

УДК 66.095.26:678.55

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

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

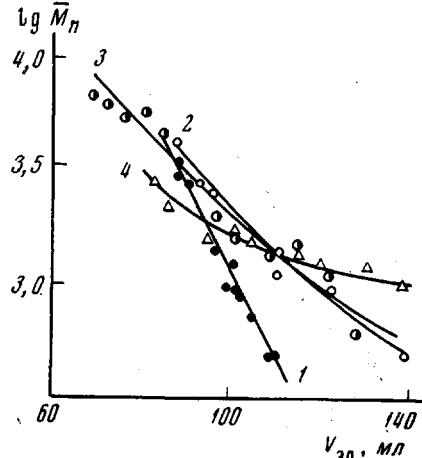
При исследовании кинетики полимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) на катализитической системе $\text{ТГФ}\cdot\text{BF}_3 + \alpha\text{-окись}$ [1] было обнаружено, что с увеличением содержания воды полимеризация заканчивается до достижения равновесного состояния. Было предположено, что вода выступает в роли агента обрыва, а не передачи цепи, как это указывалось ранее [2]. Позже [3] было показано, что при избытке воды в системе при полимеризации ТГФ она является обрывателем.

В настоящей работе изучено влияние воды на выход полимера, его молекулярный вес и молекулярно-весовое распределение (МВР) при полимеризации ТГФ на каталитической системе $\text{BF}_3\cdot\text{ТГФ} + \text{нитрат глицидного спирта}$ (НГС) в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ).

Экспериментальная часть

Методики по изучению кинетики полимеризации, очистке ТГФ, НГС, $\text{BF}_3\cdot\text{ТГФ}$, ДХЭ описаны ранее [1, 4].

МВР полимеров изучали двумя методами: фракционированием на колонке, наполненной дивинилполистирольным гелем и работающей по гель-проникающему механизму, и фракционированием на силикагеле. В первом случае в качестве элюента использовали ТГФ, во втором — метилэтилкетон. На рис. 1 представлены зависимости между логарифмом молекулярного веса и объемом элюента, прошедшего через колонку. В случае фракционирования по гель-проникающему механизму для всех образцов справедлива одна и та же зависимость (кривая 1); при фракционировании на силикагеле по мере увеличения доли макромолекул, содержащих две гидроксильные группы, наклон зависимостей становится более пологим (рис. 1, кривые 2—4). Количество элюента при этом возрастает, т. е. фракционирование на силикагеле связано с адсорбционной способностью макромолекул полимера.



Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены кинетические зависимости накопления полимера при полимеризации ТГФ в присутствии добавок воды. Экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 и рис. 2 видно, что скорость полимеризации, конечный выход полимера и его молекулярный вес уменьшаются с увеличением концентрации воды, добавляемой в систему. Так как при полимеризации ТГФ передача через мономер или раствори-

Рис. 1. Зависимость между логарифмом молекулярного веса и элюентным объемом (V_{el}) при фракционировании по гель-проникающему механизму (1) и по адсорбционному механизму (2—4). Содержание OH-групп (вес. %): 2 — 0,44; 3 — 1,60; 4 — 2,71

тель отсутствует, то, используя видоизмененное уравнение Майо [5]:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{k_p M_0 t} + \frac{k_o [H_2O]_0}{k_p M_0}, \quad (1)$$

где \bar{P} — коэффициент полимеризации при малых глубинах превращения, k_o и k_p — константы обрыва и роста цепи, соответственно, t — продолжительность полимеризации, можно вычислить относительную константу

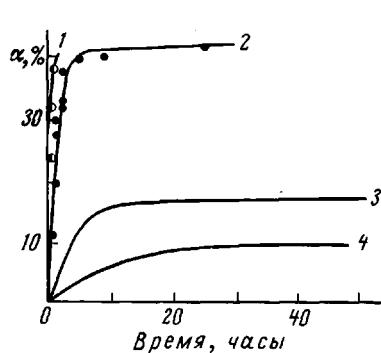


Рис. 2

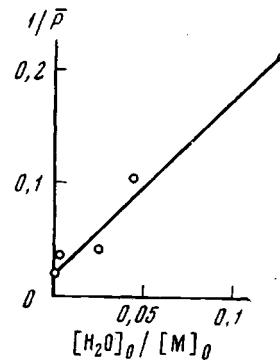


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика накопления полимера при различных концентрациях воды (моль/л):

1 — 0,02, 2 — 0,16, 3 — 0,29, 4 — 0,81; 20°; $[\text{TGF}] = 6,6 \text{ моль/л}$; $[\text{C}] = 0,16 \text{ моль/л}$. Сплошные линии — ввод воды в систему, точки — ввод гидрата BF_3 .

