

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1965

№ 2

УДК 66.095.26 + 678.55

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЯТИХЛОРИСТОЙ СУРЬМЫ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ *

*Е. Б. Людвиг, Б. А. Розенберг, Т. М. Зверева,
А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев*

В литературе [1] описано большое число катализитических систем для полимеризации тетрагидрофурана (ТГФ). Как было показано в предыдущих сообщениях [2, 3], процесс полимеризации ТГФ в присутствии триалкилсилановых солей характеризуется сравнительно простой кинетикой ввиду того, что скорости реакции инициирования и роста цепи существенно не отличаются друг от друга. Изучение полимеризации ТГФ в присутствии различных катализитических систем представляет большой интерес как с точки зрения выяснения влияния противоиона на процесс полимеризации, так и выявления различий в процессах инициирования с этими системами. В данной работе исследовали полимеризацию ТГФ в присутствии катализаторов $SbCl_5$, $CH_3COSbCl_6$ и $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$.

Экспериментальная часть

Очистку мономера и растворителя проводили по методике, приведенной в [2]. $SbCl_5$ перегоняли в вакууме над P_2O_5 и дозировали весовым методом в тонкостенные стеклянные шары. $CH_3COSbCl_6$ дозировали в виде двух компонентов (CH_3COCl и $SbCl_5$) непосредственно в реакционную среду. Хлористый ацетил перегоняли над P_2O_5 . $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$ был синтезирован и очищен по несколько видоизмененной методике Meerweina [4]. Методика эксперимента описана в [2]. Молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрически и рассчитывали по формуле:

$$[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$$

[5]

Результаты

Полимеризация ТГФ в присутствии $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$. Процесс проводили в массе при вариации концентрации катализатора от $0,18 \cdot 10^{-3}$ до $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

На рис. 1 показан общий вид полученных кинетических кривых. В координатах $lg [(M_0 - M_p) / (M - M_p)] - \tau$ (где M_0 — исходная концентрация мономера, M_p — равновесная концентрация мономера, M — концентрация мономера в данный момент, τ — время) они представляют собой прямые линии, что свидетельствует о линейной зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера (рис. 2).

Пропорциональность тангенса угла наклона прямых линий рис. 2 исходной концентрации катализатора указывает на первый порядок скорости реакции по катализатору.

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

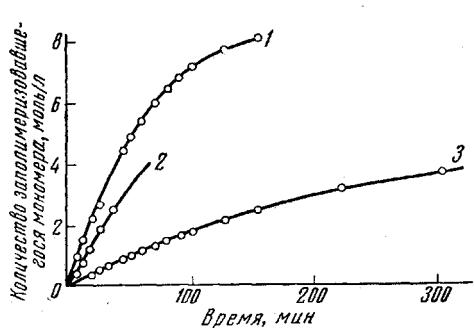


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации тетрагидрофурана под действием $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$ при 20°.

$[M_0] = 12,3 \text{ моль/л}; 20^\circ; [C_0] (\text{моль/л}): 1 - 1,3 \cdot 10^{-3}; 2 - 0,59 \cdot 10^{-3}; 3 - 0,18 \cdot 10^{-3}$

Рис. 2. Зависимость $\lg[(M_0 - M_p) / (M - M_p)]$ от времени при полимеризации ТГФ в присутствии $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$ при 20°.

