

3. Процесс сополимеризации осуществляется на сольватированных ГМФТ ионных парах высокой реакционной способности типа $\sim S^-$, ГМФТ, Li^+ , ТГФ.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

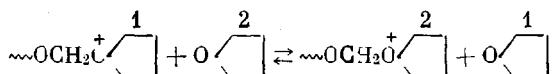
1. Л. А. Коротнева, Г. П. Белоновская, И. Б. Бондаренко, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 171, 129, 1966.
2. Л. А. Коротнева, Диссертация, 1969.
3. Н. Нормант, Angew. Chemie, 79, 1029, 1967.
4. Н. Нормант, Bull. Soc. chim. France, 1963, 1888.
5. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б11, 144, 1969.
6. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б14, № 9, 1972.

УДК 541.64 : 547(72 + 371)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ВИНИЛЬНЫМИ ЭФИРАМИ

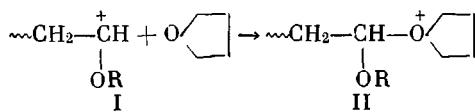
Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян

В работах [1, 2] был обнаружен эффект взаимного ингибирования при сополимеризации тетрагидрофурана с циклическими ацеталиями в присутствии триалкилоксонийгексахлорантимоната. Этот эффект связан с образованием в результате акта перекрестного роста цепи активного центра типа $\sim OCH_2^+ \square$, практически не активного к дальнейшей полимеризации циклического простого эфира, поскольку положительный заряд в этом ионе локализован главным образом на внекольцевом атоме углерода. Поэтому атака молекулой мономера этого активного центра приводит не к акту роста, а лишь к реакции обмена*



Аналогичная картина наблюдается и при полимеризации тетрагидрофурана в присутствии добавок альдегидов [3].

Следовало ожидать, что подобное явление должно наблюдаться и при полимеризации винильных эфиров с циклическими простыми эфирами, поскольку в акте перекрестного роста должна образоваться сходная структура оксониевого иона



Цель настоящей работы — экспериментальное выяснение роли винильных эфиров при катионной сополимеризации циклического простого эфира на примере систем тетрагидрофуран — винилбутиловый эфир. В качестве катализатора полимеризации был использован триэтилоксонийгексахлорантимонат.

* Здесь и далее противоионы опущены.

Экспериментальная часть

Опыты проводили с очищенными веществами с использованием высоковакуумной методики заполнения реакционных сосудов. Тетрагидрофуран очищали по методике, описанной в работе [4].

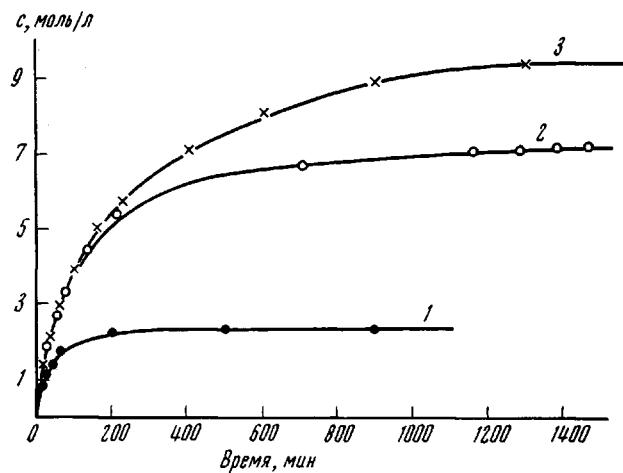
Триэтилоксонийгексахлорантимонат синтезировали из пятихлористой сурьмы и эпихлоргидрина в среде абсолютного диэтилового эфира по несколько модифицированной методике Meerweina [5].

Винилбутиловый эфир очищали и сушили кипячением над К—Na-сплавом и последующей перегонкой.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически при 20° с разными добавками винилбутилового эфира. Образующийся полимер растворяли в диэтиловом эфире и осаждали горячей водой. Для удаления непрореагированного винилбутилового эфира полимер промывали гептаном и сушили в вакууме до постоянного веса.

