

УДК 541.64:542.952

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ

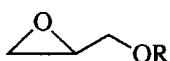
© 2004 г. Ю. П. Гетманчук, Е. В. Мокринская, А. Ю. Юхимец

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
01033 Киев, ул. Владимирская, 64

Поступила в редакцию 23.09.2003 г.
Принята в печать 08.04.2004 г.

Исследована кинетика катионной полимеризации алкил- и нафтилглицидиловых эфиров под действием эфирата трехфтористого бора. Рассчитаны эффективные константы скорости и активационные параметры процесса. Обнаружено существование предельного выхода олигомеров, который увеличивается с повышением температуры. Это явление объяснено разной основностью атомов кислорода в мономерах и образующихся из них олигомеров. Предложен механизм процесса.

Простые глицидиловые эфиры общей формулы

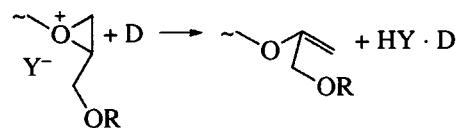


(R = алкил или арил) полимеризуются в присутствии анионных и катионных инициаторов с образованием олигомеров [1]. При катионной полимеризации арилглицидиловых эфиров (I) (R – полисопряженные ароматические циклы: 1- и 2-нафтил, 1- и 9-антраценил и др.) получаются низкоплавкие пленкообразующие олигомеры, нашедшие применение в качестве регистрирующих сред для фазовых голограмм [2–4]. Олигомеры алкилглицидиловых эфиров (II) представляют собой вязкие жидкости, способные растворять соли щелочных металлов. Такие растворы облашают ионной проводимостью и могут быть использованы в качестве электролитов в химических источниках тока [5].

В отличие от олигомеров II олигомеры I получаются со сравнительно невысоким выходом. Максимальный выход, например, олигомера 9-антраценилглицидилового эфира составляет менее 50%. Трудности, возникающие при выделении оставшегося в системе мономера и его последующей очистке, делают этот процесс малоперспективным. Учитывая практическую ценность мономеров и олигомеров I, представлялось целесообразным исследовать кинетику катионной по-

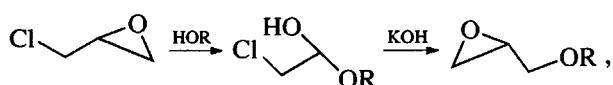
лимеризации мономеров I и II, с целью установления причины невысокой конверсии соединений I и дальнейшего поиска оптимальных условий полимеризации.

Невозможность получения высокомолекулярных полимеров глицидиловых эфиров при их катионной полимеризации объясняется прохождением реакций передачи цепи по схеме



Здесь D – молекула донора (основания), содержащая атомы кислорода, например мономера или олигомера.

Взаимодействием эпихлоргидрина с соответствующими спиртами и фенолами нами были синтезированы следующие мономеры:



где R = CH₃ – метилглицидиловый эфир (МГЭ), бесцветная жидкость, T_{кип} = 115–118°C [6]; R = (CH₃)₂CH – изопропилглицидиловый эфир (ИГЭ), бесцветная жидкость, T_{кип} = 131–134°C [6]; R = C₄H₉ – бутилглицидиловый эфир (БГЭ), бесцветная жидкость, T_{кип} = 164–166°C [7]; R = α-C₁₀H₇ – α-нафтилглицидиловый эфир (α-НГЭ), бесцветная маслянистая жидкость, T_{кип} = 179–181°C при

E-mail: svg@macro.chem.univ.kiev.ua (Мокринская Елена Викторовна).

2 мм рт. ст. [7]; R = β -C₁₀H₇ – β -нафтилглицидиловый эфир (β -НГЭ), белый порошок, $T_{mp} = 63\text{--}64^\circ\text{C}$ [7]. Чистоту мономеров определяли с помощью хроматографического (ГХ и ТСХ) и функционального (содержание эпоксидных групп) анализов. Во всех случаях содержание основного вещества было не ниже 99.96%.

Полимеризацию проводили в присутствии эфирата трехфтористого бора в массе и толуольных растворах. Отобранные из термостатируемого реактора аликвоты реакционной смеси через определенные промежутки времени заливали избыtkом соляной кислоты, которую затем титровали щелочью.

Константы скорости полимеризации синтезированных мономеров k_p , а также значения предэкспонентов A в уравнении Аррениуса и энергий активации E_a приведены в таблице. На рис. 1 показаны кинетические кривые катионной полимеризации глицидиловых эфиров при 0°C . Полимеризация во всех случаях (кроме МГЭ) проходит с запределиванием выхода, причем конверсия и скорость образования соответствующего олигомера всегда выше у соединения II. Интересным наблюдением оказалось также увеличение выхода олигомеров с повышением температуры (рис. 2). Выше 10°C выход олигомеров II приближается к 100%. Для олигомеров I запределивание практически полностью не исчезает. Однако при $T > 60^\circ\text{C}$ выход олигомеров составляет 60–70%. Подобное явление описано для катионной полимеризации фен-