$[M_0] = 12,3 \text{ моль/л}; 20^\circ; [C_0] (\text{моль/л}): 1 - 1,3 \cdot 10^{-3}; 2 - 0,59 \cdot 10^{-3}; 3 - 0,18 \cdot 10^{-3}$

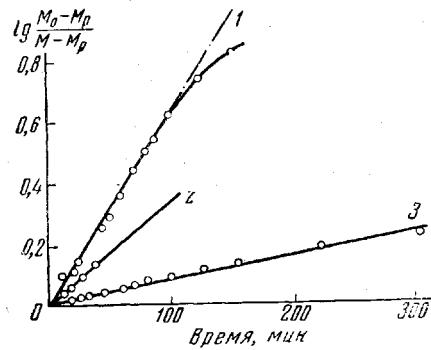


Рис. 2

Константа скорости реакции k_p , соответствующая кинетическому уравнению

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

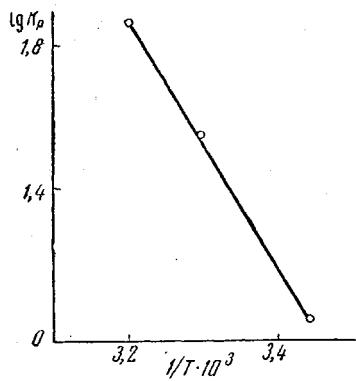


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость константы скорости полимеризации тетрагидрофурана в присутствии $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$ от температуры

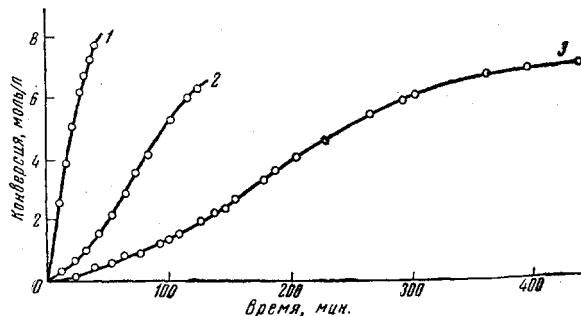


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации тетрагидрофурана под действием $CH_3COSbCl_6$.

$[M_0] = 12,3 \text{ моль/л}; 20^\circ; [C_0] (\text{моль/л}): 1 - 3,36 \cdot 10^{-2}; 2 - 0,89 \cdot 10^{-2}; [M_0] = 12,3 \text{ моль/л}; 10^\circ;$
 $[C_0] (\text{моль/л}): 3 - 0,8 \cdot 10^{-2}$

равна 1,16 моль/л · сек при 20°. Температурная зависимость этой константы в аррениусовских координатах (рис. 3) приводит к значению энергии активации 15,0 ккал/моль.

Полимеризация ТГФ в присутствии $CH_3COSbCl_6$. Кинетические кривые полимеризации ТГФ в массе приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, скорость полимеризации при небольших концентрациях катализатора проходит через максимум. В координатах

$$\lg [(M_0 - M_p) / (M - M_p)] - \tau$$

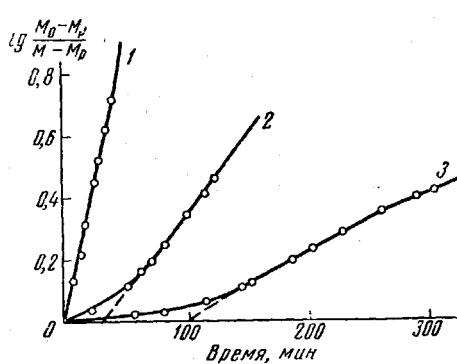


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $\lg \frac{M_0 - M_p}{M - M_p}$ от времени при полимеризации ТГФ в присутствии $\text{CH}_3\text{CO}\text{SbCl}_6$.

$$[M_0] = 12,3 \text{ моль/л}; 20^\circ; [C_0] (\text{моль/л}): 1 - 3,68 \cdot 10^{-2}; 2 - 0,89 \cdot 10^{-2}; \\ [M_0] = 12,3 \text{ моль/л}; 10^\circ; [C_0] (\text{моль/л}): 3 - 0,89 \cdot 10^{-2}$$