Рис. 3. Зависимость коэффициента полимеризации от соотношения $[H_2O]_0 / [\text{TGF}]$ при малых глубинах превращения и постоянной продолжительности реакции

обрыва цепи водой. На рис. 3 представлена линейная зависимость уравнения (1), откуда может быть найдена величина k_o / k_p , равная 2,5. Так как константа скорости реакции роста при полимеризации ТГФ при 20° составляет $6,75 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ [1], то k_o равна $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$.

Таблица 1

Влияние воды на выход и МВР полимера
(20°, $[\text{TGF}] = 6,6 \text{ моль/л}$; $[\text{C}] = 0,16 \text{ моль/л}$)

$[H_2O]_0 / \text{моль/л}$	Продолжительность реакции, часы	Выход полимера, вес. %	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$[H_2O]_0 / \text{моль/л}$	Продолжительность реакции, часы	Выход полимера, вес. %	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n
0,003	24	57,5	8000	4000	2,0	0,168 **	53	40,0	2080	1810	1,15
0,02	214	46,5	3643	2180	1,67	0,25	96	19,0	—	1200	—
0,165 *	25	41,4	2085	1813	1,15	0,29	96	16,7	1000	860	1,16
0,17	240	40,3	2210	1850	1,20	0,81	196	11,7	300	—	—
0,16	30	40,3	2207	1850	1,19	0,81	172	6,5	487	426	1,14

* Вода добавлена после начала реакции.

** Вода смешана с катализатором до ввода в систему.

С другой стороны, отношение k_o / k_p можно определить из логарифмической зависимости между величиной предельного выхода и отношением концентраций воды и катализатора [3], которая имеет вид:

$$\lg(1 - a) = \frac{k_p}{k_o} \lg \frac{[H_2O]_0 - [C]_0}{[H_2O]_0} \quad (2)$$

Из линейной зависимости, полученной по уравнению (2), было найдено, что $k_p / k_o = 0,2$, откуда величина k_o равна $3,3 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек.

Добавки воды в систему производили как до начала реакции, так и в ходе ее. Кроме того, добавляли воду к катализатору. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, порядок ввода воды не оказывает заметного влияния на полимеризацию ТГФ. При замене тетрагидрофураната фтористого бора его гидратом кинетика накопления полимера остается такой же, что и при добавках воды в количестве, равном количеству катализатора (рис. 2, кривая 2).

Молекулярный вес полимера с ростом концентрации воды, как уже отмечалось выше, падает. В тех случаях, когда полимеризация проводится без добавок воды, \bar{M}_w и \bar{M}_n монотонно растут по ходу процесса. При значительных добавках воды молекулярный вес мало меняется по ходу полимеризации, но тенденция к росту все же сохраняется (табл. 2). При $[H_2O]_o / [C] < 1$ молекулярный вес резко возрастает в конце реакции, когда выход полимера изменяется незначительно. Зависимости такого типа приведены на рис. 4. Там же для сравнения дается расчетная зависимость \bar{M}_n от степени превращения, соответствующая полимеризации по типу живущих полимеров.

На рис. 5 приведены типичные интегральные кривые МВР полимеров,

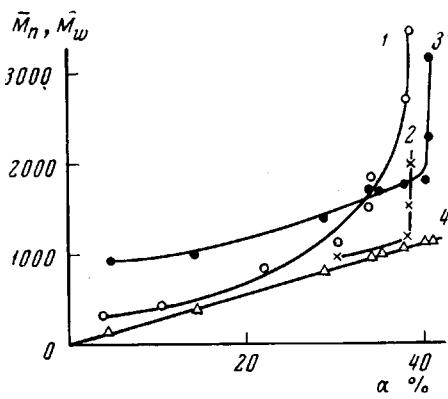
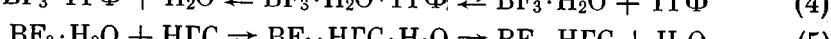
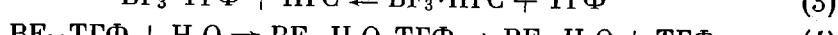


Рис. 4. Изменение молекулярного веса (\bar{M}_n (2, 3, 4) и \bar{M}_w (1)) в ходе полимеризации при малых добавках воды (моль/л):

1, 2 — 0,05; 3 — 0,03; 4 — расчетная зависимость, соответствующая полимеризации по типу живущих полимеров

На рис. 5 приведены типичные интегральные кривые МВР полимеров, полученных при различных концентрациях воды. В табл. 1 приведены данные о полидисперсности полимеров по окончании реакции для различных концентраций воды. Как видно из рис. 5 и табл. 1, полидисперсность конечных образцов падает с повышением концентрации воды в системе. В табл. 2 приведены данные об изменении полидисперсности по ходу реакции.

