

УДК 541(64+127):547.431

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ТЕТРАГИДРОФУРАНА, ИНИЦИИРУЕМОЙ СИСТЕМОЙ  
 $\text{BF}_3$  — ОКИСЬ ПРОПИЛЕНА

*Л. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Н. Г. Таганов,  
Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис*

Изучена кинетика реакции дезактивации при полимеризации ТГФ, инициируемой системой  $\text{BF}_3$  — окись пропилена, дилатометрически и методом определения концентрации активных центров в сухих условиях ( $[\text{H}_2\text{O}] < 10^{-5}$  моль/л) с тщательно очищенными реагентами. Предлагается возможный механизм реакций дезактивации активных центров. Определены константа скорости роста цепи, равная  $(3,23 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$  л/моль·сек, и константа скорости реакции дезактивации в конце процесса, равная  $(1,74 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ , при полимеризации ТГФ в массе при 20°. Из аррениусовой зависимости найдены эффективная энергия активации реакции дезактивации, равная  $22,9 \pm 1$  ккал/моль, и предэкспоненциальный множитель, равный  $(1,69 \pm 0,5) \cdot 10^{13}$  сек $^{-1}$ .

При изучении полимеризации ТГФ на каталитической системе  $\text{BF}_3$  — окись пропилена ( $\text{BF}_3$  — ОП) в присутствии следов воды ( $[\text{H}_2\text{O}] < 10^{-2}$  моль/л) было обнаружено, что реакция прекращается задолго до достижения равновесной степени превращения мономера, и предположено, что вода является дезактиватором процесса [1].

С целью выяснения механизма реакций дезактивации в настоящей работе исследована полимеризация ТГФ, инициированная  $\text{BF}_3$  — ОП, с тщательно очищенными реагентами и в сухих условиях ( $[\text{H}_2\text{O}] < 10^{-5}$  моль/л).

Окись пропилена очищали, как описано ранее [1], после чего несколько раз дегазировали на вакуумной установке над  $\text{CaH}_2$ . После выдерживания в течение 1 суток над  $\text{CaH}_2$  ОП дозировали из известного объема в тонкостенные стеклянные шарики.

$\text{BF}_3$  очищали многократным перемораживанием в ловушках, охлажденных до  $\sim -90^\circ$ ; дозировку проводили так же, как и ОП.

ТГФ очищали, как описано в работе [2]. Чистоту проверяли на газожидкостном хроматографе «Цвет-4» (колонка длиной 2 м, диаметром 0,3 см, наполненная диатомовым носителем (ТНД-ТС-М) с жидким фазой (триэтиленгликоль, трикрезилфосфат и силиконовый каучук). Газ-носитель — азот. Температура термостата 62°, испарителя — 130°. Время удержания ОП — 3, ТГФ — 7,5 мин). В некоторых случаях очищенный до появления голубой окраски над калий-натриевым сплавом ТГФ содержал  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  моль/л неидентифицированных примесей. Наличие этих примесей оказывало заметное влияние на кинетику полимеризации ТГФ, поэтому его чистку производили до исчезновения на хроматографе пиков, соответствующих этим примесям ( $[\text{примеси}]_{\text{ост}} < 10^{-4}$  моль/л).

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически. Дилатометр, в который были помещены шарики с  $\text{BF}_3$  и ОП, присоединяли к цельнопаянной стеклянной вакуумной установке с высоковакуумными металлическими кранами и тщательно дегазировали (до  $10^{-5}$  тор). ТГФ дозировали из бюретки намораживанием, затем дилатометр отпаивали. После 30 мин. терmostатирования при заданной температуре встраиванием дилатометра разбивали шарики и проводили реакцию в изотермических условиях.

Степень превращения и молекулярную массу полимера определяли по [1]. Концентрацию активных центров в процессе полимеризации измеряли методом, описанным в [3].

