

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1964

УДК 542.952.6+678.644'142

КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРИАЛКИЛОКСОНИЕВЫХ СОЛЕЙ *

*Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг,
А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев*

В последнее время значительно возрос интерес исследователей к полимерам, получаемым на основе кислородсодержащих циклических соединений [1—5]. Был получен ряд новых полимерных простых эфиров, представляющих значительный практический интерес [6—11].

В работах по полимеризации тетрагидрофурана [5, 12, 13] и других кислородсодержащих циклов основное внимание было обращено на подбор эффективных каталитических систем, а не на общие закономерности реакции. Отмечается, что реакция полимеризации тетрагидрофурана имеет равновесный характер, однако мнения о состоянии равновесия противоречивы [5, 14, 15].

В связи с этим, с целью изучения механизма полимеризации представлялось интересным исследовать общие закономерности протекания реакции полимеризации тетрагидрофурана (ТГФ).

Экспериментальная часть

Катализатор полимеризации. Полимеризацию ТГФ проводили под действием триэтилоксонийтетрафторбората (ТЭОТБ), который получали по способу Meerweina [16] взаимодействием эфирата фтористого бора с эпихлоргидрином. Было показано, что растворы триалкилоксониевых солей в различных инертных растворителях нестабильны при хранении; это создавало большие затруднения при дозировке катализатора в виде раствора. Предварительными опытами было установлено, что взаимодействие эпихлоргидрина и эфирата фтористого бора в эфирной среде проходит практически мгновенно, с количественным выходом ТЭОТБ, что дает возможность дозировать катализатор в виде двух компонентов — эфирата фтористого бора и эпихлоргидрина.

Исходные вещества. ТГФ многократно обрабатывали металлическим парами, перегоняли над натрием, дегазировали и дважды переконденсировали в вакууме над натрий-антраценовым зеркалом, где он приобретает темно-синюю окраску. Окончательно ТГФ переконденсировали в ампулу с калий-натриевым (4 : 1) сплавом. Появление светло-голубой окраски ТГФ, обусловленное растворением калия в ТГФ [17, 18], свидетельствует о высокой степени чистоты ТГФ.

Диэтиловый эфир после обычной очистки от примесей [19] дважды переконденсировали в вакууме в присутствии натрий-антрацена, где он приобретает темно-синюю окраску. Окончательно эфир переконденсировали в ампулу с калий-натриевым сплавом. Блестящая металлическая поверхность сплава свидетельствует о чистоте эфира.

Эпихлоргидрин многократно взвешивали с безводной окисью бария, длительно кипятили и дважды перегоняли над безводной окисью бария, собирая фракции с т. кип. 115—115,5°. Хранили в вакууме над окисью бария.

* 1-е сообщение из серии «Полимеризация кислородсодержащих циклических соединений».

Эфират фтористого бора дважды перегоняли, собирая фракцию с т. кип. 126—127°, переконденсировали в вакууме над пятиокисью фосфора и дозировали в тонкостенные стеклянные шарики.

Методика полимеризации. Процесс полимеризации ТГФ сопровождается резко выраженным явлением контракции с образованием полимера, растворимого в собственном мономере и в ряде других обычных органических растворителей (эфире, бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде и др.), что дает возможность исследовать кинетику полимеризации ТГФ дилатометрическим методом. Величина сжатия, рассчитанная по плотности полимера и мономера, хорошо согласуется с величиной сжатия, наблюдавшейся в опытах, и составляет 10,2%.

Перед заполнением дилатометра всю систему длительно выдерживали в высоком вакууме ($1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ мм).

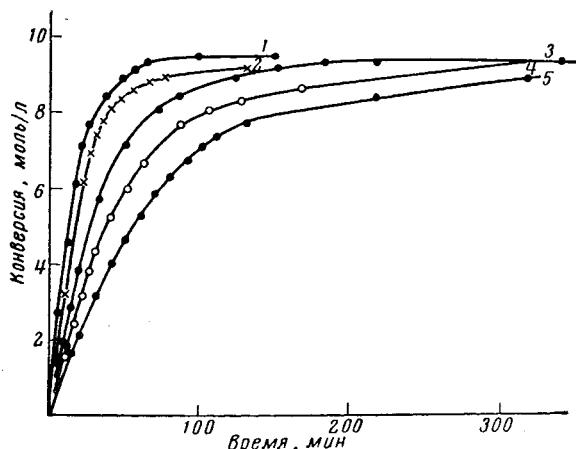


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации тетрагидрофурана в блоке при 20° и концентрациях катализатора (моль/л):
1 — 0,08; 2 — 0,05; 3 — 0,035; 4 — 0,02; 5 — 0,015