При инициировании полимеризации ТГФ нами в качестве сокатализатора использовался НГС. С учетом наличия воды в системе при введении BF_3 необходимо рассмотреть следующие равновесные реакции, которые лежат в основе процесса инициирования полимеризации:



Реакции (3) — (5) связаны со способностью фтористого бора образовывать комплексы с электронно-донорными соединениями [5]. В каком бы

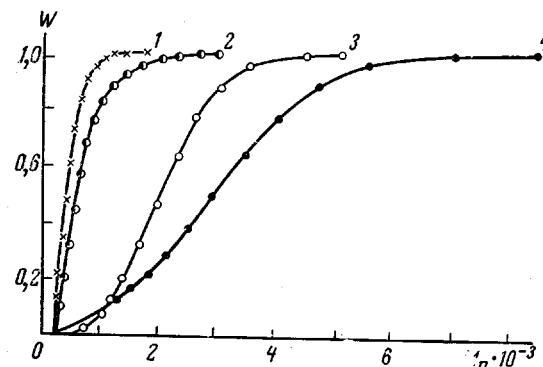


Рис. 5. Интегральные кривые МВР политетрагидрофурана, полученного при различных добавках воды (моль/л):

1 — 0,81; 2 — 0,32; 3 — 0,16; 4 — 0,03; W — вес. доля полимера

весные реакции, которые лежат в основе процесса инициирования полимеризации:

виде ни вводили BF_3 в систему, его распределение между кислородсодержащими соединениями будет определяться строением последних. Поэтому экспериментальные результаты, полученные в присутствии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}$ при $[\text{H}_2\text{O}] = [\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}]$, совпадают с таковыми при введении $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2).

Комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{HGS}$ при раскрытии окисного кольца ведет к образованию триалкилоксониевой соли, названной Meerweinом [6] внутренней оксониевой солью, вида $\text{BF}_3-\overset{+}{\text{O}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{O}}(\text{CH}_2)_4$ (I), способной вести полимеризацию ТГФ.

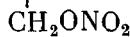
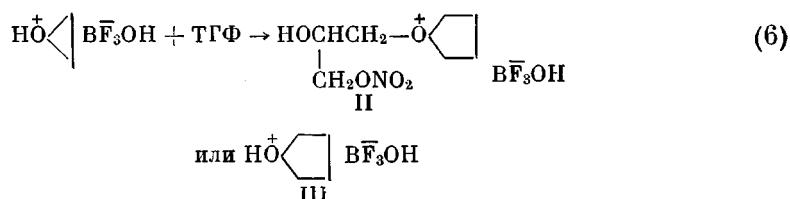


Таблица 2

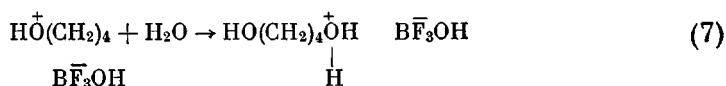
Изменение полидисперсности в ходе реакции
(Концентрация, моль/л; $[\text{TGF}] = 6,6$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,29$; $[\text{C}] = 0,16$; 20°)

Выход, вес. %	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Выход, вес. %	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
4,5	—	720	—	14,6	1005	792	1,26
10,5	968	750	1,30	16,7	1000	860	1,16

В присутствии воды реакции (4) и (5) приводят к образованию и других видов активных центров (АЦ):

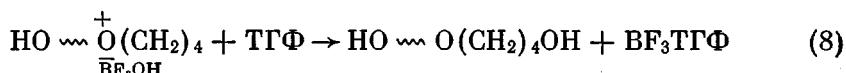


Диалкилоксониевый ион вида III неспособен вести полимеризацию ТГФ [3, 6], так как ввиду высокой подвижности атома Н в такой системе при атаке указанного иона другой молекулой мономера происходит передача протона от одной молекулы ТГФ к другой. В работе [3] делается предположение, что раскрытие тетрагидрофуранового кольца может осуществляться при атаке последнего молекулой воды:

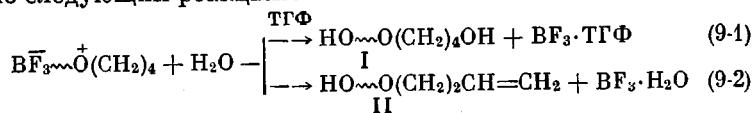


При этом в системе должен был накапливаться бутандиол или, по крайней мере, содержаться в количествах, соизмеримых с концентрацией BF_3 . Однако газохроматографическим методом при чувствительности 0,01 моль/л производные бутандиола при полимеризации ТГФ в присутствии воды нами не были обнаружены.

