

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
 α -ОКИСЕЙ

Л. А. Бакало и Б. А. Кренцель

ОГЛАВЛЕНИЕ

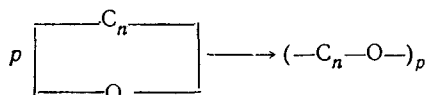
1. Краткая история вопроса	657
2. Структурные особенности мономеров, содержащих эпоксидную группировку	657
3. Катализаторы полимеризации органических окисей	658
4. О механизме полимеризации	664
5. Свойства и строение полиокисей	667

1. КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ВОПРОСА

После открытия возможности получения стабильного полимера — простейшего альдегида полиформальдегида, обладающего ценным комплексом технических свойств, все больший интерес проявляется к различным вопросам полимеризации альдегидов и кетонов по $C=O$ связи, а также окисей α -олефинов с раскрытием трехчленного кислородсодержащего цикла¹⁻¹⁵.

Во всех этих случаях образуются гетероцепные полимеры, относящиеся к классу полиэфиров, которые нашли, благодаря своим ценным свойствам, практическое применение во многих областях современной техники.

В общем виде полимеризация кислородсодержащих мономеров с образованием полиэфиров может быть представлена следующим образом:



В зависимости от значения n образуются полимеры различных типов: при $n=1$ — полиальдегиды (полиформальдегид, полиацетальдегид

и др.); $n=2$ — полиалкиленоксиды; $n=3$ $\left(\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH_2-C-CH_2-O \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \right)_p$ — «Пентон»; $n=4$ — политетрагидрофуран.

В настоящей статье мы рассмотрим только одну из возможностей получения полиэфиров — каталитическую полимеризацию органических α -окисей олефинов и их замещенных.

2. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ЭПОКСИДНУЮ ГРУППИРОВКУ

Органические окиси могут рассматриваться как внутренние эфиры 1,2-гликолей. В отличие от простых эфиров они обладают повышенной реакционной способностью. Это отмечали еще Вюрц¹, затем Брюль². Большое распространение получило объяснение повышенной реакционной способности за счет наличия «напряжения» в трехчленном цикле в соответствии с теорией Байера³. Зимаковым были подробно рассмотрены особенности строения окиси этилена в связи с ее химическими и

физическими свойствами⁴. Тогда же было отмечено, что окись этилена в ее реакциях похожа на этилен, и что это сходство должно основываться на глубокой аналогии в строении обеих молекул⁵. В 1947 г. на страницах английского журнала *Nature* развернулась дискуссия по вопросу особенностей строения окиси этилена и циклопропана⁶. Итогом этой дискуссии была статья Вэлча⁷. Основываясь на опытных данных, Вэлч приходит к выводу, что окись этилена содержит электронные связи, по своей лабильности более похожие на π -связи олефинов, чем на нормальные C—C и C—O связи. Несколькими независимыми путями доказано наличие в молекулах окиси этилена и циклопропана гибридизации валентных электронов углеродных атомов не sp^3 , как у парафинов, а sp^2 , как у олефинов. В настоящее время родственный характер связей в олефинах и α -окисях общепризнан⁸. Особая реакционная способность α -окисей объясняется тем, что в результате значительного искажения валентных углов в молекуле изменяется валентное состояние, и между атомами образуются качественно новые, легко поляризуемые, а, следовательно, реакционноспособные связи. Различные заместители у трехчленного цикла либо ослабляют, либо усиливают поляризацию и соответственно оказывают существенное влияние на реакционную способность окиси. Из аналогии в строении этилена и окиси этилена вытекает способность эпокисоединений в определенных условиях подвергаться полимеризации аналогично олефинам с образованием высокомолекулярных соединений.

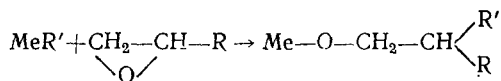
3. КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ

Много работ посвящено исследованию полимеризации окисей α -алкиленов, в частности, окиси этилена^{9, 10} и окиси пропилена^{11–25}.

Каталитическая полимеризация окиси этилена впервые была проведена Штаудингером и Швейцером^{5, 6, 26, 27}. В качестве катализаторов были использованы щелочные металлы (Na, K) их гидроксиды и амины. Исследовано каталитическое действие ряда кислот Льюиса: $AlCl_3$, $FeBr_3$, $SnCl_4$ и др., окислов металлов (Al_2O_3 , SiO_2 и др.) и металлоорганических катализаторов^{9, 12, 17, 28–31}. Получаемые с этими катализаторами полиоксиэтилены представляют собой жидкие или воскообразные продукты с молекулярным весом порядка десятков тысяч. При использовании в качестве катализаторов гидроксидов щелочноземельных металлов, особенно $Be(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$, удалось повысить молекулярный вес полимера до сотен тысяч³¹.

Активные катализаторы полимеризации органических окисей представлены в табл. 1.

Катализаторы I, II и III являются алкоксидами металлов с добавками или без добавок галогенидов металлов^{12, 14, 15, 32, 33}. Катализаторы IV и V^{13, 34} — металлоорганические соединения, реагирующие с окисями с образованием соответствующих алкоксидов металлов по уравнению:



Поэтому активность катализатора в процессе полимеризации определяется в значительной мере активностью соответствующего алкоксида металла.

