реакцию ограничения роста цепи по схеме II.

Возможность неполного участия виниловых групп, по-видимому, невелика, так как в реакциях сополимеризации [2] все двойные связи раскрываются полностью. Кроме того, в ИК-спектрах полимеров нет характеристического набора полос винилоксигрупп.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о том, что реакция ограничения роста цепи при катионной полимеризации ТВЭПЭ протекает по трем механизмам, один из которых связан с образованием концевых альдегидных групп; второй – с переносом протона от растущего макрокатиона к комплексному аниону инициирующей системы; третий – с передачей цепи на мономер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов Б.А., Морозова Л.В., Михалева А.И., Маркова М.В., Фельдман В.Д. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 4. С. 942.
2. Мощевитин А.И., Вдовина Г.Н., Крючков В.В., Ковалева М.П., Малышева С.В., Вяльых Е.П., Трофимов Б.А. А. с. 1207120 СССР. 1984.
3. Манцивода Г.П., Голентовская И.П., Вяльых Е.П., Малышева С.Ф., Сергеева Л.В. А. с. 1553538 СССР // Б. И. 1990. № 12.
4. Трофимов Б.А. Гетероатомные производные ацетилена. М.: Наука, 1981. С. 319.
5. Шостаковский М.Ф., Анненкова В.З., Иванова Л.Т., Гайцева Э.А. А. с. 229470 СССР // Б. И. 1968. № 1.
6. Бугун Л.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИрИОХ, 1976.
7. Круглова В.А., Липович В.Г., Тюкаевкина Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 4. С. 932.
8. Халиуллин А.К. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИрИОХ, 1970.

Cationic Polymerization of Pentaerythritol Tetravinyl Ether

**E. L. Zhankovich, L. G. Erofeeva, O. B. Kozyreva, L. V. Sherstyannikova,
S. F. Malysheva, and V. Z. Annenkova**

*Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk 664033 Russia*

Abstract—Polymerization of pentaerythritol tetravinyl ether in the presence of cationic initiator systems $M_{1.2}(SO_4)_{1.3}-H_2SO_4-H_2O$ (1 : 7.8–9.0 : 2) was studied for $M = Mg, Al, In$. Possible mechanisms of the chain growth initiation and limitation are suggested on the basis of IR and 1H NMR data.