

УДК 66.095.26:678.55

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ТЕТРАГИДРОФУРАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$   
В ПРИСУТСТВИИ НИТРАТА  
ГЛИЦИДНОГО СПИРТА В 1,2-ДИХЛОРЭТАНЕ

*А. И. Кузаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина,  
С. Г. Энтелис*

При изучении полимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) на катализитической системе  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$  — окись пропилена [1] было обнаружено, что в присутствии следов воды реакция прекращается задолго до достижения равновесного состояния и является более сложной, чем до этого представлялось [2]. Это подтверждают и данные, полученные ранее при полимеризации ТГФ на триалкилоксонийфторборате [3], согласно которым в этой системе наблюдается индукционный период и имеет место дезактивация активных центров.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики полимеризации ТГФ под действием  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$  в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ) с использованием в качестве сокатализатора нитрата глицидного спирта (НГС). Концентрация мономера варьировалась от 1,5 до 7,5 моль/л, концентрация  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$  — от  $4 \cdot 10^{-2}$  до  $2 \cdot 10^{-1}$  моль/л и концентрация НГС — от  $2 \cdot 10^{-2}$  до  $3,2 \cdot 10^{-1}$  моль/л.

#### Экспериментальная часть

ТГФ, ДХЭ и  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$  готовили по ранее описанной методике [4]. НГС [5] после перегонки в вакууме (фракция с т. кип. 35°/3 мм) имел влажность по Фишеру 0,01—0,02 вес. %. Изучение кинетики полимеризации производили методом отбора проб [4]. Молекулярные веса полимеров определяли эбулиоскопически [4] и вискозиметрически в метилэтилкетоне при 25° и рассчитывали по формуле [2]:  $[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-3} \bar{M}_w^{0,5}$ .

#### Результаты эксперимента

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации ТГФ при 40° в зависимости от концентрации сокатализатора при постоянной концентрации  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ . Аналогичные по характеру зависимости получены при 20°. Однако дальнейшее понижение температуры полимеризации приводит к появлению S-образности кинетических кривых. Типичные зависимости при —15° приведены на рис. 2.

На рис. 3 представлены зависимости между скоростью полимеризации ТГФ и концентрацией мономера при 20° и различных концентрациях катализатора (a) и при различных температурах (b). Как видно, остаточная (равновесная) концентрация ТГФ определяется температурой полимеризации и не зависит от концентрации катализатора [C] (при  $[C] > 0,09$  моль/л). Однако линейная зависимость между скоростью полимеризации и концентрацией мономера наблюдается лишь при  $[C] > 0,15$  моль/л. При уменьшении концентрации катализатора наблюдается более резкое понижение скорости, вызванное дезактивацией активных центров, что приводит к отклонению графика  $w = f[M]$  от прямой, при-

чем с уменьшением концентрации катализатора происходит увеличение отклонения от прямой и уменьшение величины стационарного участка.

В тех случаях, когда прямая описывалась уравнением

$$-\frac{dM}{dt} = k_p C [M - M_p],$$

по тангенсу угла наклона прямой находили значение  $k_p C$ . При условии, что концентрация активных центров равна начальной концентрации ка-

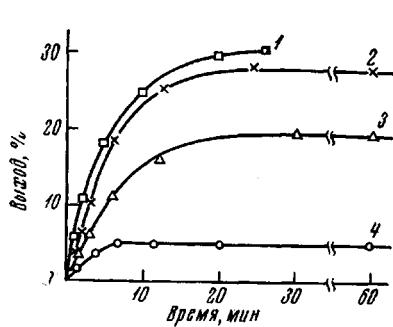


Рис. 1

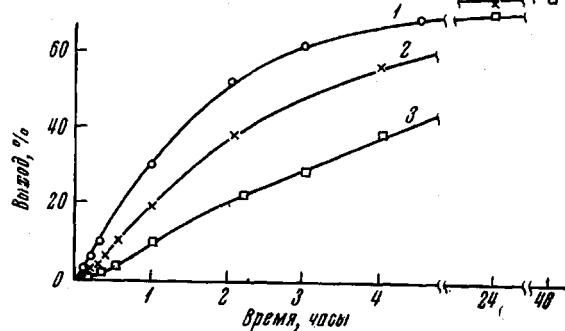


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика накопления полимера в зависимости от соотношения  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}/\text{HGS}$ .  $40^\circ$ ,  $[\text{TGF}]_0 = 6,8 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}] = 0,14 \text{ моль/л}$ ;  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}/\text{HGS}$ : 1 — 3,2; 2 — 1,88; 3 — 0,32; 4 — 0,09