Более сложным является вопрос о роли АЦ вида II при полимеризации ТГФ, точнее о стабильности такой ионной пары. Стабильность оксониевых ионов, определяемая, помимо прочих факторов, нуклеофильностью противоиона, будет тем выше, чем менее ненуклеофилен противоион [6]. Поэтому рост политетрагидрофурановой цепи до высоких коэффициентов полимеризации на АЦ такого вида менее вероятен из-за конкурирующей реакции:



При введении воды в систему происходит взаимодействие ее с АЦ вида I по следующим реакциям:



В результате протекания реакций (9-1) и (9-2) число АЦ, способных вести полимеризацию, в ходе процесса уменьшается, и скорость полимеризации падает. Так как на каждый моль АЦ по приведенным реакциям расходуется моль воды, предельный выход полимера не должен бы меняться

Таблица 3

Зависимость доли образующихся диолов от условий полимеризации ТГФ
(Концентрация, моль/л; [ТГФ] = 6,8; [С] = 0,16)

Темпера- турса, °C	[H ₂ O] · 10 ² , моль/л	Выход, вес. %	[OH], вес. %	\bar{M}_n	Бромное число, г/100 г	Доля диолов в полимере
40	0,4	9,1	5,25	480	3,1	0,50
40	0,4	17,2	3,80	640	4,3	0,45
40	0,4	28,0 *	2,50	900	4,9	0,30
20	0,3	58,0 *	0,44	4400	0,8	0,25
20	25,0	19,0	1,85	1200	—	0,30
20	32,0	15,8	2,71	800	—	0,28

* Полимеризация достигла равновесного состояния.

при [H₂O] < [С]. Однако полимеризационная система не достигает равновесного состояния уже при [H₂O] = 0,2–0,3[С]. Продукты реакции (9) в дальнейшем реагируют с активными центрами, приводя к увеличению молекулярного веса в конце реакции (рис. 4). Подтверждением этому служат данные о молекулярно-весовом распределении. Если без добавок воды полидисперсность растет по ходу процесса, то в присутствии воды максимальная полидисперсность отмечается в начале реакции (табл. 2), что связано с расходованием низкомолекулярных продуктов, образующихся в начале реакции.

Образование полимердиолов I по реакции (9-1) установлено двумя методами. По первому методу определяли концентрацию гидроксильных групп, бромные числа и среднечисловой молекулярный вес, на основании чего рассчитывали содержание продуктов видов I и II. Результаты приведены в табл. 3.

Второй метод основан на способности силикагеля разделять полимеры по содержанию в них гидроксильных групп. При элюировании полимера вначале вымываются макромолекулы, имеющие гидроксили на одном конце или вообще не имеющие гидроксильных групп, затем — макромолекулы-диолы. В двух последних строках табл. 3 приведены данные, полученные при фракционировании на силикагеле.

Как видно из табл. 3, хотя доля диолов изменяется по мере протекания реакции, однако после завершения процесса она практически не зависит от исходной концентрации воды в системе. Это служит доказательством параллельного протекания реакций обрыва по уравнениям (9-1) и (9-2).

Так как обрыв АЦ вида II, которые могут образовываться по уравнению (6), молекулой воды должен был приводить к образованию диолов, увеличение концентрации воды в системе должно сопровождаться ростом доли полимердиола. Однако увеличение содержания воды в системе не приводит к желаемому результату. Следовательно, доля таких центров роста при полимеризации ТГФ невелика, хотя вероятность их образования с ростом концентрации воды должна возрастать. Поэтому можно сделать вывод о нестабильности гидроксилсодержащего противоиона, что согласуется с экспериментальными и литературными данными.

Выводы

1. Изучено влияние воды на кинетику полимеризации тетрагидрофурана (ТГФ) в растворе в 1,2-дихлорэтане в присутствии каталитической системы $\text{BF}_3 \cdot \text{THF} +$ нитрат глицидного спирта. Показано, что вода является обрывателем растущих цепей. Определена относительная константа обрыва водой, равная при $20^\circ 2.5 \pm 0.8 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$.
2. Исследовано молекулярно-весовое распределение полимеров. Найдено, что полидисперсность политетрагидрофурана уменьшается с ростом концентрации воды в системе.
3. Исследована природа концевых групп полимеров и приведены предполагаемые реакции обрыва.

Филиал Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кузаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 989, 1969.
2. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1964.
3. Е. Б. Людвиг, Е. Л. Берман, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 182, 108, 1968.
4. А. И. Кузаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
5. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, изд-во «Мир», 1966.
6. Н. Meegwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chemie, 72, 927, 1960.

EFFECT OF WATER IN POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN

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

Summary

Kinetics of tetrahydrofuran (THF) polymerization in presence of catalytic system $\text{BF}_3 \cdot \text{THF} +$ nitrate of glycidyl alcohol and water has been studied in 1,2-dichloroethane solution. Water terminates the propagating chains. Molecular weight and polydispersity of the polymer are decreased with water concentration.
