

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1968

УДК 66.095.264:678.55

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ BF_3 В ПРИСУТСТВИИ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

*P. A. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова,
Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис*

Полимеризация тетрагидрофурана (ТГФ) изучена подробнее, чем полимеризация других кислородсодержащих циклических соединений, однако лишь небольшое число работ посвящено исследованию кинетических закономерностей реакции [1, 2, 3]. Известно, что полимеризация ТГФ по катионному механизму имеет равновесный характер [3—7], и в определенных условиях может быть проведена без обрыва и передачи цепи, т. е. с образованием «живых» полимеров [1, 2, 4, 8]. Известно также, что чистый BF_3 при концентрациях ниже 6 мол. % не вызывает полимеризацию ТГФ с заметной скоростью [9]; однако циклические эфиры с меньшим числом атомов в цикле (оксетаны, α -окиси) являются в этом случае эффективными сокатализаторами [10]. Такой сокатализ имеет место, по-видимому, и при сополимеризации ТГФ с α -окисями под действием BF_3 . В работе [3] показано отличие в механизмах полимеризации ТГФ под действием триалкилфторборатов и системы BF_3 — α -окись, но последняя реакция изучена недостаточно подробно. Настоящая работа посвящена изучению полимеризации ТГФ под действием BF_3 при использовании в качестве сокатализатора окиси пропилена (ОП).

Экспериментальная часть

Катализатор полимеризации. Тетрагидрофуранат фтористого бора ($\text{ТГФ} - \text{BF}_3$) получали в реакторе из нержавеющей стали насыщением ТГФ фтористым бором при 30° и давлении 100 мм рт. ст. в течение 2 час. Полученный продукт разгоняли в вакууме и отбирали фракцию с т. кип. $59^\circ/1$ мм. Катализатор хранили в запаянных ампулах под вакуумом.

Окись пропилена (ОП) кипятили в течение 4 час. над KOH , оставляли на двое суток над гидридом кальция и затем разгоняли на ректификационной колонке. Отбирали среднюю фракцию с т. кип. $35,8^\circ$ в приемник с гидридом кальция.

Тетрагидрофуран (ТГФ) обрабатывали едким кали и оставляли над ним на двое суток. После перегонки многократно обрабатывали металлическим натрием и над ним разгоняли на ректификационной колонке. Отбирали фракцию с т. кип. $65,2-65,5^\circ$.

Максимальное содержание влаги в ТГФ и ОП, определенное по методу Фишера, не превышало 0,01—0,02 вес. %.

Методика измерения скорости полимеризации. Кинетику полимеризации ТГФ исследовали дилатометрически. Дилатометр присоединяли к вакуумной установке и тщательно откачивали (10^{-3} мм). Исходные вещества дозировали весовым и объемным методами. ОП дозировали из газовой фазы намораживанием из известного объема, дилатометр отсоединяли от установки и взвешивали. ТГФ вводили шприцем через самозатягивающуюся резинку, которая, как нами было установлено, не пропускает влагу, и не влияет на ход реакции. После заполнения дилатометра ТГФ его повторно взвешивали. Затем после 20-минутного термостатирования при заданной температуре в дилатометр микрошиприцем вводили катализатор. Специально было показано, что в наших опытах полимеризация ТГФ протекает в изотермических условиях.

Степень превращения определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{d_M}{d_H - d_M} \cdot \frac{V_0 - V_\tau}{V_\tau} \cdot 100,$$

где a — степень превращения, %; d_m и d_p — плотность мономера и полимера соответственно, $\text{г}/\text{см}^3$; V_0 — начальный, V_t — текущий объем смеси, см^3 .

Независимость d_1 от молекулярного веса подтверждена измерением плотности полимера с различным молекулярным весом (26 000, 76 500, 121 000). Плотность

$d_{\text{пл}} = 0,985 \text{ г/см}^3$ была определена в растворе. Образующийся полимер высаживали водой,

Образующийся полимер высасывал воду, подщелоченной аммиаком. Полимер коагулировался в виде белой массы. Высушенный полимер — белый кристаллический продукт.

