

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ α -ОКИСЕЙ

Л. А. Бакало и Б. А. Кренцель

ОГЛАВЛЕНИЕ

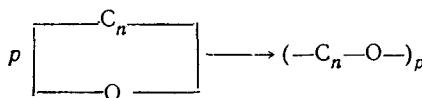
1. Краткая история вопроса	657
2. Структурные особенности мономеров, содержащих эпоксидную группировку	657
3. Каталитаторы полимеризации органических окисей	658
4. О механизме полимеризации	664
5. Свойства и строение полиокисей	667

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 С=О 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; $n=3$ $\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O} \right)_p$ — «Пентон»; $n=4$ — политетрагидрофуран.

В настоящей статье мы рассмотрим только одну из возможностей получения полиэфиров — катализитическую 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 элекронные связи, по своей лабильности более похожие на π-связи олефинов, чем на нормальные C—C и C—O связи. Несколько 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 эпоксисоединений в определенных условиях подвергаться полимеризации аналогично олефинам с образованием высокомолекулярных соединений.

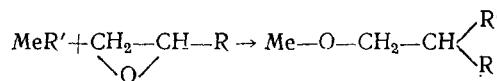
3. КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ

Много работ посвящено исследованию полимеризации окисей α -алкиленов, в частности, окиси этилена^{9, 10} и окиси пропилена¹¹⁻²⁵.

Катализитическая полимеризация окиси этилена впервые была проведена Штаудингером и Швейцером^{5, 6, 26, 27}. В качестве катализаторов были использованы щелочные металлы (Na, K) их гидроокиси и амины. Исследовано катализитическое 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 гидроокисей щелочноzemельных 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 алcoxидами 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 алcoxидов металлов по уравнению:



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

Для активных катализаторов VII^{16, 35, 36} предполагаются следующие структуры: $RMeO(MeO)_pMeR$; $ROMe(OMe)_pOMeR$; $ROMe(OMe)_pOMeOR$

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.	Алкооксиды металлов	$Al(OR)_3$; $Zn(OR)_2$; $Fe(OR)_3$	12, 14, 3, 2
II.	Алкооксикомплексы	$MgAl(OR)_5$; $CaAl(OR)_5$	15
III.	Алкооксиды металлов + галогениды металлов	$Al(OR)_3 + ZnCl_2 + FeCl_2$ $Ti(OR)_4 + ZnCl_3$	32, 33
IV.	Алкилы металлов	AlR_3 , ZnR_2 , MgR_2	13, 34
V.	Металлалкил + галогенид металла	$AlR_3 + FeCl_2$; $AlR_3 + NaF$	15, 34
VI.	Металлалкил + вода	AlR_3 , MgR_2 , $ZnR_2 + H_2O$	16, 35, 36
VII.	Окись 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 Pruittа—Багета	комплекс $FeCl_3 \times$ окись пропилена	11, 18, 19, 37
X.	Частично гидролизованный $FeCl_3 \times$ 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

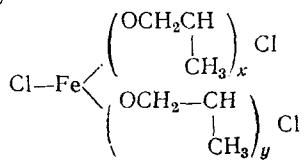
* Перечисленные катализаторы оказываются активными при полимеризации разных эпоксисоединений. Полученные полимеры отличаются мол. весом и соответствующими свойствами.

сокатализатора (AlR_3 , ZnR_2) дает полимеры высокого молекулярного веса из окиси этилена и окиси пропилена¹³. Катализатор IX, так называемый «комплексный» катализатор Pruittа и Багета¹⁸, получается из безводного хлорного или бромного железа и окиси пропилена. В своих первых работах Прайс с сотрудниками¹¹ и позднее Колкл 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.

Колкл 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 с

том, 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 катализитической системы, показано, что катализаторы, полученные по методикам Pruitta, Багета¹⁸ и Прайса¹¹, с одной стороны, и Борковка и Джексона¹⁹—с другой, имеют различный элементарный состав, разные ИК-спектры и отличаются по своей катализитической активности при полимеризации окиси пропилена и эпихлоргидрина. Отличие в элементарном составе катализаторов иллюстрируется табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

