

УДК 66.095.264 : 678.55 : 678-43

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ОКИСЬЮ ПРОПИЛЕНА НА
АЛЮМОСИЛИКАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Л. И. Рейтбурд, М. А. Маркевич, М. С. Акутин

В предыдущем сообщении [1] нами были рассмотрены вопросы, касающиеся возможности получения олигомеров на основе сополимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) с окисью пропилена (ОП) на природном алюмосиликатном катализаторе, и основные технологические закономерности этого процесса. Было указано, что ТГФ не полимеризуется на алюмосиликатном катализаторе и процесс сополимеризации ТГФ с ОП идет до полного исчерпывания ОП.

В этом сообщении приведены результаты исследований макрокинетики процесса сополимеризации ТГФ с ОП, и определены относительные активности мономеров.

Экспериментальная часть *

Исходные вещества. Окись пропилена. Промыщенную ОП, содержащую более 99% основного вещества, подвергали сушке в течение 2–3 суток над KOH при комнатной температуре, а затем ректификации над KOH на стандартной колонке, высотой 60 см. Отбирали фракцию с т. кип. $34,5 \pm 0,5^\circ$.

Чистая ОП содержала основного продукта 99,8% (определенено на газожидкостном хроматографе «Гриффин»), окиси этилена 0,2%, влаги 0,1%, остальных примесей 0,02% (ацетальдегид и др.).

Тетрагидрофурлан. Технический ТГФ отечественного производства, содержащий более 99,5% основного вещества, подвергали сушке и ректификации над KOH; отбирали фракцию с т. кип. $65 \pm 0,5^\circ$. Содержание основного продукта в чистом ТГФ, определенное на газо-жидкостном хроматографе, составляло 99,78%, влаги — 0,08%, примесей — 0,22% (тетрагидросильван, фуран, сильван).

Алюмосиликатный катализатор готовили активацией природной бентонитовой глины (Украинского месторождения) 10%-ной соляной кислотой. Для исследования процесса сополимеризации применяли катализатор с влажностью 0,368% и pH 5,0.

Методика исследования. В подавляющем большинстве работ по полимеризации α -окисей для анализа кинетических закономерностей применяется полимеризация в ампулах. В нашем случае сополимеризационная система гетерогенна, что требовало эффективного перемешивания. Поэтому сополимеризацию ТГФ с ОП проводили в колбе при энергичном перемешивании. Момент ввода ОП принимали за начало реакции. Получаемый продукт выливали в охлаждаемую льдом колбу с дистиллированной водой для прекращения реакции. Катализатор отделяли от реакционной смеси центрифугированием; непрореагировавшие мономеры отгоняли при 80° и 10–15 мм.

Полученный продукт сушили в вакууме при 50 – 60° до постоянного веса.

Скорость сополимеризации определяли по изменению концентрации ОП и ТГФ и по нарастанию вязкости реакционной смеси. Непрореагировавшую ОП в реакционной смеси определяли по методике [2], основанной на количественном присоединении HBr к α -окисному кольцу в присутствии ТГФ. Вязкость определяли по Остwaldу [3].

* Авторы выражают благодарность Н. М. Шер и Б. Е. Коноваловой за хорошее выполнение эксперимента.

Состав продукта сополимеризации определяли химическим методом [2] и методом ИК-спектроскопии по полосе поглощения группы CH_3 в области 2970 см^{-1} на спектрометре Hilger; мол. вес продукта находили химическим методом по концевым гидроксильным группам [4].

Относительные активности мономеров в реакции сополимеризации определяли из дифференциального уравнения Майо — Льюиса [5] для малых степеней превращения

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]},$$

где $[m_1]$ и $[m_2]$ — мольные доли соответственно ОП и ТГФ в сополимере; $[M_1]$ и $[M_2]$ — мольные доли ОП и ТГФ в исходной смеси.

Определение относительных активностей ТГФ (r_2) и ОП (r_1) в процессе сополимеризации на алюмосиликатном катализаторе. Для определения относительных активностей (r_1 и r_2) мы проводили сополимеризацию ТГФ и ОП при 30° до небольшой степени превращения (10%).