Рис. 2. Кинетика накопления полимера при различных концентрациях  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ .  $-15^\circ$ ,  $[\text{TGF}]_0 = 6,9 \text{ моль/л}$ ;  $[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}] / [\text{HGS}] = 1$ .  $[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}] (\text{моль/л})$ : 1 — 0,20; 2 — 0,16; 3 — 0,07

тализатора, можно было вычислить значение  $k_p$ . Справедливость этого допущения следует из соответствия экспериментально найденного и расчетного значений  $M_n$  (табл. 1).

Найденные значения  $k_p$  при различных температурах и концентрациях катализатора приведены в табл. 2.

Энергия активации роста цепи, вычисленная из температурной зависимости  $k_p$ , равна  $10,2 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ .

На рис. 4 приведены зависимости по изменению средневесового молекулярного веса полимера ( $\bar{M}_w$ ) в ходе реакции при различных концентрациях катализатора. Значения  $\bar{M}_w$  полимеров, выделенных после завершения реакции, приведены в табл. 2.

Из данных рис. 4 и табл. 2 видно, что молекулярный вес полимера возрастает как в ходе процесса, так и по мере уменьшения концентрации катализатора при прочих равных условиях. С ростом температуры значения молекулярных весов понижаются.

Таблица 1

Зависимость между экспериментальными и расчетными значениями молекулярных весов при различных степенях конверсии при  $20^\circ$

Выход, вес. %	Мол. вес		[C], моль/л	Выход, вес. %	Мол. вес		[C], моль/л
	$\bar{M}_{\text{рас}}^*$	$\bar{M}_{\text{раб}}$			$\bar{M}_{\text{рас}}^*$	$\bar{M}_{\text{раб}}$	
29,9	950	940	0,17	37,0	920	880	0,19
37,9	1200	1150	0,17	49,0	1240	1275	0,19
34,7	1060	1080	0,16	31,2	1710	1730	0,19

$$* \bar{M}_{\text{рас}} = \frac{\Delta M}{C} 72,1.$$

## Обсуждение результатов

Известно [7], что  $\text{BF}_3$  или его комплекс с ТГФ вызывает полимеризацию последнего лишь при  $[\text{BF}_3] > 5$  вес. %. При меньших концентрациях фтористого бора для инициирования полимеризации ТГФ требуется присутствие сокаталлизатора. В качестве сокаталлизаторов, как было показано еще Меервейном [11], можно использовать различные  $\alpha$ -окиси (окись

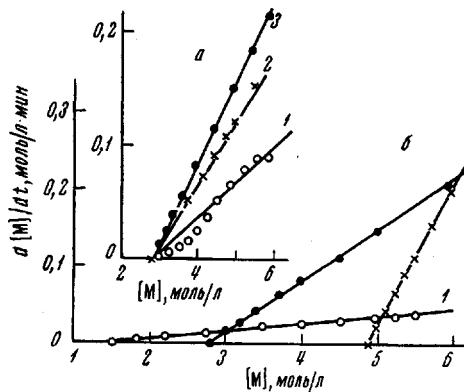


Рис. 3

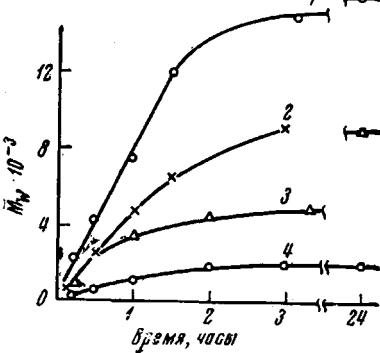
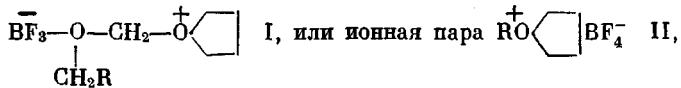


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера (а) и температуры (б) при различных концентрациях катализатора (моль/л):  
а: 1 — 0,09; 2 — 0,16; 3 — 0,19; 20°; б: температура: 1 — 15; 2 — 20; 3 — 40; [C] (моль/л): 1 — 0,2; 2 — 0,19; 3 — 0,15

Рис. 4. Изменение молекулярного веса ( $M_w$ ) в ходе полимеризации при различных  $[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}]$ . 20°,  $[\text{TGF}]_c = 6,8$  моль/л;  $[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}]/[\text{HCl}] = 1$ .  $[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}]$  (моль/л): 1 — 0,03; 2 — 0,09; 3 — 0,16; 4 — 0,19

пропилена, эпихлоргидрина и т. п.). При этом могут образовываться активные центры (АП) двух видов — или внутренняя оксониевая соль:



которые способны вести полимеризацию ТГФ.