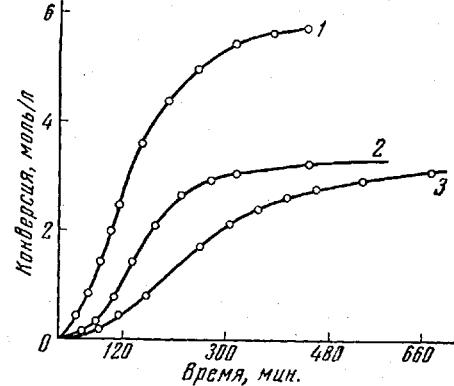


Рис. 6

Рис. 6. Полимеризация тетрагидрофурана под действием SbCl_5 при 20° .

$$1 - [M_0] = 8 \text{ моль/л}; [C_0] = 0,038 \text{ моль/л}; 20^\circ; 2 - [M_0] = 6 \text{ моль/л}; [C_0] = 0,0668 \text{ моль/л}; 20^\circ; \\ 3 - [M_0] = 6 \text{ моль/л}; [C_0] = 0,0334 \text{ моль/л}; 20^\circ$$

кривые с максимумом дают прямые линии после точки максимальной скорости (рис. 5), что свидетельствует о стационарности процесса в этой области. Изучение зависимости скорости реакции от температуры приводит к значению энергии активации 15,0 ккал/моль.

Полимеризация ТГФ в присутствии SbCl_5 . Полимеризацию ТГФ в присутствии SbCl_5 проводили как в массе, так и в растворе в диэтиловом эфире. Кинетические кривые имеют явно выраженную S-образную форму (рис. 6). Сравнение скоростей полимеризации при вариации исходных концентраций катализатора и мономера проводили в точках максимальных скоростей. Ориентировочная оценка концентрации катализатора в этих точках показывает, что она близка к исходной, т. е. $[C] \approx [C_0]$. Как показывает рис. 6, максимальная скорость полимеризации прямо пропорциональна исходной концентрации катализатора.

Ранее было показано [2], что полимеризация ТГФ в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}\text{BF}_4$ обратима, причем равновесная концентрация мономера при 20° равна 2,8 моль/л. Эта величина не зависит от концентрации мономера и катализатора.

Результаты изучения равновесия при полимеризации ТГФ в присутствии катализаторов SbCl_5 , $\text{CH}_3\text{CO}\text{SbCl}_6$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}\text{SbCl}_6$ показывают, что M_p , как и следовало ожидать, не зависит от типа катализатора (рис. 7).

В таблице приведены данные о зависимости молекулярных весов полимеров от концентрации катализатора и температуры. Обратная

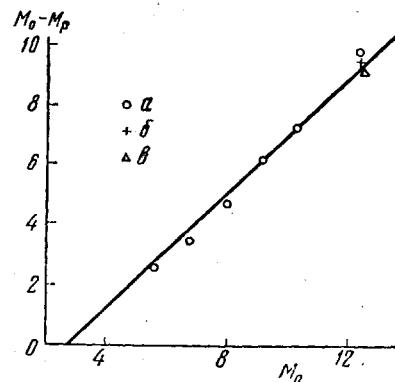


Рис. 7. Зависимость выхода от исходной концентрации мономера:

$$a - \text{SbCl}_5; b - \text{CH}_3\text{CO}\text{SbCl}_6; \\ c - [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{SbCl}_6$$

Зависимость молекулярного веса от концентрации катализатора и температуры

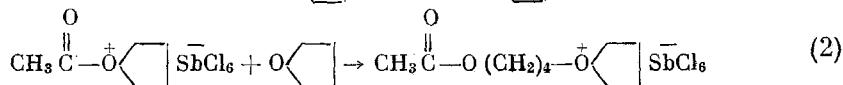
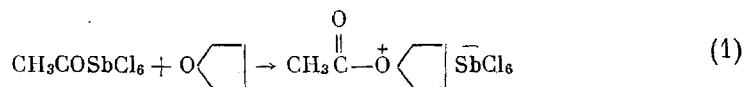
[C ₀]	[M ₀]	Температура, °C	Мол. вес	Мол. вес·[C ₀]
0,0664	6	20	34 800	2 310
0,0333	6	20	75 500	2 510
0,0167	6	20	156 400	2 600
0,0167	12,3	0	750 000	
0,0167	12,3	10	631 000	
0,0167	12,3	20	471 200	
0,0167	12,3	30	405 000	

пропорциональность молекулярных весов и концентраций катализатора свидетельствует о том, что в данной системе также имеет место полимеризация по типу «живущих полимеров» без обрыва цепи [3].

Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают, что три исследованных катализатора $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$, $CH_3COSbCl_6$ и $SbCl_5$ отличаются друг от друга по своей инициирующей способности. Кинетика полимеризации ТГФ в присутствии $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$ аналогична кинетике в присутствии $[(C_2H_5)_3O]BF_4$. Зависимость скорости от концентрации компонентов описывается тем же уравнением, что свидетельствует об одинаковом механизме процесса [3]. S-образная форма кривых, полученных при полимеризации ТГФ в присутствии двух других катализаторов, свидетельствует о том, что процессы инициирования в этих системах протекают со скоростями, значительно меньшими, чем скорости роста цепи.

Инициирование при катионной полимеризации ТГФ сводится к образованию триалкилоксониевого иона $R-\overset{+}{O}\left(\begin{array}{c} | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}\right)$. В случае катализатора $CH_3COSbCl_6$ процесс инициирования может быть описан следующими уравнениями:



Скорость процесса (2) ниже, чем скорость роста цепи вследствие сопряжения оксониевого иона с соседней карбонильной группой.

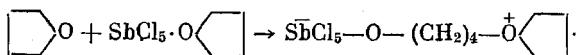
Как видно из рис. 5, процесс инициирования заканчивается к моменту максимальной скорости реакции и дальнейшее стационарное протекание процесса характеризует реакцию роста цепи. Подтверждением этого является совпадение значений энергии активации для процессов в присутствии $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$ и $CH_3COSbCl_6$ (значение E в последнем случае рассчитано из значений w_{\max}).

Полимеризация ТГФ в присутствии $SbCl_5$ является третьим исследованным типом процесса, в котором скорость инициирования настолько мала, что даже к концу реакции расходуется лишь незначительная часть катализатора. Поэтому процесс нестационарен на всем своем протяжении.

Учитывая высокую активность ТГФ в реакциях комплексообразования с галогенидами Фриделя — Крафтса, при рассмотрении процессов инициирования следует исходить из того факта, что весь катализатор связан в комплекс с ТГФ $SbCl_5 \cdot O\left(\begin{array}{c} | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}\right)$.

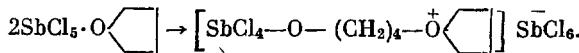
Можно представить себе два возможных пути образования первичного оксониевого иона. Первый — взаимодействие комплекса с мономером с об-

разованием внутренней оксониевой соли



Второй путь — образование аутокомплекса $\left[\text{Cyclohexene oxide} \text{OSbCl}_4 \right] \text{SbCl}_6$. Возможность и вероятность существования такого аутокомплекса подтверждается тем фактом, что катализаторами полимеризации ТГФ могут служить смеси двух галогенидов металлов, каждый из которых в отдельности не способен инициировать полимеризацию [1].

Исходя из существования катализатора в виде комплекса с ТГФ, процесс инициирования можно представить следующим образом:



Исходя из рассмотренных схем инициирования, отсутствия обрыва цепи и наличия равновесия мономер — полимер, можно представить себе

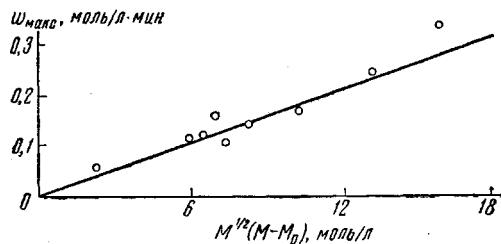
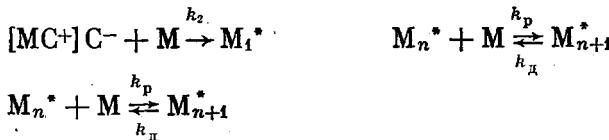
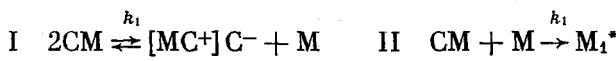


Рис. 8. Зависимость максимальной скорости от концентрации мономера при полимеризации тетрагидрофурана в присутствии SbCl_5 .