Полимеризацию ТГФ проводили в массе при различных соотношениях компонентов каталитической системы. Как видно из рис. 1, даже в чрезвычайно сухих условиях реакция прекращается задолго до достижения равновесной глубины превращения. При одной и той же концентрации

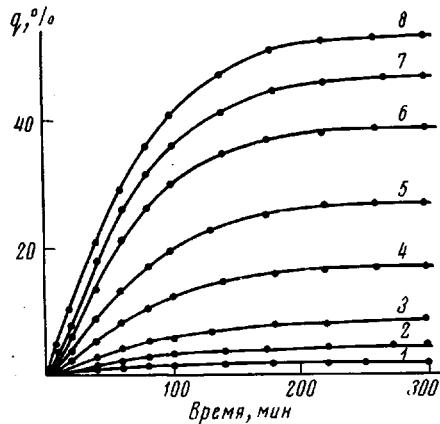


Рис. 1

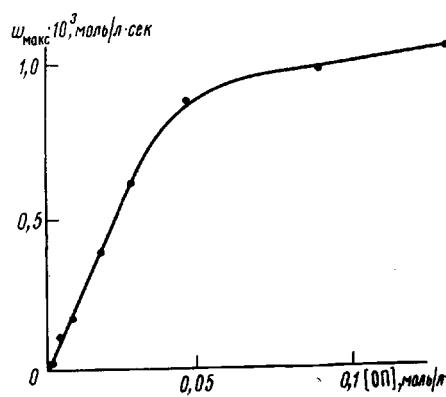


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые ( $q$  — выход) полимеризации ТГФ при различном соотношении компонентов каталитической системы при 20°:  
 $[BF_3]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[OP]_0, \text{ моль}/\text{l}: 1 - 2,4 \cdot 10^{-3}, 2 - 4,5 \cdot 10^{-3}, 3 - 9,3 \cdot 10^{-3}, 4 - 1,83 \cdot 10^{-2},$   
 $5 - 2,7 \cdot 10^{-2}, 6 - 4,6 \cdot 10^{-2}, 7 - 9,2 \cdot 10^{-2}, 8 - 1,85 \cdot 10^{-1}$ .

Рис. 2. Зависимость максимальной скорости полимеризации ТГФ от концентрации ОП в системе при 20°;  $[BF_3]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л

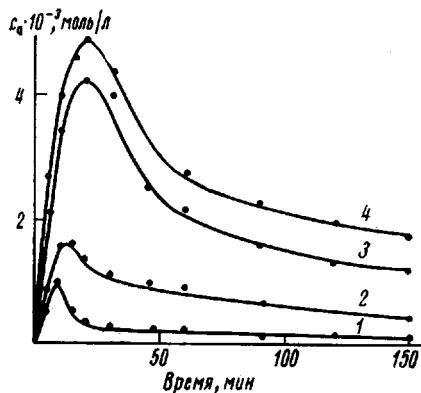


Рис. 3

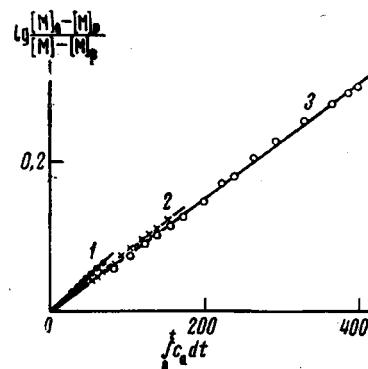


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые изменения концентрации активных центров  $c_a$  в ходе полимеризации ТГФ при 20°:  
 $[BF_3]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[OP]_0, \text{ моль}/\text{l}: 1 - 9,3 \cdot 10^{-3}, 2 - 1,81 \cdot 10^{-2}, 3 - 4,6 \cdot 10^{-2}, 4 - 9,2 \cdot 10^{-2}$ .

Рис. 4. Зависимость  $\ln \frac{[M]_0 - [M]_p}{[M] - [M]_p}$  от  $c_a$  в системе;  $[BF_3]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  
 $[OP]_0/[BF_3]_0 = 1$  (1), 2 (2), 5 (3)

$BF_3$  с увеличением концентрации ОП в системе увеличиваются скорость полимеризации (рис. 2) и предельный выход  $q_\infty$  полимера.

Как показало непосредственное определение концентрации активных центров, увеличение максимальной скорости полимеризации связано с увеличением концентрации реакционных центров в системе. Из рис. 3 видно, что концентрация активных центров  $c_a$  в процессе полимеризации проходит через максимум, величина которого зависит от исходного соотношения

$[ОП]/[BF_3]$  (с увеличением ОП в системе  $c_a$  увеличивается). Изучение кинетики убыли ОП в полимеризационной системе [4] показало, что увеличение  $c_a$  в начале реакции есть результат медленного инициирования. ОП практически полностью расходуется в течение 60 мин.