Результаты и их обсуждение

На рисунке представлены кинетические кривые полимеризации тетрагидрофурана в присутствии добавок винилбутилового эфира. Характерными особенностями процесса являются, во-первых, резкое снижение на-



Кинетические кривые полимеризации тетрагидрофурана в присутствии винилбутилового эфира $[x_0]$ при 20° под действием триалкилоксонийгексахлорантимоната ($c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

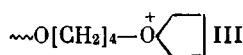
$x_0 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ (1); $1,63 \cdot 10^{-2}$ (2) и 0 моль/л (3); $[M_0] = 12,05$ (1);
 $11,95$ (2) и $12,3$ моль/л (3)

чальных скоростей полимеризации при варьировании концентрации добавок винилбутилового эфира от $5 \cdot 10^{-3}$ до 0,2 моль/л и, во-вторых, то обстоятельство, что в присутствии добавок винилбутилового эфира полимеризация тетрагидрофурана доходит до некоторого «пределного» значения, далее полимеризация продолжается до установления равновесия с очень низкой скоростью.

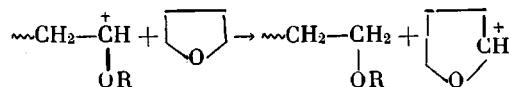
Как видно из рисунка, даже очень небольшие добавки винилбутилового эфира, соизмеримые с концентрацией катализатора ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), приводят к резкому падению начальной скорости полимеризации тетрагидрофурана и к быстрому достижению предельной конверсии. Предельные выходы понижаются с увеличением начальной концентрации винилбутилового эфира в реакционной смеси ($c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 20°).

x_0 , моль/л	0	0,0056	0,0163	0,2
$[M_0]$, моль/л	12,3	12,3	12,3	12,0
Предельный выход, моль/л	9,5	7,5	2,4	0,65

Следует отметить, что при соизмеримых концентрациях мономеров наблюдается резко экзотермическая реакция и появление красной окраски полимеризационного раствора, которая затем переходит в темно-коричневую, что связано с очень интенсивной полимеризацией винилбутилового эфира в исследуемых условиях. Аналогичные эффекты наблюдаются и в отсутствие тетрагидрофурана [6, 7]. Расход тетрагидрофурана при этом незначителен. Наблюдаемые эффекты резкого падения скорости полимеризации тетрагидрофурана, по-видимому, связаны с образованием не активных к дальнейшей полимеризации тетрагидрофурана центров типа II. В конечном счете это приводит к образованию блок-сополимера и к прекращению полимеризации тетрагидрофурана, вследствие исчерпания активных центров типа



Медленная последняя стадия полимеризации, очевидно, связана с реакцией регенерации активных центров типа III за счет очень медленной реакции отрыва гидрид-иона карбоксониевым ионом I от молекулы тетрагидрофурана



Протекание подобной медленной реакции доказано при совместной полимеризации тетрагидрофурана с диоксоланом, и поэтому на последней медленной стадии процесса сополимеризации образуется исключительно гомополимер тетрагидрофурана. По предельным выходам в первой стадии полимеризации можно оценить константу скорости реакции перекрестного роста.

Зависимость предельного выхода полимера будет описываться уравнением

$$-\ln \left[1 - \frac{a_\infty}{a_p} \right] = \frac{k_{11} c_0}{k_{12} x_0},$$

где a_∞ и a_p — предельная и равновесная конверсия тетрагидрофурана; k_{11} и k_{12} — константы скорости присоединения к активному центру типа III тетрагидрофурана и винилбутилового эфира соответственно.

Вычисленное по этой формуле значение k_{12} при 20° равно $1,6 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек ($k_{11} = 2,6 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек [3]).

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации тетрагидрофурана под действием триэтилоксонийгексахлорантимоната в присутствии винилбутилового эфира.