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

Катализатор	C, %	H, %	Cl, %	Fe, %
$\text{FeCl}_3 \times \text{o. п.}$	41,31 41,35	7,35 7,40	18,90 18,88	11,95 11,36
$\text{FeCl}_3 \times \text{o. п.}$	30,45 30,25	5,58 5,44	21,26 21,28	16,22 16,12
Примечание: $\text{FeCl}_3 \times \text{эфир}$	11,02 12,05	4,11 4,17	38,51 38,49	24,17 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 $\text{FeCl}_3 \times \text{o. п.}$ 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, монооксидивинила, 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	Превращение, %	[n]
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	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B} (n\text{C}_4\text{H}_9)_3$	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 металлов 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 катализитическая активность большого числа металлоалкилов. 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 сокатализитического 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
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}(\text{nC}_4\text{H}_9)_3$	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
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}(\text{nC}_4\text{H}_9)_3$	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			

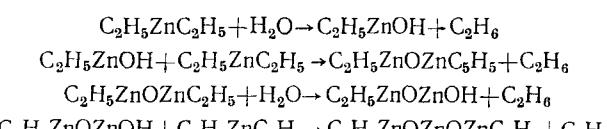
^a Промышленный Al_2O_3 (8–14 меш)

^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:

C — 15,4% Грамматомное отношение
 H — 3,27% C : H : O : Zn = 4,0 : 10,1 : 2,8 : 3,2
 O — 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 катализитическая активность системы возрастает с усилением ионного характера связи в окисле или фториде.

В табл. 6 приведены данные по синтезу полиэпоксиоединений на указанных выше катализитических 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.

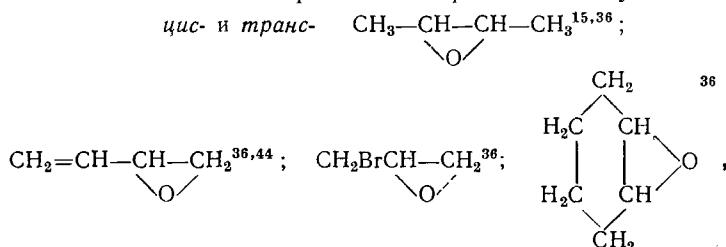
ТАБЛИЦА 5
(3,5 мл окиси пропилена, 3,5 мл гексана, 3 мол. % диэтилцинка, температура комнатная, 24 часа атмосфера азота)

$H_2O/Zn (C_2H_5)_2$ моль/моль	Превращение, %	$[\eta]$
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
		$T, ^\circ C$	Время,			T_1 пл., $^\circ C$	Характ. вязк., $[\eta]$	
$CH_2=CH_2$	$Al_2O_3+Zn(C_2H_5)_2$	Комн.	20 час.	87			4,4	42
$CH_2=CH-CH_3$	$FeCl_3\cdot o.~n.$	80	55 »	80	10	71—77		11
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2$	$Al(CH_3)_3$ в n -гексане	(78) комн.	6 дней	57,2	91,4	155		41
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2$	$BF_3\cdot Et_2O$	(—68) комн.	24 час.	98	Вязкая жидкость			41
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2$	$BF_3\cdot Et_2O$	комн.	72 час.	51,3	Не плавится выше 300°			41
$CH_2Cl-CH-CH_2$	$FeCl_3\cdot o.~n.$	80	41 час.	78,5	60,7	115		43
$C_6H_5HO-C_2-CH-CH_2$	$KOH, NaOH$	80				180—190		39
$C_6H_5-CH-CH_2$	$AlCl_3$	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}.

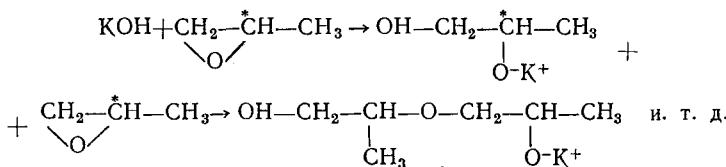
ТАБЛИЦА 7

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

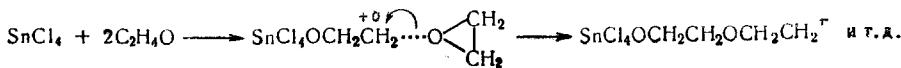
В табл. 7 показано, что увеличение молекулярного веса идет почти симбатно росту общего количества образовавшегося полимера.

Относительно характера полимеризации высказываются различные предположения. Прайс¹¹ описал два полимера полипропиленоксида и показал, что при применении порошкообразного едкого калия 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:

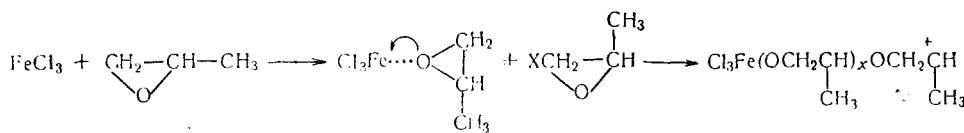


Из рацемического мономера получается рацемическая смесь полимерных молекул. Полимеризация анионная.