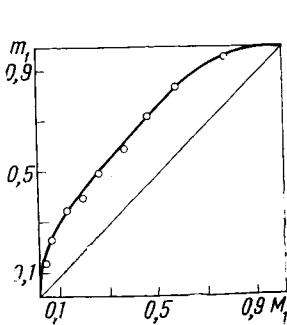


Рис. 1

Рис. 1. Кривая состава сополимера

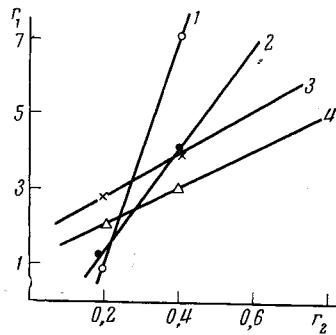


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость r_1 от r_2 .

Соотношения ОП : ТГФ (вес. %): 1 — 10 : 90; 2 — 15 : 85; 3 — 30 : 70;
4 — 50 : 50

С целью получения более точных результатов применяли весовые соотношения ОП : ТГФ, равные 5 : 95; 10 : 90; 15 : 85; 30 : 70; 40 : 60; 50 : 50 и 70 : 30. Катализатор брали в количестве 5 вес. %, регулятор молекулярного веса (вода) — 0,3 % от веса исходной смеси.

На рис. 1 представлена экспериментальная кривая состава сополимера в координатах $m_1 = f(M_1)$. Расположение кривой выше диагонали указывает, что сополимер всегда обогащен окисью пропилена.

Относительные константы сополимеризации, определенные из дифференциального уравнения Майо — Льюиса и графически из рис. 2, равны соответственно для ОП и ТГФ $r_1 = 2,9 \pm 0,9$ и $r_2 = 0,29 \pm 0,09$. Произведение констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2 = 2,9 \cdot 0,29 = 0,84$ свидетельствует об очень малой упорядоченности чередования звеньев сополимера.

Скорость сополимеризации. В работе исследовали влияние на процесс сополимеризации концентрации мономеров и катализатора, а также температуры. Результаты исследования скорости сополимеризации при разном составе исходной смеси представлены на рис. 3 и 4, из которых видно, что процесс идет с большой скоростью в начальный период, а затем скорость реакции (скорость образования сополимера) плавно уменьшается.

Наблюдаемое изменение скорости сополимеризации, по-видимому, можно объяснить тем, что в первый момент инициируется большее количество молекул ОП, которые дают начало росту полимерных цепей. Затем концентрации активных центров и ОП уменьшаются и скорость сополимеризации падает.

Кроме того, из рис. 3 видно, что выход продукта и время реакции увеличиваются с увеличением содержания ОП в исходной смеси.

Начальная скорость реакции ОП в процессе сополимеризации с ТГФ (рис. 4) уменьшается с уменьшением концентрации ОП в исходной смеси, а начальная скорость реакции ТГФ остается почти постоянной.

Для определения порядка реакции по мономерам были построены кривые, представленные на рис. 5, а и 6, а. Как видно (рис. 5, а) скорость

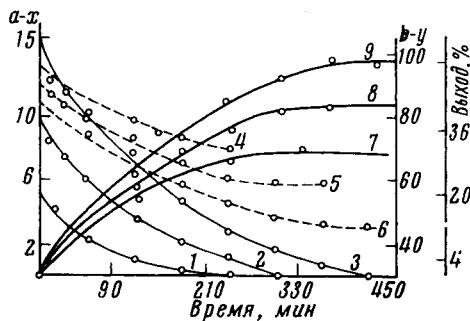


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые сополимеризации ТГФ с ОП при разных соотношениях исходных компонентов:

1, 2, 3 — ОП; 4, 5, 6 — ТГФ; 7, 8, 9 — выход при соотношениях ОП : ТГФ, равных 5 : 95; 10 : 90; 15 : 85. Концентрация катализатора 5 вес. %

Рис. 4. Зависимость начальной скорости сополимеризации w_0 ОП (1) и ТГФ (2) от содержания ОП в исходной смеси

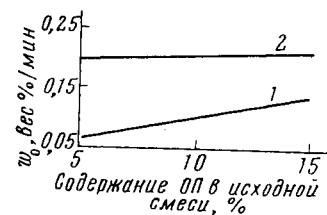


Рис. 4

реакции (ОП и ТГФ) имеет первый порядок по мономерам до глубоких стадий превращения. Наклон полученных прямых (рис. 6, а), характеризующий порядок реакции, по ОП и ТГФ оказался равным единице. При определении порядка реакции учитывали, что сополимеризацию всегда проводили в избытке ТГФ, концентрация которого почти не менялась.