Скорость полимеризации ТГФ в исследуемых условиях, как и в [1], описывается следующим уравнением:

$$w = - \frac{d[M]}{dt} = k_p c_a ([M] - [M]_p), \quad (1)$$

где  $k_p$  — константа скорости роста цепи \*,  $[M]$  и  $[M]_p$  — текущая и равновесная концентрации мономера соответственно.

Из уравнения (1) следует, что

$$w/([M] - [M]_p) = k_p c_a \quad (2)$$

Таким образом, зная зависимость величин  $w/([M] - [M]_p)$  и  $c_a$  от времени, можно вычислить значение константы скорости роста цепи при полимеризации ТГФ.

#### Кинетические параметры реакции полимеризации ТГФ

| T, °C | $[BF_3] \cdot 10^3$ ,<br>моль/л | $[ОП] \cdot 10^3$ ,<br>моль/л | $g_{\infty}$ , % | $k_p \cdot 10^4$ ,<br>л/моль·сек | $k_d \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup> |                     |
|-------|---------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------------------------|--------------------------------------|---------------------|
|       |                                 |                               |                  |                                  | по данным<br>рис. 1                  | по данным<br>рис. 2 |
| 10    | 9,8                             | 9,9                           | 17,4             | —                                | 0,82                                 | —                   |
|       | 10,2                            | 51,4                          | 45,6             | —                                | 0,65                                 | —                   |
|       | 9,7                             | 97,2                          | 59,3             | —                                | 0,92                                 | —                   |
|       | 9,7                             | 192,5                         | 67,8             | —                                | 0,88                                 | —                   |
| 20    | 9,6                             | 2,4                           | 2,4              | —                                | 1,61                                 | —                   |
|       | 8,6                             | 4,3                           | 4,9              | —                                | 1,63                                 | —                   |
|       | 9,3                             | 9,3                           | 8,9              | 3,88                             | 1,63                                 | 1,51                |
|       | 9,0                             | 18,3                          | 17,8             | 3,52                             | 1,73                                 | 1,76                |
|       | 9,1                             | 27,2                          | 28,2             | —                                | 2,15                                 | —                   |
|       | 8,8                             | 46,0                          | 38,0             | 3,04                             | 1,40                                 | 1,57                |
|       | 9,3                             | 92,1                          | 48,0             | 3,20                             | 1,85                                 | 1,60                |
|       | 9,3                             | 185,1                         | 52,7             | —                                | 1,99                                 | —                   |
|       | 10,4                            | 20,8                          | 9,9              | —                                | 6,27                                 | —                   |
| 30    | 10,0                            | 50,1                          | 20,3             | —                                | 5,70                                 | —                   |
|       | 8,9                             | 88,7                          | 30,5             | —                                | 6,09                                 | —                   |
|       | 9,1                             | 180,2                         | 37,2             | —                                | 5,73                                 | —                   |
|       | 9,7                             | 9,6                           | 2,9              | —                                | 16,90                                | —                   |
| 40    | 9,7                             | 48,4                          | 7,9              | —                                | 22,90                                | —                   |

меризации ТГФ для разных соотношений компонентов каталитической системы (таблица). С другой стороны,  $k_p$ , найденная из тангенса угла наклона прямолинейной зависимости  $\ln([M]_0 - [M]_p)/([M] - [M]_p)$  от

$$\int_0^t c_a dt, \quad \text{аналогично [5], равна } (3,23 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ л/моль·сек (рис. 4). Сле-}$$

дует отметить, что значения  $k_p$ , полученные обоими способами, достаточно близки.

Применение расчетной схемы [1], предполагающей первый порядок реакции дезактивации активных центров по их концентрации, позволяет найти константу скорости реакции дезактивации  $k_d$  из дилатометрических данных (таблица). В последней колонке таблицы представлены значения

\*  $k_p$  является, по-видимому, истинной константой роста на ионных парах, поскольку, как будет показано далее, диссоциация ионов становится заметной при  $P > 1000$ , т. е. в конце процесса.