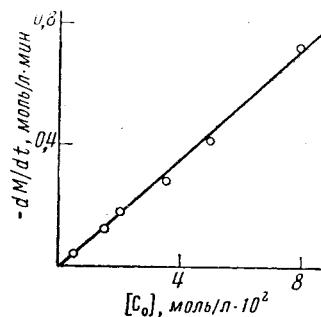


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ТГФ от концентрации ТЭОТБ
Температура 20°, $[M_0] = 12,3$ моль/л

Дозировку исходных веществ осуществляли переконденсацией их в вакууме. По окончании полимеризации образовавшийся полимер растворяли в эфире, эфирный раствор полимера фильтровали и полимер высаживали в воду, подщелоченную аммиаком (0,5%-ный раствор).

Полимер постепенно коагулирует в виде сплошной упругой белой массы, которую многократно промывали свежими порциями воды. Высаженный полимер постепенно затвердевает, образуя белое каучукообразное вещество.

Молекулярный вес полимера определяли вискозиметрически при 25°, используя в качестве растворителя метилэтилкетон, и рассчитывали по формуле*: $[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$.

Результаты исследования

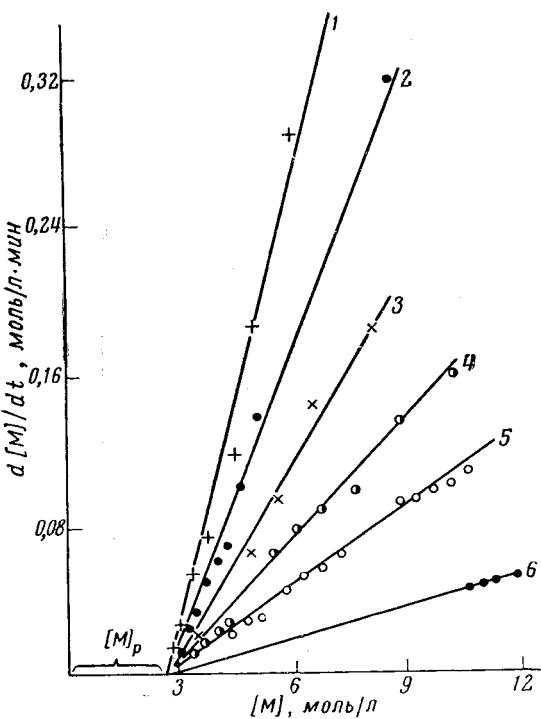
Кинетика полимеризации. Исследование кинетики полимеризации ТГФ в растворителях под действием триалкилоксониевых солей сопряжено с известными экспериментальными трудностями, связанными с плохой растворимостью последних в большинстве органических растворителей, в частности в эфире, и, как уже отмечалось, с их очень высокой реакционной способностью, что обуславливает протекание реакции алкилирования с веществами, содержащими подвижный атом водорода.

Так, нами было отмечено, что при концентрации ТГФ в эфирном растворе, равной 5 моль/л, введение в систему ТЭОТБ с концентрацией, равной 0,02 моль/л, при 20° приводит к гетерогенности реакционной смеси. Понижение температуры уменьшает растворимость катализатора в смеси ТГФ — эфир, поэтому для проведения реакции в гомогенных условиях при низких температурах требуется большая концентрация мономера. Следует отметить, что исследование кинетики полимеризации ТГФ при низких

* Более подробные сведения об определении молекулярного веса политетраметиленоксида приведены в [20].

температурах (0° и ниже) затруднено вследствие ограниченной растворимости полимера в собственном мономере. Вследствие указанных причин полимеризацию в гомогенных условиях можно исследовать лишь в ограниченной области температур, а также концентраций мономера и катализатора.