$[C_0] = 0,0334$ моль/л; 20°

две возможные последовательности элементарных реакций:



Для случая I имеем

$$\frac{d[\text{M}^*]}{dt} = k_1 k_2 [\text{C}]^2 [\text{M}].$$

Общая скорость реакции выражается следующим образом

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p [\text{M}] [\text{M}^*] - k_d [\text{M}^*] = [\text{M}^*] (k_p [\text{M}] - k_d),$$

откуда

$$[\text{M}^*] = -\frac{d[\text{M}]}{dt} / (k_p [\text{M}] - k_d).$$

Рассматривая максимальные скорости реакции, т. е. беря точку перегиба на кривой зависимости выхода от времени, можно получить $d^2[\text{M}]/dt^2 = 0$; тогда

$$-k_p \left(\frac{d[\text{M}]}{dt} \right)^2 = k_1 k_2 [\text{C}]^2 [\text{M}] (k_p [\text{M}] - k_d).$$

Полагая $k_p / k_d = k = [M_p]$ (где M_p — равновесная концентрация мономера) и производя соответствующие преобразования, получаем выражение для максимальной скорости реакции

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_1 k_2 k_p)^{1/2} [C]^{1/2} [M]^{1/2} ([M] - [M_p]). \quad (I)$$

Соответствующее выражение в случае инициирования по схеме II имеет вид:

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k k_p)^{1/2} [C]^{1/2} [M]^{1/2} ([M] - [M_p]). \quad (II)$$

Выражения (I) и (II) отличаются друг от друга порядком скорости реакции по катализатору. Найденная линейная зависимость скорости от концентрации катализатора свидетельствует о том, что процесс инициирования протекает через образование аутокомплекса по схеме I.

Экспериментальные данные зависимости максимальной скорости полимеризации от концентрации мономера, как видно из рис. 8, хорошо согласуются с приведенной выше схемой реакции.

Выводы

1. Исследована кинетика и равновесие полимеризации тетрагидрофурана в присутствии пятихлористой сурьмы, ацетилгексахлорантимоната и триэтилоксонийгексахлорантимоната.

2. Показаны три возможных типа протекания процесса полимеризации тетрагидрофурана, различающихся характером стадии инициирования, и предложен механизм этих процессов.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Донецкий филиал института химических
реактивов и особо чистых веществ

Поступила в редакцию
13 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Meegwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chem., 24, 927, 1960.
2. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., 6, 2030, 1964.
3. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмакер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2035, 1964.
4. H. Meegwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, J. Prakt. Chem., 154, 83, 1939.
5. Н. В. Маклекова, И. В. Эпельбаум, Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Высокомолекул. соед., 7, 70, 1965.

POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN IN THE PRESENCE OF ANTIMONY PENTACHLORIDE AND OTHER ANTIMONY COMPOUNDS

*E. B. Ludvig, B. A. Rosenberg, T. M. Zvereva,
A. P. Gantmakher, S. S. Medvedev*

Summary

The polymerization of tetrahydrofuran in the presence of antimony pentachloride (I), acetylhexachlorantimonate (II) and triethyloxoniumhexachloroantimonate (III) has been studied. The energy of activation for the polymerization of tetrahydrofuran in the presence of II and III equal 15 Kcal/mole. A mechanism for the polymerization in the presence of the above catalysts has been proposed.