Для активных катализаторов VII^{16, 35, 36} предполагаются следующие структуры: $RMeO(MeO)_p MeR$; $ROMe(OMe)_p OMeR$; $ROMe(OMe)_p OMeOR$

Катализатор VII¹⁷ мало активен и дает полимеры низкого молекулярного веса. В то же время он в присутствии металлоорганического

ТАБЛИЦА 1

Катализаторы полимеризации органических окисей *

№№	Название катализатора	Формула	Ссылки на литературу
I.	Алкоксиды металлов	$Al(OR)_3$; $Zn(OR)_2$; $Fe(OR)_3$	12, 14, 3, 2
II.	Алкоксикомплексы	$MgAl(OR)_5$; $CaAl(OR)_5$	15
III.	Алкоксиды металлов + галогениды металлов	$Al(OR)_3 + ZnCl_2 + FeCl_2$ $Ti(OR)_4 + ZnCl_2$	32, 33
IV.	Алкилы металлов	AlR_3 , ZnR_2 , MgR_2	13, 34
V.	Металлалкил + галогенид металла	$AlR_3 + FeCl_3$; $AlR_3 + NaF$	15, 34
VI.	Металлалкил + вода	AlR_3 , MgR_2 , $ZnR_2 + H_2O$	16, 35, 36
VII.	Оксид алюминия	Al_2O_3 (актив.)	13, 17
VIII.	Алюмосиликат + алкилметалл	$Al_2O_3 : SiO_2$ (13 : 87 в. ч.) $+ ZnR_2$, AlR_3	13
IX.	Катализатор Пруита—Багета	комплекс $FeCl_3 \times$ окись пропилена	11, 18, 19, 37
X.	Частично гидролизированный $FeCl_3 \times$ окись пропилена	$FeCl_3 \times$ окись пропилена + H_2O	12, 38
XI.	Карбонаты щелочноземельных металлов	$SrCO_3$; $CaCO_3$; $BaCO_3$	23
XII.	Гидроокиси щелочных металлов	KOH , $NaOH$ (поршкообразн.)	11, 39
XIII.	Кислоты Льюиса	$FeCl_3$; $AlCl_3$; $SnCl_4$; BF_3	12, 40
XIV.	Эфират фтористого бора	$BF_3 \cdot Et_2O$	41

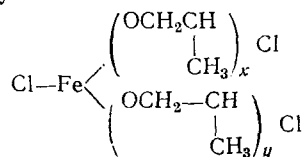
* Перечисленные катализаторы оказываются активными при полимеризации разных эпокисоединений. Полученные полимеры отличаются мол. весом и соответствующими свойствами.

сокатализатора (AlR_3 , ZnR_2) дает полимеры высокого молекулярного веса из окиси этилена и окиси пропилена¹³. Катализатор IX, так называемый «комплексный» катализатор Пруита и Багета¹⁸, получается из безводного хлорного или бромного железа и окиси пропилена. В своих первых работах Прайс с сотрудниками¹¹ и позднее Колкло и Джи¹² наблюдали, что полимеризация окиси пропилена на безводном хлорном железе протекает в две стадии.

Первая — быстрая, протекает при комнатной температуре; далее при этой температуре полимеризация не идет. При повышении температуры до оптимальной (80°) полимеризация проходит с 100% превращением мономера.

Колкло и Джи¹² исследовали продукт, получаемый на первой стадии. Они нашли, что с каждым молем безводного хлорного железа связывается пять молей окиси пропилена. Определяя количественно содержание иона хлора в полученном катализаторе, они показали, что содержание Cl^- немного превышает один эквивалент на исходное количество комплекса $FeCl_3 \times$ окись пропилена. Это свидетельствовало о

гом, что в молекуле хлорного железа только два атома хлора замещаются окисью пропилена. Предполагается, что продукт реакции имеет следующую структуру:



где $x+y=5$.

В нашей работе²⁰ по получению и исследованию этой каталитической системы, показано, что катализаторы, полученные по методикам Пруита, Багета¹⁸ и Прайса¹¹, с одной стороны, и Борковка и Джексона¹⁹, — с другой, имеют различный элементарный состав, разные ИК-спектры и отличаются по своей каталитической активности при полимеризации окиси пропилена и эпихлоргидрина. Отличие в элементарном составе катализаторов иллюстрируется табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Элементарный состав катализаторов $\text{FeCl}_3 \cdot \text{о. п.}^*$

Катализатор		С, %	Н, %	Cl, %	Fe, %
FeCl ₃ ×о. п.	Эфир	41,31	7,35	18,90	11,95
		41,35	7,40	18,88	11,36
FeCl ₃ ×о. п.	CCl ₄	30,45	5,58	21,26	16,22
		30,25	5,44	21,28	16,12
Примечание:		11,02	4,11	38,51	24,17
FeCl ₃ ×эфир		12,05	4,17	38,49	24,40

* о. п. — окись пропилена

Это различие, по нашему мнению, объясняется тем, что при получении катализатора в эфире происходит координационное связывание эфира с безводным FeCl_3 или катализатором $\text{FeCl}_3 \cdot \text{о. п.}$ с образованием соединений типа оксониевых. Последнее обстоятельство создает дополнительные стерические препятствия при полимеризации. Для подтверждения этого предположения безводное хлорное железо растворяли в условиях синтеза «комплекса» в сухом эфире. После удаления эфира и глубокого вакуумирования остаток имел указанный выше состав (см. примечание табл. 2).