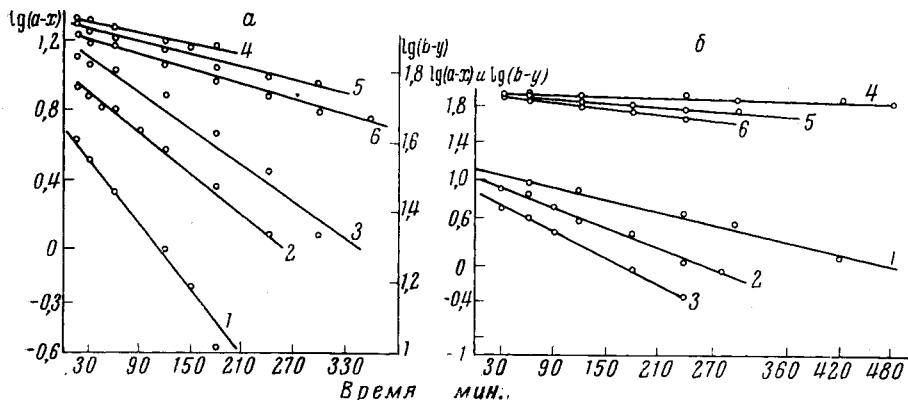


Рис. 5. Изменение $\lg(a-x)$ и $\lg(b-y)$ во времени при разных составах исходной смеси (а) и различных количествах катализатора (б):

1-3 — ОП; 4-6 — ТГФ. Весовое соотношение ОП : ТГФ (а) равно 5 : 95 (1, 4), 10 : 90 (2, 5), 15 : 85 (3, 6); концентрация катализатора (вес. %): 3 (1,6, 4,6), 5 (2,6, 5,6), 8 (3,6, 6,6)

С формально-кинетической точки зрения гомополимеризация а-окисей на ионных катализаторах имеет первый порядок по монометру [6, 7]. Исследование реакции сополимеризации при разной концентрации катализатора показало, что скорость сополимеризации мономеров по катализатору имеет первый порядок (рис. 5, б и 6, б).

Исходя из приведенных результатов, начальная скорость реакции мономеров на алюмосиликатном катализаторе может быть выражена следующим уравнением:

$$w_{\text{оп}} = k_{\text{эф. оп}} \cdot [\text{кат}] \cdot [\text{ОП}],$$

$$w_{\text{TГФ}} = k_{\text{эф. ТГФ}} \cdot [\text{кат}] \cdot [\text{TГФ}].$$

Константы сополимеризации (k) определяли по наклону кривых, представленных на рис. 5, а и 5, б. Наклон кривых на рис. 5, б дает значение константы скорости сополимеризации мономеров $K_{\text{набл}} = k_{\text{эф. кат}}$ (таблица).

Наклон кривых на рис. 5, а дает значение $K_{\text{набл}} = k_{\text{эф. кат}}$, которые равны $14,1 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$, $9,5 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$ и $7,5 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$ для составов исходной смеси, содержащих 5, 10 и 15 вес.% ОП соответственно.

Исследование температурной зависимости реакции сополимеризации позволило определить температурные константы скорости реакции и энергию активации.

Константы скорости реакции сополимеризации, вычисленные из наклона прямой в координатах логарифм степени превращения ОП и ТГФ — время, равны соответственно при 20, 30 и 40°: для ОП — $3,1 \cdot 10^{-3}$; $9,5 \cdot 10^{-3}$ и $21 \cdot 10^{-4}$ мин $^{-1}$, а для ТГФ — $1,1 \cdot 10^{-3}$; $1,8 \cdot 10^{-3}$ и $3,6 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$.