2. Показано, что винилбутиловый эфир ингибирует процесс полимеризации тетрагидрофурана вследствие образования активных центров типа $\sim\text{CH}_2-\overset{\text{OR}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}}-\overset{+}{\text{O}}\text{C}\text{H}_2$, не способных к присоединению молекул тетрагидрофурана.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- А. И. Ефремова, Т. И. Пономарева, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколова, Докл. АН СССР, 190, 972, 1970.
- Е. Б. Людвиг, З. Н. Нысенко, А. К. Хомяков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 186, 1351, 1969.

3. Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A11, 2330, 1969.
 4. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1010, 1965.
 5. H. Meergwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, Prakt. Chem., 154, 83, 1939.
 6. M. Mueller-Cunradi, K. Pieroh, Пат. США 2061934, 1936.
 7. C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, F. Grosser, Industr. und Engng Chem., 41, 2691, 1949.
-

УДК 541.64 : 542.952 : 547.(391 + 533)

ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ В СИСТЕМЕ АКРИЛОНИТРИЛ — ТРИБУТИЛДИМАГНИЙОИД — ТОЛУОЛ

И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский

В соответствии с результатами предшествующих исследований, число активных центров в системах акрилонитрил (АН) — RMgX определяется конкуренцией реакций олигомеризации (главное направление) и инициирования полимеризации [1], причем реакция роста протекает через стадию образования промежуточных комплексов мономера с растущей цепью [1, 2]. Катализитические количества диметилформамида (ДМФ) повышают эффективность этих процессов за счет увеличения числа активных центров и константы скорости роста [3, 4]; взаимодействие ДМФ с магнийорганическими соединениями ограничивается в использованных условиях образованием комплексов [3]. Невыясненными остались вопросы о том, препятствует ли ДМФ образованию комплексов мономер — активный центр и олигомеров. Как показано в настоящей работе, присутствие ДМФ не исключает комплексообразования АН с растущей цепью и реакций олигомеризации.

Экспериментальная часть

Подготовка исходных реагентов, проведение полимеризации, выделение олигомерных продуктов описаны [1, 2, 5]. Молекулярные веса M полимеров и олигомеров определяли вискозиметрически [6] и криоскопически соответственно. Из данных вискозиметрии найдены величины эффективности инициирования полимеризации (F_n), которые рассчитаны из отношения теоретического молекулярного веса к экспериментальному [4].

Результаты и их обсуждение

Полимеризацию проводили при концентрации мономера 1,5 и возбудителя 0,01 моль/л в толуоле при -75° в присутствии катализитических количеств ДМФ ($[\text{ДМФ}]/[\text{Mg}] = 1$ и 2). Результаты на рис. 1 коррелируют с полученными нами ранее данными для других отношений (0,75; 1,5; 3,75; 7,5) [4].

Как следует из рис. 1, с увеличением отношения $[\text{ДМФ}]/[\text{Mg}]$ от 1 до 2 F_n увеличивается от 2 до 4%, причем для $[\text{ДМФ}]/[\text{Mg}] = 2$ F_n также возрастает в 1,5 раза в ходе процесса (рис. 1, в, кривая 2). Для $[\text{ДМФ}]/[\text{Mg}] = 1$ увеличение F_n во времени незначительно (рис. 1, в, кривая 1), что позволило нам использовать эти условия для определения порядков реакции по возбудителю и мономеру. При определении порядка по катализатору отношение $[\text{ДМФ}]/[\text{Mg}]$ сохранялось постоянным и равным единице. Полимеризацию проводили при концентрации мономера 0,5—2,0 моль/л и возбудителя 0,004—0,010 моль/л в толуоле при -75° (рис. 2—4). Изучена зависимость скорости полимеризации в начальном периоде процесса от концентрации мономера и возбудителя (рис. 3). Для начальной скорости найден порядок 1 по мономеру и возбудителю, что приводит к следующему уравнению: $-d[M]/dt = K \cdot [C] \cdot [M]$, где K — общая константа скорости реакции.