Окись пропилена полимеризовалась на этом катализаторе со степенью превращения, не превышающей 40—50%, и давала полимер низкого молекулярного веса (характеристическая вязкость в бензоле равна 0,08—0,1). Нами показано, что с одним молем безводного хлорного железа связывается 4 моля окиси пропилена, что подтверждается данными по синтезу и исследованию полученного катализатора²⁰. Катализатор, синтезируемый из безводного хлорного железа и окиси пропилена, представляет большой интерес, так как полимеризация ряда окисей: пропилена, бутилена, монооксидвинила, эпихлоргидрина протекает на нем стереоспецифично, подобно стереоспецифической полимеризации α -олефинов на катализаторах Циглера — Натта^{21, 22}. Этот катализатор растворяется в мономере и может быть модифицирован различными добавками, что приводит к получению полиокисей олефинов регулярного строения и различного молекулярного веса¹².

Катализаторы XI (см. табл. 1) — карбонаты щелочноземельных металлов — чрезвычайно активны при полимеризации окиси этилена²³. Активны при полимеризации также порошкообразные гидроокиси щелочных металлов. Прайс с сотрудниками^{11, 24} показал, что едкое кали является активным катализатором полимеризации окиси пропилена при комнатной температуре. Перспективную бинарную систему предлагают Фурукава с сотрудниками¹³. Система эта состоит из промышленной

ТАБЛИЦА 3

Полимеризация окиси этилена на катализаторах Al_2O_3 , SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ и алкилах металлов (0,25 мол. мономера, первой компоненты 5 г, 0,0125 мол. алкила металла, температура комнатная, 20 час., атмосфера азота)

Катализатор	Растворитель	Превраще- ние, %	$[\eta]$
Al_2O_3^a	бензол	56	1,0
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B} (n. \text{C}_4\text{H}_9)_3$	то же	40	0,6
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Zn} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	» »	87	4,1
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cd} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	» »	34	9,4
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{ Mg Br}$	эфир + бензол	29	3,4
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	бензол	2,7	3,5
SiO_2	гексан	0	—
$\text{SiO}_2 + \text{Zn} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	гексан	0	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2^b$	бензол	0	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B} (nC_4H_9)_3$	бензол	13	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Zn} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	бензол	26	2,9
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cd} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	бензол	3	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \text{ Mg Br}$	Эфир + бензол	44	1,7
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	бензол	следы	—
Чистые алкилы метал- лов не активны		0	—

^a Промышленный катализатор (8—14 меш)

^b Катализатор крекинга нефти $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (13 : 87)

гранулированной окиси алюминия или катализатора крекинга нефти $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (13:87 весовые части) и металлоорганического соединения.

Исследована каталитическая активность большого числа металл-алкилов. На этих системах широко изучена полимеризация окисей этилена и пропилена (см. табл. 3 и 4).

Интересен факт, отмечаемый в ряде работ, что полимеризация окисей олефинов на чистых металлоорганических системах не приводит к получению регулярных полимеров высокого молекулярного веса^{16, 35}. Отмечена положительная роль воды и спиртов. Эффект этого сокаталитического влияния иллюстрируется работой Фурукава с сотрудниками³⁵.

Оптимальное молярное отношение воды к диэтилцинку 1 : 1. Этот катализатор дает кристаллический полимер рацемической окиси про-

ТАБЛИЦА 4

Полимеризация окиси пропилена на катализаторах Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ и алкилах металлов (0,25 мол. мономера, 5 г 1-й компоненты, 0,0125 мол. алкила металла, температура комнатная, 65 час, атмосфера азота)

Катализатор	Растворитель	Превращ. %	$[\eta]$
Al_2O_3^a	гексан	24	0,6
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B} (n\text{C}_4\text{H}_9)_3$	бензол	10	слегка вязкий
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al} (\text{C}_2\text{H}_5)_3$	гексан	21	1,3
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Zn} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	гексан	27	2,3
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cd} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	бензол	38	4,2
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Mg Br}$	Эфир + бензол	9	0,5
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	гексан + бензол	8	0,9
SiO_2	гексан	0	—
$\text{SiO}_2 + \text{Al} (\text{C}_2\text{H}_5)_3$	гексан	20	1,9
$\text{SiO}_2 + \text{остальные алкилы}$	бензол, гексан	0	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2^b$	гексан	3	жидкий
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B} (n\text{C}_4\text{H}_9)_3$	бензол	32	жидкий
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al} (\text{C}_2\text{H}_5)_3$	гексан	23	0,4
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Zn} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	гексан	60	3,1
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cd} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$	бензол	1	0,6
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Mg Br}$	Эфир + бензол	20	вязкий полутверд.
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	Гексан+бензол	1	жидкий
Чистые алкилы, за исключением $\text{Al} (\text{C}_2\text{H}_5)_3$, не активны			

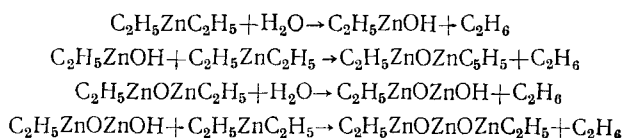
^a Промышленный Al_2O_3 (8—14 меш)

^b Катализатор крекинга нефти $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (13 : 87)

пилена (15,9% крист. части). При добавлении воды к диэтилцинку в гексане образуется полутвердый осадок и раствор желтеет. После удаления гексана и избытка диэтилцинка вакуумированием в остатке получалось желтое, вязкое масло, так называемая фракция А, которая была чрезвычайно активной при полимеризации. Элементарный состав ее следующий:

С — 15,4% Грамматомное отношение
 Н — 3,27% С : Н : О : Zn = 4,0 : 10,1 : 2,8 : 3,2
 О — 14,2%
 Zn — 67,1%

Предполагаются следующие возможные реакции:



и т. д.