Необходимо отметить, что вопрос о том, какой ион (оксониевый или карбониевый) ведет полимеризацию, является весьма сложным и спорным, и мы условно принимаем за растущий ион ион оксония, как наиболее вероятный при гомополимеризации ТГФ.

Как видно из рис. 5, при постоянной концентрации мономера и  $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$  скорость полимеризации ( $w$ ) возрастает по мере увеличения кон-

Таблица 2

Влияние температуры на константу роста цепи и молекулярный вес полимера

Темпе- рату- ра, °С	$[\text{M}]_0$ , моль/л	$[\text{C}]$ , моль/л	$k_p \cdot 10^3$ , л/моль·сек	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	Темпе- рату- ра, °С	$[\text{M}]_0$ , моль/л	$[\text{C}]$ , моль/л	$k_p \cdot 10^3$ , л/моль·сек	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$
-15	7,07	0,076	0,75	20,5	20	6,53	0,193	6,7	3,0
-15	6,84	0,130	0,70	6,6	20	6,75	0,163	6,2	9,0
-15	6,74	0,160	—	7,8	20	6,85	0,092	6,4	13,0
-15	6,56	0,200	0,79	8,7	20	6,94	0,029	7,0	16,0
-15	5,6	0,040	0,76	16,0	40	6,85	0,145	32,4	2,7
-15	2,5	0,160	0,74	1,0	40	7,07	0,147	22,6	—
5	6,94	0,030	2,55	21,0	40	7,48	0,155	22,0	2,7
5	6,85	0,130	2,61	10,2	40	7,12	0,097	22,6	4,4
10	6,85	0,140	3,68	14,0	40	6,87	0,049	29,6	9,0

центрации НГС. Однако практически при  $[НГС] = [BF_3 \cdot TG\Phi]$  достигается максимума и в дальнейшем от  $[НГС]$  не зависит.

При этом, как видно из табл. 1, экспериментально найденный молекулярный вес равен расчетному. Отсюда следует, что на каждый взятый моль  $BF_3$   $TG\Phi$  образуется один моль АЦ, причем вида I.

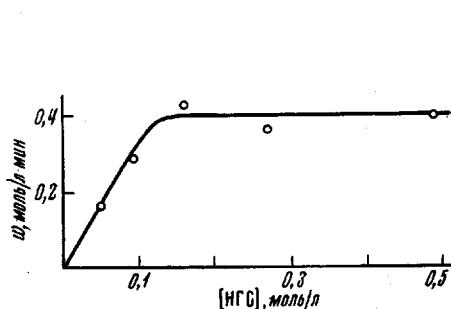


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации от концентрации НГС.  $40^\circ$ ,  $[BF_3 \cdot TG\Phi] = 0,14$  моль/л;  $[TG\Phi]_0 = 6,8$  моль/л

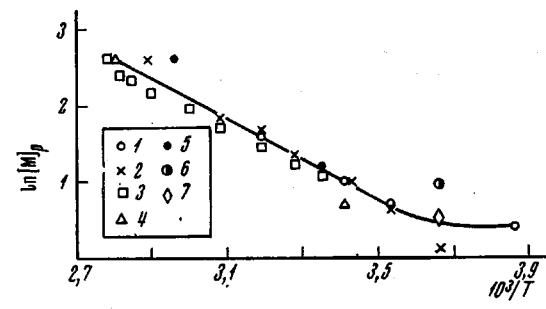


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость равновесной концентрации  $TG\Phi$  от температуры  
По данным работ: 1 — настоящей; 2 — [2]; 3 — [10]; 4 — [8]; 5 — [9]; 6 — [3]; 7 — [6]

При полимеризации  $TG\Phi$  значительную роль играет природа противоиона [2, 12], которая в случае АЦ вида I будет определяться природой а-окиси. В табл. 3 представлены данные о константах роста и энергиях активации, полученные при полимеризации  $TG\Phi$  на различных катализитических системах.