Процесс полимеризации ТГФ под влиянием ТЭОТБ в блоке и в растворе в эфире протекает без индукционного периода, с постепенно уменьшающейся скоростью до некоторого равновесного состояния. На рис. 1 представлены кривые полимеризации ТГФ в массе при различных исходных концентрациях катализатора. Как видно из рис. 2, скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора. Изменение скорости с глубиной полимеризации для различных концентраций катализатора выражается



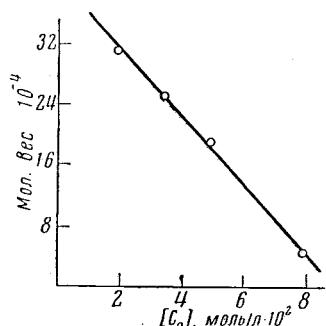
Фиг. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ТГФ от глубины превращения при концентрациях катализатора (моль/л):

1 — 0,08; 2 — 0,05; 3 — 0,035; 4 — 0,02; 5 — 0,015; 6 — 0,005

Рис. 4. Влияние концентрации катализатора на молекулярный вес полимера.

$[M_0] = 12,3$ моль/л; температура 20°



Фиг. 4

прямыми линиями, пересекающими оси абсцисс в точке, характеризующей равновесную концентрацию мономера при данной температуре (рис. 3) (2,8 моль/л при 20°), что хорошо согласуется с пропорциональностью между скоростью и эффективной концентрацией мономера $[M] - [M_p]$, найденной при варьировании исходной концентрации мономера в интервале 6—12,3 моль/л.

Таким образом, скорость полимеризации ТГФ под влиянием ТЭОТБ описывается уравнением

$$\frac{-d[M]}{dt} = k [C_0] ([M] - [M_p]),$$

где k — константа скорости полимеризации, $[C_0]$ — концентрация катализатора. Константа скорости полимеризации ТГФ при 20° , определенная из полученных данных, равна $1,66 \cdot 10^{-2}$ л/моль · сек.

Молекулярные веса. Изучение влияния концентрации катализатора на молекулярный вес образующегося полимера показало, что в ис-

следованном интервале концентраций (0,02—0,08 моль/л) молекулярный вес обратно пропорционален концентрации катализатора (рис. 4).

Из таблицы видно, что при постоянной концентрации катализатора молекулярный вес полимера возрастает с увеличением количества заполиме-

Зависимость молекулярного веса политетраметиленоксида от начальной концентрации мономера, глубины превращения и температуры полимеризации ТГФ при $[C_0] = 0,02$ моль/л

Полимеризация в блоке, $[M_0] = 12,3$ моль/л				Полимеризация в растворе в диэтиловом эфире	
количество заполимеризовавшегося мономера, моль/л	мол. вес (температура полимеризации 20°)	температура полимеризации, °С	мол. вес *	$[M_0]$, моль/л	мол. вес (температура полимеризации 20°)
1,5	29 800	20	311 000	5,8	2 100
3,0	50 400	30	114 700	7,0	8 000
4,1	101 000	40	62 200	7,9	44 100
5,7	115 000			10,0	91 800
9,0	311 000			12,3	311 000

* Полимеризацию проводили до установления равновесия.

ризовавшегося мономера (варьировалась глубина превращения при полимеризации в массе и начальная концентрация мономера при полимеризации в растворе).

Влияние температуры. Исследование полимеризации ТГФ в интервале температур 0—40° показало очень сильную зависимость скорости полимеризации, положения равновесия и молекулярного веса полимера от температуры.

На рис. 5 приведена температурная зависимость константы скорости реакции, из которой были определены энергия активации

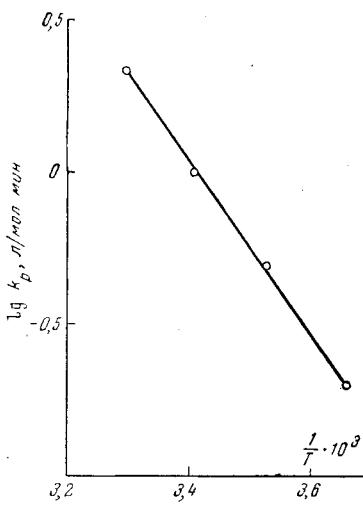


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции полимеризации ТГФ от температуры

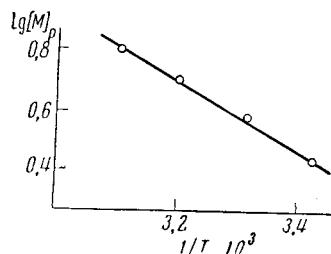


Рис. 6. Зависимость равновесной концентрации мономера при полимеризации ТГФ от температуры

$E = 13,3$ ккал/моль и предэкспоненциальный множитель $A = 1,64 \cdot 10^{-8}$ л/моль · сек реакции полимеризации ТГФ в присутствии ТЭОТБ.