Таким образом, получается смесь соединений с общей формулой $C_2H_5ZnO(ZnO)_pZnC_2H_5$, где $p = 0$ или любому положительному числу.

Эти катализаторы не растворимы в реакционной среде.

Большую группу неорганических окисей в сочетании с диэтилцинком исследовал Окасаки²⁵. Бинарный катализатор готовили обработкой активированных предварительно окисей различными количествами диэтилцинка. Исследованы следующие окиси металлов: Bi_2O_3 , MgO , CaO , BaO , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , TiO_2 , SnO , MnO_2 , V_2O_5 , Sb_2O_3 , ZnO и фториды CaF_2 и NaF .

Мономер — окись пропилена. Выход полимера и характеристическая вязкость его зависели от количества прибавляемого диэтилцинка. Что же касается роли окисла металла, то отмечено, что каталитическая активность системы возрастает с усилением ионного характера связи в окисле или фториде.

В табл. 6 приведены данные по синтезу полиэпоксисоединений на указанных выше каталитических системах. Отобраны опыты, при которых получены твердые полимеры высокого молекулярного веса с хорошим выходом, либо высокомолекулярные жидкости, если твердый полимер из данного мономера не получен.

ТАБЛИЦА 5

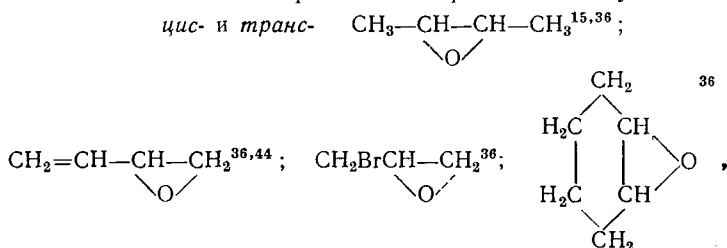
(3,5 мл окиси пропилена, 3,5 мл гексана, 3 мол. % диэтилцинка, температура комнатная, 24 часа атмосфера азота)

$H_2O/Zn (C_2H_5)_2$ моль/моль	Превраще- ние, %	$[\eta]$
0	0	—
0,25	Следы	—
0,50	10,7	2,3
1,00	78,3	5,4
2,00	0	—
3,00	0	—

ТАБЛИЦА 6

Мономер	Катализатор	Условия полимеризации		Конверсия, %	Выход твердого полимера, %	Физические свойства		Ссылка на литературу
		Т, °С	Время,			Т. пл., °С	Характ. вязк., $[\eta]$	
	$Al_2O_3 + Zn (C_2H_5)_2$	Комн.	20 час.	87			4,1	42
	$FeCl_3 \cdot o. п.$	80	55 »	80	10	71—77		11
	$Al (CH_3)_3$ в <i>n</i> -гексане	(78) комн.	6 дней	57,2	91,4	155		41
	$BF_3 \cdot Et_2O$	(—68) комн.	24 час.	98	Вязкая жидкость			41
	$BF_3 \cdot Et_2O$	комн.	72 час.	51,3	Не плавится выше 300°			41
	$FeCl_3 \cdot o. п.$	80	41 час.	78,5	60,7	115		43
	$KOH, NaOH$	80				180—190		39
	$AlCl_3$	80	3 дня	52	вязкая жидкость		0,018	12

Кроме отмеченных мономеров полимеризации могут подвергаться:



глицидиловые эфиры (метил, этил, изопропил, изобутил, аллил). Однако по полимеризации этих мономеров имеются единичные данные, приводимые в патентах^{15, 44} и письмах в редакцию³⁶.

4. О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Механизмы реакции полимеризации органических окисей только предположительны, так как специальных исследований по этому вопросу почти нет⁴⁵. Отмечено, что полимеризация — цепной процесс, включающий медленное зарождение активных центров и быстрый рост цепи при сравнительно небольшом повышении молекулярного веса с момента начала реакции до конца²³.

При полимеризации окиси этилена на катализаторе $\text{Be}(\text{OH})_2$ наблюдается иная картина. Молекулярный вес полимера непрерывно возрастает в процессе полимеризации^{30, 31}.