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

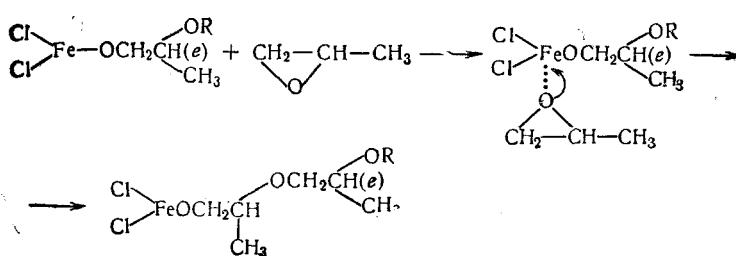


Полимеризация на безводном хлорном железе, как отмечалось выше, проходит в две стадии. Джи¹², исследуя продукт, получаемый на первой стадии, отмечает, что она протекает по катионному пути:



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 Прейсу¹¹ изображена для одной связи OR (аналогично протекает по второй).



В данном случае, наряду с кристаллическим полимером полиокси-пропилена, 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 Прейсом¹¹ механизмом «координационной полимеризации», но считает, что полимеризация на хлорном железе протекает с сохранением конфигурации у асимметрического центра, так как полимер, полученный из *l*-окси-пропилена 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*-окси-пропилена 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. Однаковое 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.

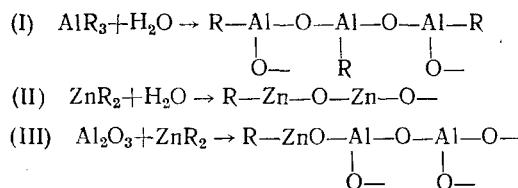
Причина стереорегуляристи, по мнению Прейса, лежит в гетерогенности применяемой каталитической системы. Образование координационного комплекса происходит в результате хемосорбции мономера на диспергированных в реакционной среде микрокристаллах катализатора¹¹. Однако это предположение Прейса подлежит обсуждению, так как нами показано, что система мономер — катализатор ($\text{FeCl}_3 \times \text{X.O. п.} + \text{эпихлоридрин}$) 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 алкоголятов, 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.

Показано¹², что в присутствии воды третий ион хлора вытесняется из катализатора $\text{Cl}-\text{Fe}(\text{ORCl})_2$ при нагревании до температуры полимеризации (80°). Еще не выяснено, является ли этот гидролизованный катализатор соединением типа OHFeOR_2 , $\text{Fe}(\text{OR})_3$ или $(\text{OR})_2\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{OR})_2$. Важно то, что действие воды повышает выход кристаллического полимера, следовательно, такой катализатор создает большие пространственные препятствия при присоединении мономера.

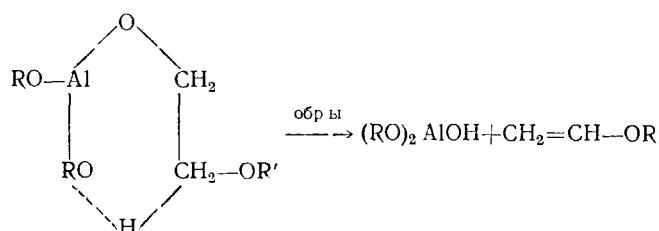
При полимеризации эпокси соединений на металлоорганических и алкогийных системах замечено, что и в этом случае причина стереорегулярности лежит в гетерогенности системы. Эберт и Прайс⁴⁶ сообщают, что катализитические растворы триэтилалюминия дают конус Тиндаля и содержат, следовательно, коллоидальные 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 катализитической системы алкилалюминий + вода в некоторой степени подобна системам диэтилцинк + вода и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnEt}_2$, предложенным Фурукавой³⁵:



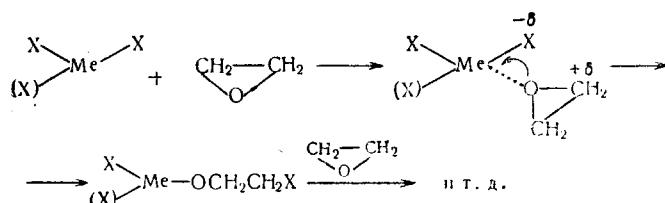
Поверхность этих структур, обеспечивая активность с одной стороны, создает главные пространственные препятствия, благодаря чему мономер адсорбируется регулярно.