нилглицидилового эфира в работе [8]. Авторы этой публикации объясняют запределивание выхода соответствующего олигомера обрывом кинетической цепи по схеме

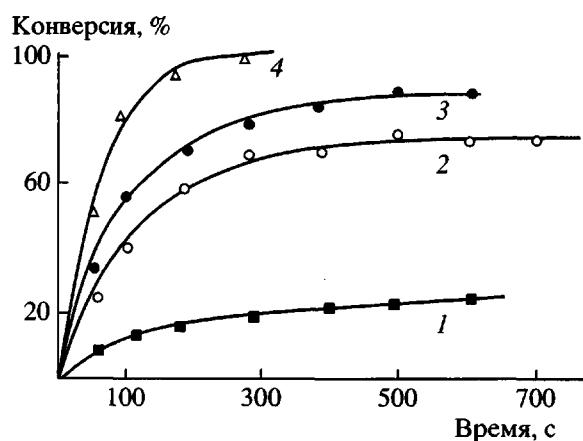
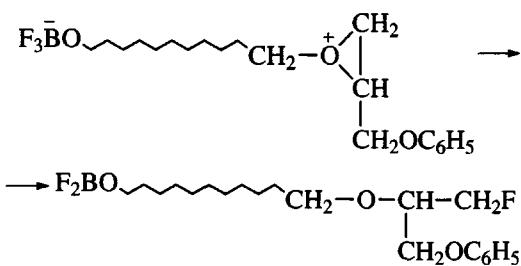


Рис. 1. Кинетические кривые катионной полимеризации глицидиловых эфиров β -НГЭ (1), ИГЭ (2), БГЭ (3), МГЭ (4) при 0°C в толуоле в присутствии 1.5 мол. % $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Концентрация мономеров 1 моль/л.

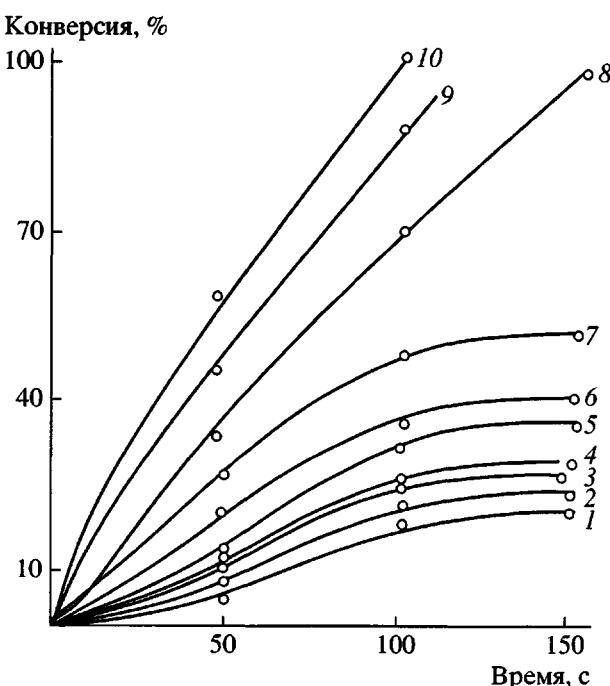
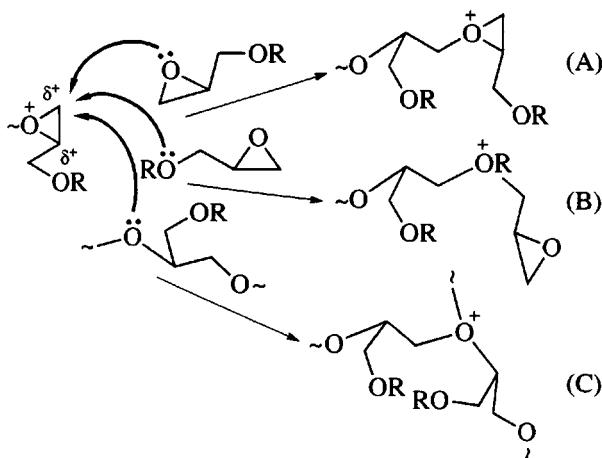


Рис. 2. Кинетические кривые скорости полимеризации глицидиловых эфиров β -НГЭ (1, 3), α -НГЭ (2, 5), ИГЭ (4, 8), БГЭ (6, 9) и МГЭ (7, 10) при $+10$ (1, 2, 8–10), $+20$ (3, 5) и -10°C (4, 6, 7) в присутствии 1.5 мол. % $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Концентрация мономеров 1 моль/л.

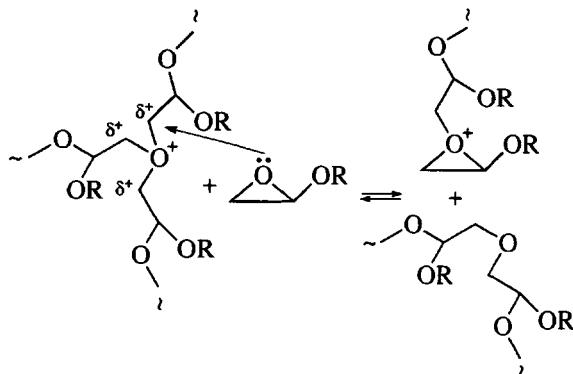
Не отрицая принципиальной возможности такого обрыва, следует заметить, что в этой ситуации не должно было бы наблюдаться увеличения выхода олигомеров с повышением температуры, а скорее наоборот. С нашей точки зрения необычный ход катионной полимеризации глицидиловых эфиров объясняется тем, что активные центры параллельно с реакцией роста цепи вступают в реакции его ограничения. Ниже предлагается механизм такого процесса.