Энергия активации, вычисленная по уравнению Аррениуса, равна 10,5 для ТГФ и 17,5 ккал/моль для ОП.

Зависимость константы скорости сополимеризации мономеров (K) от исходной концентрации катализатора

Количество катализатора, г	ОП		ТГФ	
	$K \cdot 10^3$, мин $^{-1}$	$k_{\text{эф.}} \cdot 10^3$, мин $^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$	$K \cdot 10^3$, мин $^{-1}$	$k_{\text{эф.}} \cdot 10^3$, мин $^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$
3	5,1	1,8	1,1	0,36
5	9,5	1,8	1,9	0,38
8	13,4	1,68	2,7	0,3
Среднее		1,77		0,35

В процессе исследования скорости реакции были выделены сополимеры и определен их состав и молекулярный вес. На рис. 7 представлены кривые изменения состава сополимера во времени, из которых видно, что в начальной стадии сополимеризации продукт обогащен ОП, затем содержание ее падает до определенной величины (в зависимости от состава исходной смеси и температуры) и остается почти постоянным. С повышением температуры содержание ОП в сополимере при одном и том же составе исходной смеси повышается. Это хорошо согласуется с данными по превращению ТГФ (рис. 8): с ростом температуры в реакцию вступает меньше ТГФ и, следовательно, увеличивается содержание ОП в сополимере, так как реакция идет до полного исчерпывания ОП.

Из рис. 9 видно, что молекулярный вес продукта увеличивается с глубиной превращения. Это можно объяснить уменьшением скорости обрыва растущей макромолекулы водой, присутствующей в реакционной смеси, вследствие уменьшения ее концентрации с ростом степени превращения мономеров.

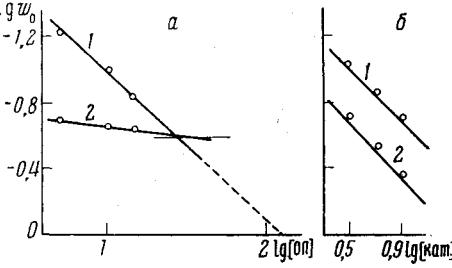


Рис. 6. Зависимость $\lg w_0$ ОП (1) и ТГФ (2) от $\lg [\text{ОП}]$ (а) и $\lg [\text{кат}]$ (б) при соотношениях ОП : ТГФ = 10 : 90

Обсуждение результатов

На основании приведенных исследований можно представить следующий механизм сополимеризации. Инициирование состоит в адсорбции молекул ОП на поверхности катализатора с образованием активных цент-

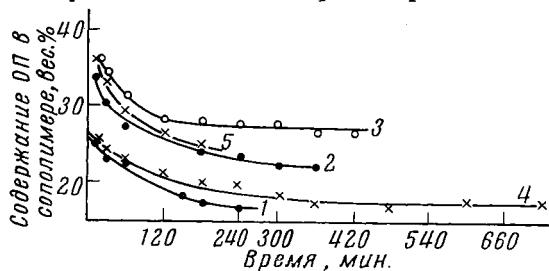


Рис. 7. Изменение состава сополимера во времени.

Весовое соотношение ОП : ТГФ равно 5 : 95 (1), 10 : 90 (2, 4, 5) и 15 : 85 (3); температура 20° (4), 30° (1-3), 40° (5)

ров — ионов карбония, количество которых в ходе полимеризации остается постоянным. Так как сополимеризация начинается в момент ввода ОП, то скорость адсорбции и скорость раскрытия цикла ОП велики. Образовавшийся ион карбония вызывает полимеризацию ТГФ.