Согласно полученным данным (см. таблицу), молекулярный вес резко уменьшается с повышением температуры полимеризации.

Равновесная концентрация мономера при полимеризации ТГФ, как и следовало ожидать, не зависит от исходных концентраций катализатора и мономера и является только функцией температуры.

На основании зависимости равновесной концентрации ТГФ от температуры (рис. 6) были вычислены энталпия и энтропия полимеризации:

$\Delta H = -5,5$ ккал/моль; $\Delta S = -20,8$ кал/моль·град. Предельная температура полимеризации ТГФ в блоке, рассчитанная по уравнению $T_{\text{пр}} = \Delta H / \Delta S^\circ + R \ln [M_p]$ [21], равна 73°.

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации тетрагидрофурана в блоке и в растворе в диэтиловом эфире под влиянием триэтилоксонийтетрафторбората и показано, что скорость полимеризации тетрагидрофурана описывается уравнением — $d[M] / dt = k_p [C_0] ([M] - [M_p])$.

2. Определены константы скорости реакции полимеризации и равновесные концентрации мономера при различных температурах. Рассчитана энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции полимеризации, а также изменение энталпии и энтропии в процессе полимеризации тетрагидрофурана.

3. Исследовано влияние концентрации мономера и катализатора, глубины полимеризации и температуры на молекулярный вес образующихся полимеров.

Донецкое отделение института
органической химии АН УССР
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Herg, H. Cherdron, V. Jaaks, H. Boder, H. Deibig, A. Giefer, L. Höhr, A. A. W. Wildenau, Angew. Chem., 73, 177, 1961.
2. Г. Гордон, Химия и технол. полимеров, 1958, № 3, 16.
3. М. Лидаржик. Пласт. массы, 1963, № 3, 11.
4. A. C. Farthing. J. Appl. Chem., 8, 186, 1958.
5. H. Meerwein, D. Delfs, H. Marschel, Angew. Chem., 24, 927, 1960.
6. R. C. Burrows, B. F. Crowe. J. Appl. Chem., 6, 465, 1962.
7. G. Scriba, W. Graulich, пат. ФРГ 1 045 662, 1959; РЖХим 67593П, 1960.
8. E. L. Wittbecker, H. K. Hall, T. W. Campbell, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1218, 1960.
9. R. W. Cairus, V. R. Grassie, Industr. Plast. Mod., 11, 25, 1959.
10. C. S. Miller, J. B. Martin, Chem. and Process. Engng., 22, 123, 1959.
11. G. H. Fartlough, Chem. Prod., 22, 263, 1959.
12. J. Furukawa, Polymer, 3, 487, 1962.
13. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 54, 218, 1962.
14. J. B. Rose, J. Chem. Soc., 1956, 542.
15. A. M. Eastham, Fortschr. Hochpolymer. Forsch., 2, 18, 1960.
16. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, J. Prakt. Chem. 154, 83, 1939.
17. F. Dainton, D. M. Wiles, A. N. Wright, J. Polymer Sci., 45, III, 1960.
18. A. V. Tobolsky, A. Rembaum, A. Eisenberg, J. Polymer Sci., 45, 347, 1960.
19. А. Вайсбергер и др., Органические растворители, Изд. ин. лит., 1958, стр. 224.
20. Н. В. Макледова, И. В. Эпельбаум, Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, С. С. Медведев, Высокомолек. соед. 6, № 12, 1964.
21. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Nature, 162, 705, 1948.

KINETICS AND EQUILIBRIUM IN THE TRIALKYLOXONIUM SALT INDUCED POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN

**B. A. Rozenberg, O. M. Chekhuta, E. B. Ludwig, A. R. Gantmakher,
S. S. Medvedev**

Summary

The kinetics of the tetrafluoroborate tetraethylxonium induced polymerization of tetrahydrofuran in block and in diethyl ether solution have been investigated. A kinetic equation for the reaction has been presented. The effect of the monomer and catalyst concentrations and the degree of reaction and temperature on the molecular weight of the polymer has been investigated. Based on the temperature dependence of the reaction rate the activation energy and frequency factor of the reaction have been determined. The equilibrium monomer concentration has been determined and the change in enthalpy and entropy in polymerization have been calculated.