Таблица 3

Влияние противоиона на полимеризацию  $TG\Phi$

Катализитическая система *	Противоион	$k_p \cdot 10^3$ , л/моль·сек (при $10^\circ$ )	$E_a$ , ккал/моль	Примечание
$BF_3 \cdot TG\Phi - ОП$	$BF_3^- - O - CH - CH_2$ $ \quad $ $CH_3$	10,30	—	в ДХЭ [4]
$BF_3 \cdot TG\Phi - ОП$	То же	2,94	16,7	[1]
$BF_3 \cdot O(O_2H_5)_2 - ЭХГ$	$BF_3^- - O - CH - CH_2$ $ \quad $ $CH_2Cl$	7,92	13,3	[2]
$BF_3 \cdot TG\Phi - НГС$	$BF_3^- - O - CH - CH_2$ $ \quad $ $CH_2ONO_2$	3,90	10,2	Из настоящей работы
$BE_3 \cdot TG\Phi - ОЭ$	$BF_3^- - O - CH_2 - CH_2$	3,40	—	[6]
$(C_2H_5)_3OBF_4$	$BF_4^-$	40,0	17,8	[2]
$PF_5$	$PF_6^-$	—	17,0	[14]
$Al(C_2H_5)_3 - H_2O - ЭХГ$	Анион, содержащий $Al$	12,3	—	При $0^\circ$ [13]
$(C_2H_5)_3OSbCl_6$	$SbCl_6^-$	73,0	15,0	[2]

\* ОП — окись пропилена; ОЭ — окись этилена; ЭХГ — эпихлоргидрин.

Образование АЦ является сложным и немгновенным процессом, о чем свидетельствуют индукционные периоды, наблюдавшиеся при полимеризации ТГФ на триалкилоксониевых солях [3] и на катализитической системе  $\text{BF}_3\cdot\text{TGF}$  — окись пропилена [1]. Как уже отмечалось выше, при положительных температурах ( $20$ — $40^\circ$ ) полимеризация протекает без индукционного периода, в то время как при  $-15^\circ$  индукционный период заметен. Это говорит о том, что  $E_{\text{eff}}$  процессов инициирования больше  $E$  роста. При добавлении мономера в систему, достигшую равновесия, полимеризация протекает без индукционного периода.

Полимеризация ТГФ в исследованных условиях носит равновесный характер. Найденные нами значения равновесных концентраций ТГФ для положительных температур неплохо согласуются с литературными (см. рис. 6).

Однако величина  $[\text{TGF}]_p$  при  $-15^\circ$  не укладывается на прямую в координатах  $\ln [\text{TGF}]_p - 1/T$  в соответствии с обычной температурной зависимостью константы равновесия реакции.

Возможность использования указанной зависимости для вычисления энталпии и энтропии полимеризации ТГФ обсуждалась в литературе [15]. Было показано, что она не справедлива без учета поправок на неидеальность системы.

Из анализа рис. 6 можно сделать интересный вывод о том, что понижение температуры полимеризации не может привести к достижению полного превращения исходного ТГФ в полимер.

Равновесный характер полимеризации ТГФ оказывает влияние не только на выход, но и на молекулярновесовое распределение (МВР) полимера.

В тех случаях, когда полимеризация протекает до равновесия, полидисперсность ( $\bar{U}$ ), близкая к единице на ранних стадиях превращения, по мере достижения равновесия изменяется от 1 до 2 [2].

При полимеризации ТГФ на катализитической системе  $\text{BF}_3\cdot\text{TGF}$  — НГС равновесие достигается не во всех случаях.

Как видно из табл. 4, при достижении равновесия в системе полидисперсность становится равной 2. Если полимеризация прекращается до достижения равновесия, полидисперсность достигает больших величин (см. строки 6 и 8 табл. 4).

Так как изучение полимеризации ТГФ производили в присутствии следов воды, то естественно предположить, что причиной дезактивации АЦ является обрыв водой.

Действительно, оказалось, что при  $[\text{H}_2\text{O}] \leqslant 0,1[\text{BF}_3\cdot\text{TGF}]$  полимеризация доходит до равновесия. Возрастание  $[\text{H}_2\text{O}]$  или уменьшение  $[\text{BF}_3\cdot\text{TGF}]$  при постоянной влажности приводят к запределиванию выхода полимера.