Молекулярный вес определяли вискозиметрически при 25° в метилэтилкетоне и рассчитывали по формуле [3]:

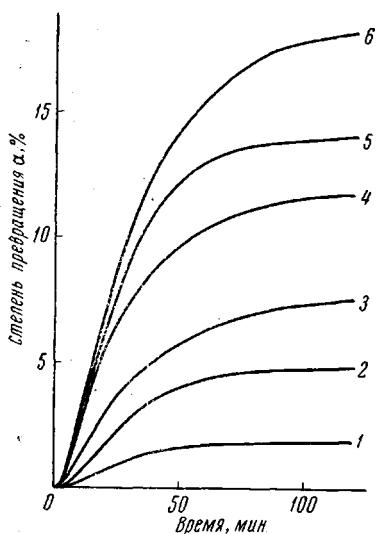


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ТГФ при 20° в массе [ОП] и $[BF_3]$ (моль/л) соответственно: 1 — 0,306 · 10⁻² и 0,307 · 10⁻²; 2 — 0,639 · 10⁻² и 1,26 · 10⁻²; 3 — 0,753 · 10⁻² и 1,4 · 10⁻²; 4 — 1,39 · 10⁻² и 1,37 · 10⁻²; 5 — 1,7 · 10⁻² и 1,68 · 10⁻²; 6 — 2,83 · 10⁻² и 1,68 · 10⁻².

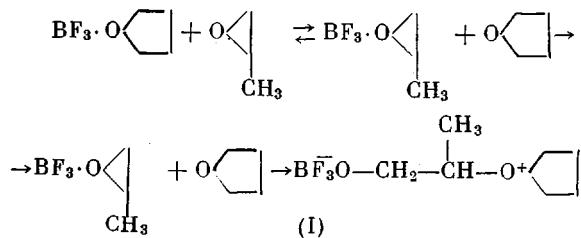
Полимеризацию ТГФ проводили в мас-
се при различных концентрациях катали-
затора и окиси пропилена. На рис. 1
представлены кинетические кривые для
различных соотношений $[BF_3] / [ОП]$ при
20°.

Реакция полимеризации ТГФ в изученном интервале концентраций катализатора и ОП ($0,15-3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) имеет индукционный период и не доходит до равновесия. Индукционный период становится более ярко выраженным при понижении концентрации BF_3 и ОП. Скорость реакции определяется содержанием компонента, взятого в недостатке, а предельная глубина превращения (a_∞) — в основном концентрацией ОП (рис. 2).

Как и следовало ожидать, молекулярный вес с увеличением концентрации воды в системе резко уменьшается (рис. 3); однако каких-либо закономерностей в зависимости молекулярного веса от количества и соотношения компонентов каталитической системы установить не удалось.

Обсуждение результатов

Согласно литературным данным, инициирование полимеризации ТГФ под действием BF_3 в присутствии α -окисей может быть представлено схемой:



Хотя ТГФ более основен, чем α -окиси и, следовательно, равновесие должно быть сдвинуто влево, необратимая реакция раскрытия цикла с образованием внутренней соли I приводит к постепенному переходу всего BF_3 ,

(при достаточном количестве ОП) в активные центры. S-образный характер полученных кинетических кривых указывает на то, что скорость образования активных центров соизмерима со скоростью роста полимерных цепей.

Скорость полимеризации ТГФ может быть описана уравнением:

$$w = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot n ([M] - [M_p]), \quad (1)$$

где k_p — константа скорости роста цепи; n — концентрация активных центров; $[M]$ — концентрация мономера (ТГФ); $[M_p]$ — равновесная концентрация ТГФ.

В изученных в настоящей работе условиях полимеризация прекращается задолго до достижения равновесной концентрации мономера. Этот факт может быть следствием дезактивации активных центров. Предположив, что реакция дезактивации имеет первый порядок по активным

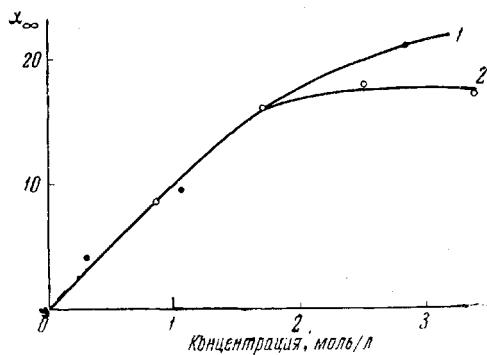


Рис. 2. Зависимость предельной степени превращения α_∞ от концентрации:

1 — окись пропилена при $[BF_3] = 1,68 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 — фтористого бора, при $[ОП] = 1,68 \cdot 10^{-2}$ моль/л

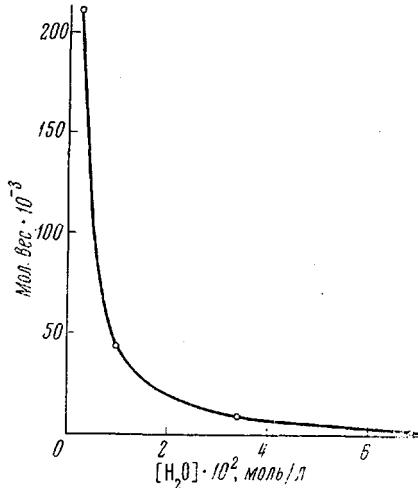


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полимера в конце реакции (при α_∞) от концентрации воды в системе

централ, изменение концентрации активных центров можно представить следующим уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{dc}{dt} - k_d \cdot n, \quad (2)$$

где dc/dt — скорость превращения катализатора в активные центры, т. е. реакция инициирования; k_d — константа дезактивации.

Так как в конце реакции концентрации как BF_3 , так и ОП становятся очень малы, скорость инициирования должна быть также очень мала. Полагая, поэтому $dc/dt \approx 0$, можно записать:

$$\frac{dn}{dt} = -k_d \cdot n, \quad (2a)$$

откуда

$$n = n_0 \cdot e^{-k_d \cdot t}, \quad (3)$$

где n_0 — константа интегрирования (2а).

Из уравнения (1) следует, что

$$n = \frac{w}{k_p ([M] - [M_p])}; \quad (4)$$

Подставляя (4) в (3) и логарифмируя, получаем:

$$\ln \frac{w}{[M] - [M_p]} = \ln k_p \cdot n_0 - k_d \cdot t. \quad (5)$$

Таким образом, k_d представляет собой tg угла наклона конечного прямолинейного участка кривой в координатах

$$\left[\ln \frac{w}{[M] - [M_p]} - t \right].$$

Из уравнения (2) следует, что

$$\int_0^n dn = \int_{c_0}^c dc - \int_0^t k_d \cdot n \cdot dt,$$

где c_0 — начальная концентрация катализатора и

$$n = (c_0 - c) - k_d \int_0^t n \cdot dt.$$

Так как при $t = \infty$ скорость полимеризации равна нулю, можно принять $n_\infty = 0$ и $c_\infty = 0$, поэтому:

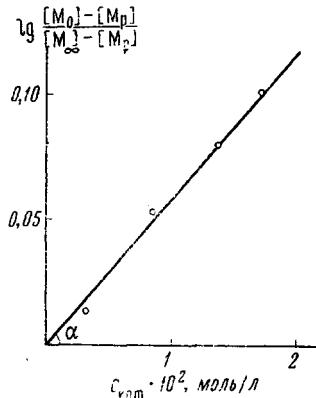


Рис. 4. Зависимость $\lg \frac{[M_0] - [M_p]}{[M_\infty] - [M_p]}$ от начальной концентрации катализатора $c_{\text{кат}}$ при $[\text{ОП}] : [\text{BF}_3] = 1 : 1$

$$\int_0^\infty n \cdot dt = c_0 / k_d. \quad (6)$$

Уравнение (1) может быть представлено в виде:

$$-\frac{d([M] - [M_p])}{[M] - [M_p]} = k_p \cdot n \cdot dt, \quad (7)$$

откуда после интегрирования получаем:

$$\ln \frac{[M_0] - [M_p]}{[M_\infty] - [M_p]} = k_p \int_0^\infty n \cdot dt. \quad (8)$$

Подставив (6) в (8), получаем

$$\ln \frac{[M_0] - [M_p]}{[M_\infty] - [M_p]} = \frac{k_p}{k_d} \cdot c_0. \quad (9)$$

График зависимости $\ln \frac{[M_0] - [M_p]}{[M_\infty] - [M_p]}$ от

c_0 представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой есть отношение константы роста к константе дезактивации (рис. 4).