Активными центрами катионной полимеризации эпоксидов являются третичные ионы оксония. Знак плюс, стоящий у ониевого атома, означает не столько его заряд, сколько то, что его неподеленная пара *p*-электронов использована для образования дополнительной ковалентной связи, а сам ониевый атом приобретает акцепторные свойства. Частичные положительные заряды при этом возникают на атомах непосредственно связанных с ониевым ионом. На приведенной ниже схеме такой частичный положительный заряд δ^+ обозначен на атоме углерода эпоксидного цикла.

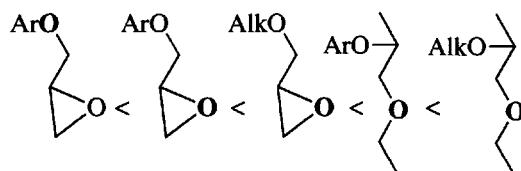


Как видно, кинетика катионной полимеризации глицидиловых эфиров усложняется присутствием в молекулах этих мономеров двух центров основности – эпоксидного и эфирного атомов кислорода. Активный центр может прореагировать с каждым из них, но в случае реакции (В) образуется особенно пространственно экранированный оксониевый ион, по-видимому, мало доступный для мономеров I. Кроме того, по мере прохождения полимеризации наблюдается взаимодействие активных центров с атомами кислорода, находящимися в макромолекулах олигомера (реакция (С)). Образующийся при этом макро-

оксониевый кацион далее реагирует с мономером по схеме передачи цепи с разрывом [9]



Возникающее здесь равновесие зависит от основности мономера и стерических препятствий, создаваемых заместителями R. По нашим расчетам и литературным данным [10], основность атомов кислорода в исследуемых мономерах и олигомерах (атомы кислорода выделены полужирным шрифтом) изменяется в следующем ряду;



Меньшая основность мономеров I по сравнению с мономерами II объясняется как частичной делокализацией неподеленной пары электронов эфирного кислорода ароматическим заместителем, так и влиянием отрицательного полярного (индуктивного) эффекта арилокси-заместителя на эпоксидный атом кислорода. Кроме того, взаимодействие мономеров I со своим олигомером по приведенной выше схеме тормозится за счет стерических препятствий нафтильных заместителей.

Таким образом, явление запределивания выхода олигомеров глицидиловых эфиров при их катионной полимеризации всецело зависит от устойчивости макрокатиона оксония и его способности вступать в реакцию передачи цепи с разрывом. По мере накопления олигомера в реакционной системе этот процесс становится доминирующим. Если равновесие реакции передачи цепи с разрывом для олигомеров II может быть полностью сдвинуто вправо, то для олигомеров I этого достигнуть невозможно не только за счет

низкой основности реагентов, сколько из-за стерических препятствий, создаваемых ароматическими заместителями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерусалимский Б.Л., Любецкий С.Г. Процессы ионной полимеризации. Л.: Химия, 1974.
2. Гетманчук Ю.П., Лазникова И.Д. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1993. Т. 38. № 20. С. 42.
3. Гетманчук Ю.П., Кудренко В.А., Соколов Н.И. // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 12. С. 1326.
4. Гетманчук Ю.П., Ицковская И.Н. // Укр. хим. журн. 1998. Т. 64. № 4. С. 141.
5. Гетманчук Ю.П., Присяжный В.Д., Юхимец А.Ю. // Укр. хим. журн. 2001. Т. 67. № 11. С. 57.
6. Jarry S., Golls K. // Ann. Pharm. 1985. V. 43. № 2. P. 183.
7. Малиновский М.С. Окиси олефинов и их производных. М.: Госхимиздат, 1961.
8. Krejcar E., Luňák S. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 17. P. 643.
9. Розенберг Е.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
10. Penchek S., Kubisa P., Matyaszevski K. Cationic Ring-Opening Polymerization of Heterocyclic Monomers. Berlin: Springer-Verlag, 1980.

Cationic Polymerization of Glycidyl Ethers

Yu. P. Getmanchuk, E. V. Mokrinskaya, and A. Yu. Yukhimets

*Shevchenko National University,
Vladimirskaya ul. 64, Kiev, 01033 Ukraine*

Abstract—The kinetics of the cationic polymerization of alkyl- and naphthyl glycidyl ethers in the presence of boron fluoride etherate was investigated. The effective rate constants and the activation parameters of the process were calculated. The existence of an ultimate yield of oligomers that increases with temperature was established. This phenomenon was accounted for by different basicities of oxygen atoms in the monomers and the related oligomers. The mechanism of the process was proposed.