Таблица 4

Изменение полидисперсности полимера при различных степенях превращения

$[\text{TGF}]_p$ , моль/л	$[\text{BF}_3\cdot\text{TGF}]$ , моль/л	$[\text{HGC}]$ , моль/л	$[\text{TGF}]_{\text{ост.}}$ , моль/л	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{U}$	Примечание
6,75	0,16	0,17	5,87	1040	980	1,06	$20^\circ$ $[\text{M}]_p = 2,8$ моль/л
6,75	0,16	0,17	3,31	6800	4400	1,55	
6,75	0,16	0,17	2,80	8900	4400	2,01	
6,60	0,17	0,17	4,82	1150	940	1,22	
6,60	0,17	0,17	4,20	3500	2000	1,75	$40^\circ$ $[\text{M}]_p = 4,9$ моль/л
7,12	0,15	0,09	6,05	4400	1850	2,38	
6,87	0,15	0,05	5,57	4200	3400	1,23	
6,87	0,15	0,05	5,50	9040	4000	2,26	

Следует отметить, что результаты влияния воды на полимеризацию ТГФ говорят в пользу АЦ первого вида, так как в этом случае вода может служить лишь обрывателем, но не передатчиком АЦ, как это было установлено на АЦ второго вида [2].

### Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) на катализитической системе  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF} +$  нитрат глицидного спирта (НГС) в 1,2-дихлорэтане. Найдены  $k_p$  в интервале температур от  $-15$  до  $40^\circ$  и из температурной зависимости  $k_p E_p = 10,2 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ .

2. Показано, что полимеризация достигает равновесного состояния при  $[\text{BF}_3 \cdot \text{THF}] = [\text{НГС}] > 0,15 \text{ моль/л}$ ; при этом должно быть  $[\text{H}_2\text{O}] \leqslant 0,1 [\text{BF}_3 \cdot \text{THF}]$ . Уменьшение концентрации катализатора или увеличение содержания воды приводит к прекращению реакции до достижения равновесия.

Филиал института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 II 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А10, 77, 1968.
2. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1964.
3. D. Vofsi, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., A3, 3261, 1965.
4. А. И. Кузав, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А11, 443, 1969.
5. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, 1961, стр. 464.
6. E. A. Ofstead, Polymer Preprints, 6, 674, 1965.
7. R. C. Burrows, B. F. Rowe, J. Appl. Polymer Sci., 6, 465, 1962.
8. D. Sims, J. Chem. Soc., 1964, 864.
9. C. E. H. Bawn, R. M. Bell, A. Ledwith, Polymer [London], 6, 95, 1965.
10. M. P. Dreyfuss, P. Dreyfuss, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2179, 1966.
11. H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chem., 72, 927, 1960.
12. C. E. H. Bawn, R. M. Bell, A. Ledwith, C. Fitzsimmons, Polymer [London], 6, 661, 1965.
13. H. Imai, T. Saegusa, S. Matsumoto, T. Tadasa, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 102, 222, 1967.
14. S. Gorin, L. Monnerie, J. Laforest, Bull. Soc. chim. France, 1967, 1265.
15. K. J. Ivin, J. Leonard, Polymer [London], 6, 621, 1965.

---

### KINETICS OF TETRAHYDROFURAN POLYMERIZATION CAUSED BY $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ IN PRESENCE OF NITRATE OF GLYCIDYL ALCOHOL IN 1,2-DICHLOROETHANE

A. I. Kuzaev, G. N. Komratov, G. V. Korovina, S. G. Entelis

#### Summary

Kinetics of tetrahydrofuran (THF) polymerization caused by system  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF} +$  nitrate of glycidyl alcohol (NGA) in 1,2-dichloroethane have been studied.  $E_n$  is equal to  $10,2 \pm 0,5 \text{ kcal/mole}$ . Polymerization equilibrium is achieved at  $[\text{BF}_3 \cdot \text{THF}] = [\text{NGA}] > 0,15 \text{ mole/l}$  and  $[\text{H}_2\text{O}] < 0,1[\text{BF}_3 \cdot \text{THF}]$ . At higher water content or lower catalyst concentration polymerization stops before equilibrium.