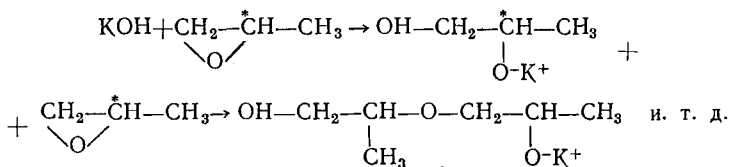
ТАБЛИЦА 7
Полимеризация окиси этилена на $\text{Be}(\text{OH})_2$ при 75°

Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	$\eta_{\text{уд}}$ С	Молекулярный вес
4	5,7	0,17	6200
9	50,3	0,48	28600
20	78	0,73	72500
29	90	0,85	115000

В табл. 7 показано, что увеличение молекулярного веса идет почти симбатно росту общего количества образовавшегося полимера.

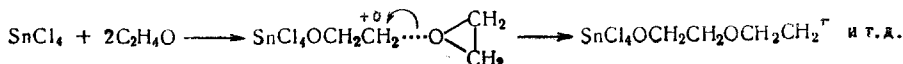
Относительно характера полимеризации высказываются различные предположения. Прайс¹¹ описал два полимера полипропиленок-

сида и показал, что при применении порошкообразного едкого кали в качестве катализатора из мономера в *l*-форме образуется кристаллический полимер с т. пл. 55,5—56,5°, а из рацемической смеси — жидкий аморфный продукт того же молекулярного веса (порядка нескольких десятков тысяч). Сохранение конфигурации асимметрического атома углерода объясняют размыканием цикла со стороны первичного углеродного атома и образованием вторичного алкоголята калия:

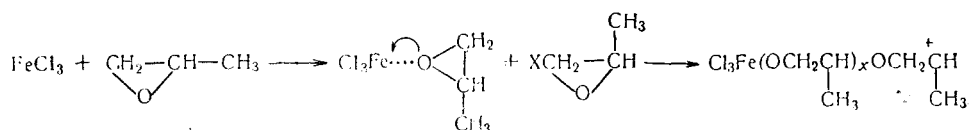


Из рацемического мономера получается рацемическая смесь полимерных молекул. Полимеризация анионная.

При использовании в качестве катализаторов кислот Льюиса Ворсфорд и Истхэм для полимеризации окиси этилена предполагают катионный механизм⁴⁰:

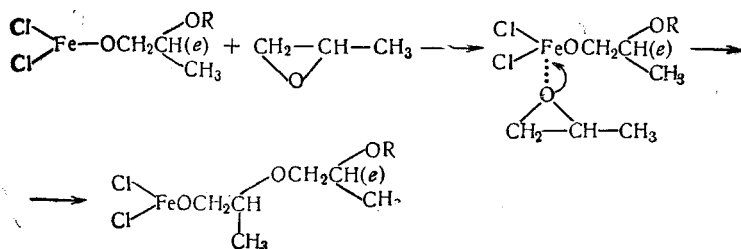


Полимеризация на безводном хлорном железе, как отмечалось выше, проходит в две стадии. Джи¹², исследуя продукт, получаемый на первой стадии, отмечает, что она протекает по катионному пути:



На атоме железа аналогично растет вторая полимерная цепь. Первая стадия заканчивается передачей ионов хлора с образованием соединения, которому приписывается структура $\text{ClFe}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$.

Далее полимеризация протекает по координационно-ионному механизму. Схема актов комплексообразования и роста по Прайсу¹¹ изображена для одной связи OR (аналогично протекает по второй).



В данном случае, наряду с кристаллическим полимером полиоксипропилена, всегда образуется аморфный, того же молекулярного веса независимо от того, получен ли он из мономера в *l*- или *d*-форме, или же из рацемической смеси. Это дает основание предполагать, что в процессе полимеризации возможно изменение конфигурации асимметрического атома углерода. Корей⁴⁵ согласен с предполагаемым Прайсом¹¹ механизмом «координационной полимеризации», но считает, что полимеризация на хлорном железе протекает с сохранением конфигурации у асимметрического центра, так как полимер, полученный из *l*-окиси пропиленов обладает тем же удельным вращением, что и полученный при использовании в качестве катализатора едкого кали. Однако он не принимает во внимание того факта, что при полимеризации *l*-окиси пропиленов наряду с кристаллическим, оптически активным полимером получается аморфный, оптически неактивный. Он же считает, что при полимеризации *dl*-эпоксида растущая цепь избирательно реагирует с тем энантиомером, который включен в стадию образования катализатора, так как такое присоединение стерически наиболее выгодно. Одинаковое значение температуры плавления для кристаллических фракций, полученных из *l*- и *dl*-мономеров, и отсутствие оптической активности у кристаллического полимера из мономерного рацемата свидетельствуют о том, что полимерный рацемат является смесью *l*- и *d*-макромолекул.

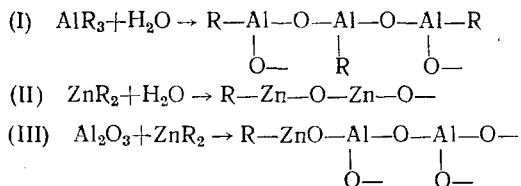
Причина стереорегулярности, по мнению Прайса, лежит в гетерогенности применяемой каталитической системы. Образование координационного комплекса происходит в результате хемосорбции мономера на диспергированных в реакционной среде микрокристаллах катализатора¹¹. Однако это предположение Прайса подлежит обсуждению, так как нами показано, что система мономер — катализатор ($\text{FeCl}_3 \times \text{X.o. п.} + \text{эпихлоргидрин}$) полностью гомогенна²⁰. Последнее подтверждалось фильтрованием раствора катализатора в мономере через бактериальный фильтр с величиной пор 0,7—1 микрон. Причем, фильтрат был так же активен, как исходный раствор.