Отношение констант может быть найдено и другим путем. Подставив (4) в (6), получим:

$$\int_0^\infty \frac{w}{([M] - [M_p]) \cdot k_p} \cdot dt = c_0 / k_d,$$

откуда

$$\frac{k_p}{k_d} = \frac{\int_0^\infty \frac{w}{[M] - [M_p]} \cdot dt}{c_0}. \quad (10)$$

Величина $\int_0^\infty n \cdot dt$ может быть найдена графическим интегрированием кривой в координатах $\left[\frac{w}{[M] - [M_p]} - t \right]$. Отношение констант, найденных обоими методами ($k_p / k_d = 14$ из уравнения (9); $k_p / k_d = 12$ из уравнения (10)) достаточно хорошо согласуются между собой. Как видно из таблицы, константы k_p и k_d незначительно меняются от опыта к опыту. Энергии активации актов роста цепи и дезактивации, найденные из температурной зависимости соответствующих констант скорости, равны: $E_p = 16,7 \text{ ккал/моль}$ и $E_d = 17,3 \text{ ккал/моль}$.

Значения констант скоростей реакций роста и дезактивации при полимеризации ТГФ при 20° в массе

$[BF_3] \cdot 10^2$, моль/л	$[OPI] \cdot 10^2$, моль/л	$k_d \cdot 10^4$, сек^{-1}	$k_p \cdot 10^2$, л/моль·сек	Мол. вес
1,37	1,39	5,77	0,743	87 000
1,408	2,81	7,00	0,663	23 200
1,40	0,753	5,07	0,876	—
1,26	0,639	6,85	0,672	66 200
1,68	2,83	4,88	0,809	124 000
0,835	0,84	6,26	0,645	54 300
0,307	0,306	7,22	0,560	76 500
1,66	0,30	6,26	1,005	48 000
1,67	1,065	6,54	0,628	87 300
1,68	1,70	7,30	0,854	63 800
2,51	1,675	5,92	0,990	149 000
0,85	1,69	7,15	0,745	—
3,38	1,67	7,40	0,704	211 000

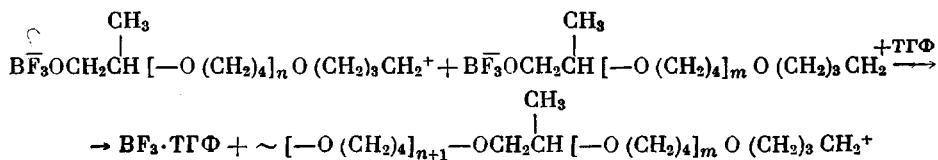
Средние значения: $k_{\text{дср}} = (6,43 \pm 0,80) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$; $k_{\text{рср}} = (0,759 \pm 0,077) \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$.

Среднечисловой молекулярный вес, рассчитанный в предположении, что дезактивация активных центров приводит к прекращению роста цепи по уравнению

$$M_n = m_0 \frac{w_p}{w_n} = m_0 \frac{k_p ([M] - [M_p])}{k_n} \quad (11)$$

не превышает 7000—10 000. Однако измеренные молекулярные веса более чем в 10 раз выше, что не может быть объяснено превышением средневязкостного молекулярного веса над среднечисловым.

Можно предположить, что одной из возможных реакций дезактивации активных центров является взаимодействие растущего катиона с анионным концом другой молекулы с образованием простой эфирной связи и выделение BF_3 в виде тетрагидрофураната по схеме:



То, что происходит полная регенерация BF_3 , как этого требует предложенная схема, было показано специальными опытами по инициированию прекратившейся реакции добавлением в реакционную массу малых количеств ОП (рис. 5).