Полимерная цепь может десорбироваться с поверхности катализатора и уйти в раствор, при этом происходит гибель активного центра, так как

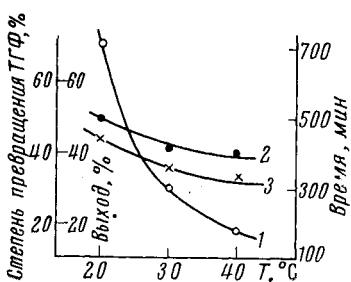


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость времени завершения реакции (1), выхода продукта (2) и степени превращения ТГФ (3) от температуры

Рис. 9. Изменение мол. веса (M) сополимера в зависимости от степени превращения ОП при 30° (1) и 40° (2)

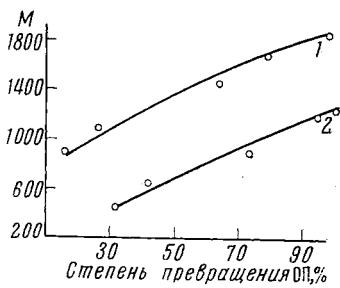


Рис. 9

вторичное использование катализатора приводит к замедлению реакции сополимеризации и уменьшению выхода конечного продукта. Гибель полимерной цепи, по-видимому, происходит в результате взаимодействия с водой.

Из приведенных данных видно, что скорость расходования ОП падает с уменьшением ее концентрации в исходной смеси, а константа скорости увеличивается. Это явление можно объяснить следующим образом.

Скорость сополимеризации ОП (M_1) можно записать следующим уравнением:

$$-\frac{dM_1}{dt} = k_{11}m_1 + M_1 + k_{21} \cdot m_2 + M_1 = M_1 [k_{11}m_1 + k_{21}m_2].$$

Для того, чтобы K для окиси пропилена уменьшалась с увеличением M_1 , необходимо, чтобы k_{21} была больше k_{11} , т. е. молекула ОП должна быть более активной к макромолекуле, оканчивающейся на m_2^+ .

(\sim ТГФ) $^+$, чем на m_1^+ (\sim ОП) $^+$. Это положение подтверждается, во-первых, тем, что макромолекула, оканчивающаяся на m_1^+ , менее электроположительна, чем макромолекула, оканчивающаяся на m_2^+ , благодаря электроотталкивающей группе CH_3 — ОП [8], во-вторых, стерическими трудностями мономера, имеющего заместитель у углеродного атома. ОП взаимодействует с собственным ионом карбония менее активно, чем с (\sim ТГФ) $^+$ [9].

Авторы выражают большую благодарность Н. С. Ениколопяну за помощь в обсуждении полученных результатов.

Выводы

1. Исследованы закономерности реакции сополимеризации ТГФ с ОП на алюмосиликатном катализаторе; показано, что скорость реакции имеет первый порядок по ОП, ТГФ и катализатору.

2. Вычислена энергия активации роста сополимерных молекул ОП и ТГФ, равная соответственно 17,5 и 10,5 ккал/моль; определены относительные активности ОП и ТГФ в процессе сополимеризации, которые равны соответственно $2,9 \pm 0,9$ и $0,29 \pm 0,09$ и указывают, что сополимеры при всех соотношениях исходной смеси обогащены ОП.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
23 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Рейтбурд, Г. С. Бродский, Н. М. Шер, Б. Е. Коновалова, Пласт. массы, 1966, № 3, 8.
2. Л. И. Рейтбурд, Н. М. Шер, Б. Е. Коновалова, Заводск. лаб., 31, 808, 1965.
3. Цянь Жэнь-юань, Определение молекулярных весов полимеров, Изд. иностр. лит., 1962.
4. Г. Н. Кастерица, Л. С. Калинина, Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1963.
5. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
6. G. Gee, W. C. E. Higginson, P. Zeevesly, K. I. Taylor, J. Chem. Soc., 1959, 1338.
7. К. С. Казанский, Диссертация, 1965.
8. К. Д. Неницеску, Органическая химия, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 63.
9. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1342, 1959.

STUDY OF TETRAHYDROFURANE COPOLYMERIZATION WITH PROPYLENE OXIDE ON SILICA-ALUMINA CATALYST

L. I. Reitburd, M. A. Markevich, M. S. Akutin

Summary

Copolymerization of tetrahydofuran (THF) with propylene oxide (PO) has been carried out in mass at 20, 30 and 40°C, compositions PO/THF equal to 5/90 and 15/85 and catalyst concentration 3,5 and 8 weight %. The reaction rate has been followed on the rates of the monomers expenditure. The reaction is of the first order with respect to PO and zero order on THF. The rate constants activation energies and relative reactivities have been measured.