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 сотрудниками³² указано, что при полимеризации окиси пропилена с изопропилатом алюминия после начального периода, проходящего с заметной скоростью, процесс быстро прекращается. Это «автоингибиция» 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.

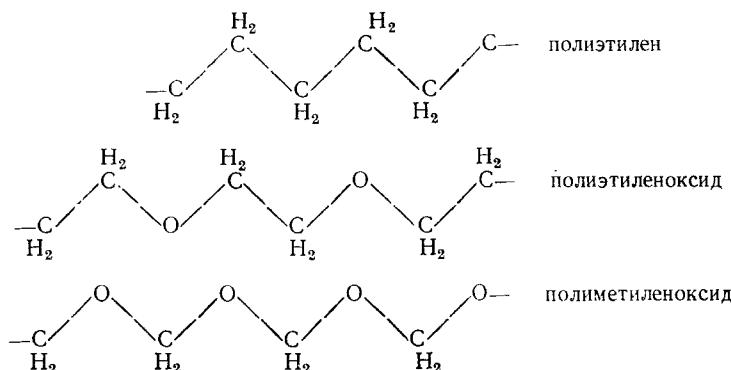
О свойствах полимера окиси этилена, полученного на системе изо-пропилат алюминия + хлористый цинк, приводятся противоречивые данные. Миллер и Прайс³³ определили ненасыщенность в количестве одной двойной связи на полимерную молекулу; Эберт и Прайс¹⁰ для полиоксиэтилена, полученного в аналогичных условиях,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

Молекулярные веса жидких полимеров определялись криоскопическим путем в бензole, либо по Раству в циклопентадеканоле ($k_f = 21,3$) или ρ -нитротолуоле ($k_f = 7,8$)¹⁰, либо рассчитывались по характеристической вязкости. Для полиоксипропилена в бензole $[\eta] = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,8}$ ⁴⁶.

Для полиоксиэтилена в водном растворе при 20° использовалась формула $\eta_{\text{уд}}/C = 9,8 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,59}$ ³³.

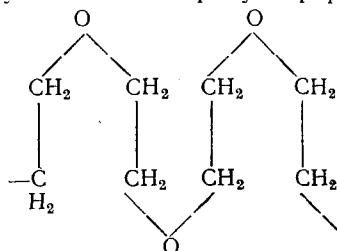
Специальные работы о структуре основной полимерной цепи полиокисей в литературе отсутствуют.

По Штадингеру²⁶, 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 полиметиленоксидом.



Однако свойства полиэтиленоксида не соответствуют этому предположению. Так, полиэтилен со степенью полимеризации равной 90, имеет т. пл. 110° и трудно растворим в хлороформе. Диметиловый эфир полиоксиметиlena с $p=44$ имеет т. пл. 160° и тоже трудно растворим в CHCl_3 . Полиэтиленоксид с $p=30$ имеет т. пл. 40—55°, легко растворяется в CHCl_3 .

Исследование вязкости растворов, кроме того, показало, что цепь полиэтиленоксида значительно короче и равна длине цепи полиоксиметиlena 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 полиэпоксиоединений 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 радиометических смесей включается в чрезвычайно интересную и сложную проблему направленного стереосинтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Würtz, Ann., 116, 249 (1860).
2. T. W. Böhl, 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. Pierge, J. Am. Chem. Soc., 78, 3432 (1956).
25. K. Okazaki, Makrom. Chem., 43, 84 (1961).
26. Г. Штадингер, Высокомол. органич. соедин., ОНТИ, Химтеорет., 1935, стр. 287.
27. H. Staudinger, O. Schweitzer, Ber., 62, 2395 (1929).
28. H. Staudinger, H. Lohmann, Lieb. Ann. N. 1, 41 (1933).
29. A. K. Gupta, J. Soc. Chem. Ind., 68, 179 (1949).
30. S. Perru, 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. Chembalan, 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. Kakogawa, 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, ЖХХ, 14, 1038 (1944); 16, 1206, 1625 (1946); ДАН, 50, 249 (1945).
49. R. E. Parker, M. S. Isaacs, Chem. Rev., 59, 737 (1959).
50. V. Büchi, H. Kutter, Pharm. Acta Helv., 25, 40 (1950).
51. L. Raphale, Manufakturing Chem., 30, 321 (1959).