По нашему мнению, причина стереорегулярности заложена в оптической природе мономеров и чрезвычайно сложной структуре катализаторов, типа алкоколятов, создающей стерические препятствия при присоединении молекулы мономера. Ориентация мономерной молекулы происходит на стадии образования координационного комплекса мономера с молекулой катализатора. Координация осуществляется за счет свободной пары электронов на кислороде трехчленного цикла и незаполненного *d*-электронного уровня атома железа.

Показано ¹², что в присутствии воды третий ион хлора вытесняется из катализатора Cl-Fe(ORCl)_2 при нагревании до температуры полимеризации (80°). Еще не выяснено, является ли этот гидролизованный катализатор соединением типа OHFeOR_2 , Fe(OR)_3 или $(\text{OR})_2\text{Fe-O-Fe(OR)}_2$. Важно то, что действие воды повышает выход кристаллического полимера, следовательно, такой катализатор создает большие пространственные препятствия при присоединении мономера.

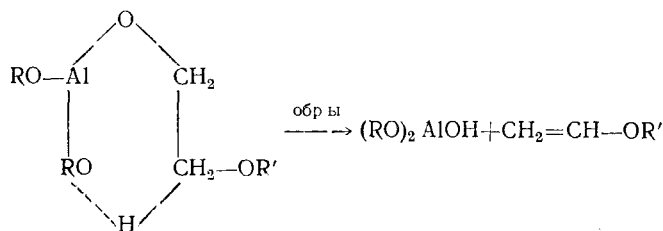
При полимеризации эпоксисоединений на металлоорганических и алкоксидных системах замечено, что и в этом случае причина стереорегулярности лежит в гетерогенности системы. Эберт и Прайс ⁴⁶ сообщают, что каталитические растворы триэтилалюминия дают конус Тиндала и содержат, следовательно, коллоидальные частицы, которые, вероятно, образуются при взаимодействии алкилалюминия с водой или кислородом. Поверхность этих коллоидов создает общие стерические препятствия и обеспечивает необходимый ближний порядок в полимеризующейся системе.

Структура каталитической системы алкилалюминий+вода в некоторой степени подобна системам диэтилцинк+вода и $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZnEt}_2$, предложенным Фурукавой ³⁵:



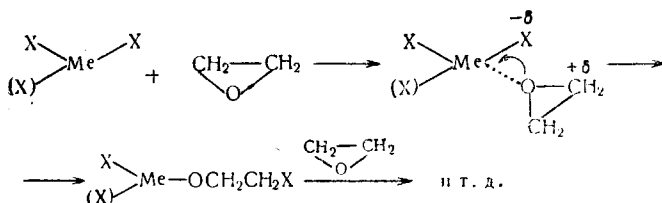
Поверхность этих структур, обеспечивая активность с одной стороны, создает главные пространственные препятствия, благодаря чему мономер адсорбируется регулярно.

О механизме полимеризации на системах изопропилат и пропилат алюминия в сочетании с безводным хлористым цинком высказываются не вполне четкие предположения. В ранних работах Прайса с сотрудниками ³² указано, что при полимеризации окиси пропилена с изопропилатом алюминия после начального периода, проходящего с заметной скоростью, процесс быстро прекращается. Это «автоингибирование» предотвращали добавлением безводного хлористого цинка. Исходя из схемы «координационного роста», предполагалось, что инициирование и рост цепи происходит на $\text{Al}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$. В результате обрыва цепи образуется ненасыщенная полимерная молекула и неактивное соединение $(\text{OR})_2\text{AlOH}$:



Роль хлористого цинка заключается в превращении неактивной формы $\text{Al}(\text{OR})_2\text{OH}$ в активную — $\text{Al}(\text{OR})_2\text{Cl}$.

В более поздних работах¹⁰ отмечается, что оба катализатора (алкоголят алюминия и хлористый цинк) взаимодействуют независимо друг от друга с окисью этилена или пропилена и схема «координационного роста» может быть предложена для каждого:



где $\text{Me} = \text{Zn}$ или Al ; $\text{X} = \text{Cl}$ или $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$.

Как только мономерная молекула координируется с атомом металла, катионный характер углерода, связанного с кислородом, проявляется в большей степени. Анионный характер иона хлора или изопропилатной группы также возрастает, промотируя миграцию мономера. Хлористый цинк сам по себе, кроме того, является катализатором полимеризации окиси этилена и пропилена.

5. СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ПОЛИОКИСЕЙ

Свойства описанных в литературе полиэфиров исследованы слабо. В ряде работ приведены значения температур плавления, характеристической вязкости, растворимости, реже рентгенограммы и данные инфракрасной спектроскопии. Определение молекулярных весов различными методами проводилось только в некоторых работах^{10, 13, 24, 33}. Концевые гидроксильные группы определялись методом фталилирования¹⁰, возможная ненасыщенность — бромированием полимера, растворенного в хлороформе¹⁰. В полиоксипропилене²⁴, полученном на порошкообразном едком кали при комнатной температуре, имелись как гидроксильные группы, так и двойные связи. Отношение гидроксильного числа к бромному равно 1 : 0,67.