Наблюдавшееся увеличение молекулярного веса в ходе опыта (рис. 6) находится в соответствии с приведенной выше схемой дезактивации. Однако реакция дезактивации, по всей вероятности, протекает через ряд промежуточных стадий, причем лимитирующая стадия имеет первый порядок по активным центрам. Следует отметить, что вода, по-видимому,

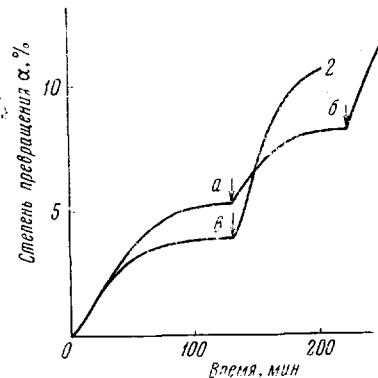


Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации ТГФ:

1 — при 15° , $[BF_3] = 1,68 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[OП] = 1,67 \cdot 10^{-2}$ моль/л; а и б — добавлено по $1,62 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 2 — при 20° , $[BF_3] = 0,815 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[OП] = 0,84 \cdot 10^{-2}$ моль/л; в — добавлено $1,68 \cdot 10^{-2}$ моль/л

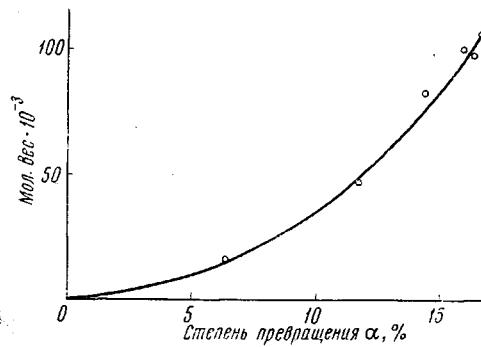


Рис. 6. Изменение молекулярного веса в ходе реакции

Температура 20° , $[BF_3] = 1,48 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[OП] = 1,69 \cdot 10^{-2}$ моль/л

также играет определенную роль в процессе дезактивации: при увеличении содержания воды в системе более чем до 0,02 вес. %, скорость полимеризации и степень превращения уменьшаются. При $[H_2O] / [BF_3] = 2$ реакция практически не идет.

Выводы

1. При изучении полимеризации ТГФ на катализитической системе $TGF \cdot BF_3 + \alpha\text{-окись}$ (при концентрациях от $0,15 \cdot 10^{-2}$ до $3,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в присутствии следов воды было обнаружено, что реакция имеет индукционный период и прекращается задолго до достижения равновесного состояния.

2. Предложена вероятная схема реакции с учетом дезактивации активных центров. Найдены k_p и k_d , и из температурной зависимости этих констант найдены соответственно: $E_p = 16,7$ ккал/моль и $E_d = 17,3$ ккал/моль.

Филиал Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
17 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

- C. E. Bawn, R. M. Bell, C. Fitzsimmons, A. Ledwith, Polymer, 6, 661, 1965.
- K. Weissermel, E. Nolken, Makromolek. Chem., 68, 140, 1963.
- Б. А. Розенберг, Диссертация, 1965.
- H. Meerwein, D. Delfs, H. Morshel, Angew. Chem., 72, 927, 1960.
- P. A. Small, Trans. Faraday Soc., 51, 1717, 1955.
- I. B. Rose, J. Chem. Soc., 1956, 542, 547.
- J. Hichihamata, T. Shono, Technol. Reports. Osaka Univ., 9, 229, 1959; Chem. Abstrs, 54, 9354, 1960.
- D. Sims, J. Chem. Soc., 1964, 864.
- W. J. Murbach, A. Adicoff, Industr. and Engng. Chem., 52, 772, 1960.
- J. Furukawa, Polymer, 3, 487, 1962.

KINETICS OF POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURANE CAUSED
WITH BF_3 IN PRESENCE OF PROPYLENE OXIDE

*R. A. Barzykina, G. V. Korovina, O. M. Ol'khova, Ya. I. Estrin,
S. G. Entelis*

S u m m a r y

Polymerization of tetrahydrofuran (THF) with BF_3 ($0,15-3,4 \cdot 10^{-2}$ mol/l) in presence of propylene oxide (PO) as cocatalyst is characterized with induction period and completed much before attaining THF equilibrium concentration. The kinetic scheme enabling to calculate rate constants of chain propagation and desactivation of active centers and activation energy of both reactions $E_p = 16,7$ kcal/mol, $E_g = 17,3$ kcal/mol has been proposed. BF_3 is regenerated at desactivation because polymerization starts at addition of new portion of PO. Desactivation is proposed to proceed through recombination of oppositely charged ends of the growing molecule that explains high molecular weight of PTHF and regeneration of BF_3 .