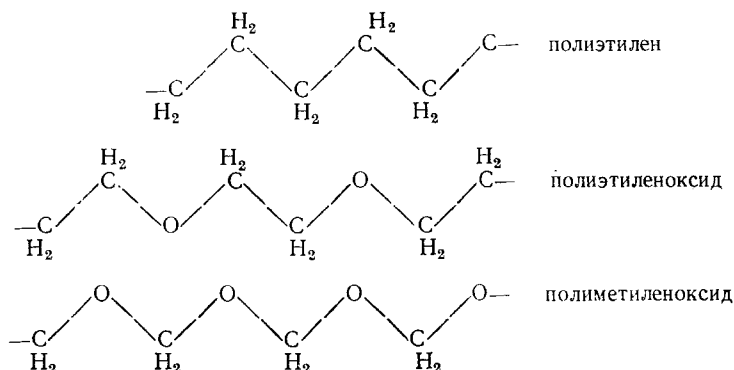
О свойствах полимера окиси этилена, полученного на системе изопропилат алюминия + хлористый цинк, приводятся противоречивые данные. Миллер и Прайс³³ определили ненасыщенность в количестве одной двойной связи на полимерную молекулу; Эберт и Прайс¹⁰ для полиоксиэтилена, полученного в аналогичных условиях, не обнаружили двойных связей. Мы можем отметить, что при определении гидроксильных групп и ненасыщенности в полиэпихлоргидрине, полученном на катализаторе Пруита и Багета ($\text{FeCl}_3 \times \text{o. п.}$), по описанным методикам^{10, 47} не было получено воспроизводимых результатов, причины этого еще не выяснены.

Молекулярные веса жидких полимеров определялись криоскопическим путем в бензоле, либо по Раути в циклопентадеканале ($k_f = 21,3$) или *p*-нитротолуоле ($k_f = 7,8$)¹⁰, либо рассчитывались по характеристической вязкости. Для полиоксипропилена в бензоле $[\eta] = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,846}$.

Для полиоксиэтилена в водном растворе при 20° использовалась формула $\eta_{\text{уд}}/C = 9,8 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,5933}$.

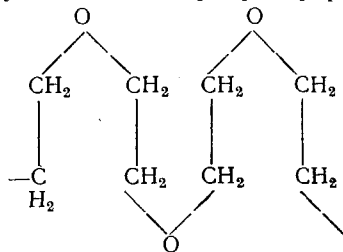
Специальные работы о структуре основной полимерной цепи полиоксидов в литературе отсутствуют.

По Штаудингеру²⁶, если предположить для кристаллических полиоксиолефинов строение цепи, аналогичное парафинам и полиоксиметиленам, то эти продукты должны иметь те же температуру плавления и растворимость, причем полиэтиленоксид должен был бы занимать среднее положение между полиэтиленом и полиметилениоксидом.



Однако свойства полиэтиленоксида не соответствуют этому предположению. Так, полиэтилен со степенью полимеризации равной 90, имеет т. пл. 110° и трудно растворим в хлороформе. Диметилловый эфир полиоксиметилена с $\bar{p}=44$ имеет т. пл. 160° и тоже трудно растворим в CHCl_3 . Полиэтиленоксид с $\bar{p}=30$ имеет т. пл. $40\text{—}55^\circ$, легко растворяется в CHCl_3 .

Исследование вязкости растворов, кроме того, показало, что цепь полиэтиленоксида значительно короче и равна длине цепи полиоксиметилена с такой же степенью полимеризации. Этот факт, а также чрезвычайно легкую растворимость полиэтиленоксида в воде можно объяснить, предположив извилистую или меандровую форму полимерной цепи²⁶.



Что касается формы цепи моно- и дизамещенных полиоксиэтилена, то тут, вероятно, осуществляются все структурные возможности, предложенные для замещенных полиолефинов (изотактическая, синдиотактическая, атактическая). Порядок раскрытия кислородного цикла при полимеризации определяется характером заместителей и условиями проведения реакции⁴⁸. Отмечено⁴⁹, что имеется большая вероятность для разрыва связи между первичным углеродным атомом и атомом кислорода, чем между последним и вторичным. Это приводит к сохранению конфигурации в полимерном звене после миграции мономерной, оптически активной молекулы. Для полиоксипропилена предполагается изотактическая структура полимерной цепи⁴⁷. Из надмолекулярных структур для полиоксипропилена получены сферолиты¹³.

Свойства описанных в литературе полиэпоксисоединений чрезвычайно многообразны, поэтому некоторые из этих полимеров уже нашли себе применение во многих отраслях промышленности. Полимер оксиэтилена различного молекулярного веса фармацевтическая промышленность широко использует в качестве гидрофильных основ, благодаря ее хорошей растворимости в воде и полной физиологической индифферентности^{50, 51}. Она же используется в качестве пластификатора для полиуретановых смол⁴¹.

Твердые полимеры α -окисей (полимер окиси пропилена, полиэпихлоргидрин, полимер окиси бутилена и др.) могут применяться для изготовления литых форм, пленок, волокон, в различных композициях для покрытий. Они обладают высокой прочностью благодаря регуляр-

ному строению, хорошими диэлектрическими свойствами и сохраняют эластичность даже при таких низких температурах как $-70^{\circ}23$.

Из изложенного следует, что полимеризация α -окисей, исследование структуры и свойств полученных полимеров представляют большой теоретический и практический интерес. Проблема синтеза стереорегулярных полиэфирных соединений из оптически активных мономеров и рацемических смесей включается в чрезвычайно интересную и сложную проблему направленного стереосинтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Würtz, *Ann.*, **116**, 249 (1860).
2. T. W. Brühl, *Ber.*, **24**, 650 (1891).
3. Y. Baeyer, *Ber.*, **18**, 2267 (1885); *Ann.*, **276**, 265 (1893).
4. П. В. Зимаков, *ЖФХ*, **20**, 133 (1946).
5. П. З. Зимаков, *Окись этилена*, ГХИ, 1946, стр. 19—30.
6. A. D. Walsch, *Nature*, **159**, 165, 400, 508 (1947); **160**, 162, 367 902 (1947).
7. A. D. Walsch, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 179 (1949).
8. Сб. Гетероциклические соединения, ИЛ, Москва, 1953, т. I, стр. 6.
9. F. E. Bailey, G. M. Powell, K. H. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 8 (1958).
10. P. E. Ebert, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, **46**, 455 (1960).
11. C. C. Price, M. Osgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4787 (1956).
12. R. O. Colclough, G. Gee, W. C. Higginson, I. B. Jackson, M. Litt, *J. Polymer Sci.*, **34**, 171 (1959).
13. J. Furukawa, T. Saegusa, *Makrom. Chem.*, **36**, 25 (1959).
14. Англ. пат. 785053 (1957); *C. A.*, **52**, 4241 (1958); Ам. пат. 2870099 (1957); *C. A.*, **53**, 5756 (1959).
15. Англ. пат. 799955 (1958); *C. A.*, **53**, 2684 (1959).
16. R. Colclough, G. Gee, A. Gagger, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии*, 1960, секц. I, стр. 270.
17. Пат. ГДР 821349 (1951); *C. A.*, **48**, 12170 (1954).
18. Ам. пат. 2706181; 2706182 (1955); *C. A.*, **49**, 9325 (1955).
19. Ам. пат. 2873258 (1957); *C. A.*, **53**, 8709 (1959).
20. Л. А. Бакало, Б. А. Кренцель, В. Д. Оппенгейм, А. В. Топчиев, *ДАН*, **142**, 347 (1962).
21. K. Zeigler, *Angew. Chem.*, **61**, 541 (1955).
22. G. Natta, I. Pasquon, *Там же*, **68**, 213 (1957).
23. F. N. Hill, F. E. Bailey, J. T. Fitzpatrick, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 5 (1958).
24. E. C. Price, E. S. Pierre, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3432 (1956).
25. K. Okazaki, *Makrom. Chem.*, **43**, 84 (1961).
26. Г. Штаудингер, *Высокомол. органич. соедин.*, ОНТИ, Химтеорет., 1935, стр. 287.
27. H. Staudinger, O. Schweitzer, *Ber.*, **62**, 2395 (1929).
28. H. Staudinger, H. Lohman, *Lieb. Ann. N. 1*, 41 (1933).
29. A. K. Gupta, *J. Soc. Chem. Ind.*, **68**, 179 (1949).
30. S. Perry, F. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2599 (1940).
31. О. В. Крылов, Ю. Е. Синяк, *Высокомол. соедин.*, **3**, 848 (1961).
32. M. Osgan, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, **34**, 153 (1959).
33. R. A. Miller, C. C. Price, *Там же*, **34**, 161 (1959).
34. S. Kambara, M. Hatano, *J. Polymer Sci.*, **27**, 284 (1958).
35. J. Furukawa, T. Tsuruta, *Makrom. Chem.*, **32**, 90 (1959).
36. E. T. Vandenberg, *J. Polymer Sci.*, **47**, 486 (1960).
37. C. C. Price, M. Osgan, R. Hughes, C. Chembelan, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 690 (1956).
38. Ам. пат., 2861962 (1958); *C. A.*, **53**, 4819 (1959).
39. A. Noushay, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, **34**, 165 (1959).
40. D. Worsfold, A. Eastham, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 897 (1957).
41. S. Yshida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 924 (1960).
42. J. Furukawa, J. Kakoqawa, *J. Polymer Sci.*, **36**, 541 (1959).
43. S. Yshida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 727 (1960).
44. Ам. пат. 2570601 (1951); *C. A.*, **48**, 1296 (1952).
45. E. Corey, *Tetrahedron Letters*, **1959**, № 2, 1.
46. P. E. Ebert, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, **34**, 157 (1959).
47. J. E. Hibbert, A. E. Alexander, *J. Polymer Sci.*, **28**, 455 (1958).
48. А. А. Петров, *ЖОХ*, **14**, 1038 (1944); **16**, 1206, 1625 (1946); *ДАН*, **50**, 249 (1945).
49. R. E. Parker, M. S. Isaaks, *Chem. Rev.*, **59**, 737 (1959).
50. V. Büchi, H. Kutter, *Pharm. Acta Helv.*, **25**, 40 (1950).
51. L. Raphale, *Manufakturing Chem.*, **30**, 321 (1959).