$k_d$ , определенные из тангенса угла наклона прямой в координатах  $\ln c_a$  — время (рис. 5). Хорошее соответствие между значениями  $k_d$ , найденными из дилатометрических данных и из кинетики изменения  $c_a$ , дало возможность для построения температурной зависимости  $k_d$  пользоваться дилатометрическими данными, полученными при 10, 30 и 40°. Из аррениусовой зависимости найдены эффективная энергия активации реакции дезактивации активных центров, равная  $22,9 \pm 1$  ккал/моль, и предэкспоненциальный множитель, равный  $(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{13}$  сек<sup>-1</sup>. На основании приве-

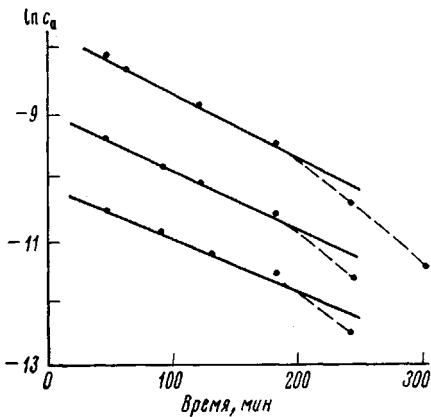


Рис. 5

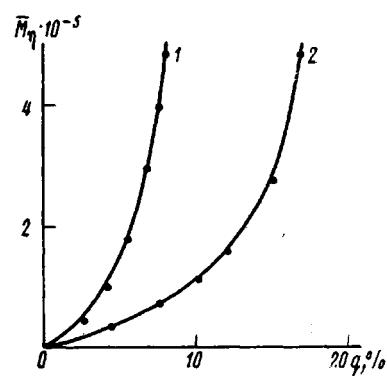


Рис. 6

Рис. 5. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых изменения концентрации активных центров, представленных на рис. 3

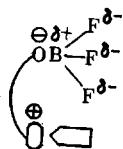
Рис. 6. Зависимость молекулярной массы ПТГФ от степени превращения при температуре полимеризации;  $[BF_3]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[OP]_0$ , моль/л: 1 —  $9,3 \cdot 10^{-3}$ , 2 —  $1,83 \cdot 10^{-2}$

денных данных и первого порядка реакции дезактивации по  $c_a$  можно заключить, что эта реакция является, скорее всего, мономолекулярной.

Используя полученные величины  $k_d$ , можно рассчитать скорость реакции дезактивации  $w_d$ , которая при  $c_{a(\text{макс})}$  должна быть равна скорости реакции инициирования  $w_i$ . Однако скорость реакции инициирования в этой точке, определенная из расхода ОП [4], оказывается значительно выше скорости реакции дезактивации  $w_d$ . Так, например, для условий опыта, представленного кривой 3 рис. 1,  $w_i = 3,57 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек, а  $w_d = 6,25 \cdot 10^{-8}$  моль/л·сек.

По-видимому, в исследуемой системе имеют место несколько типов дезактивации активных центров, каждый из которых зависит от длины расстущей макромолекулы.

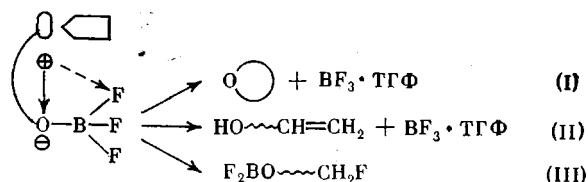
Результаты наших предыдущих работ, а также анализ литературных данных позволили достаточно обоснованно [6] предположить существование активных центров при полимеризации ТГФ на  $BF_3$ —ОП в виде цвиттер-иона типа:



Как следует из [7, 8], цвиттер-ионы могут существовать как в виде циклических ионных пар, так и в диссоциированном виде, причем степень диссоциации, помимо свойств реакционной среды, зависит от длины расстущей макромолекулы. По схеме, предложенной в работе [8], была рас-

считана константа диссоциации в зависимости от степени полимеризации  $P$  для данной системы. Оказалось, что даже при  $P \approx 1800$  степень диссоциации макроциклических цвиттер-ионов составляет 27 %.

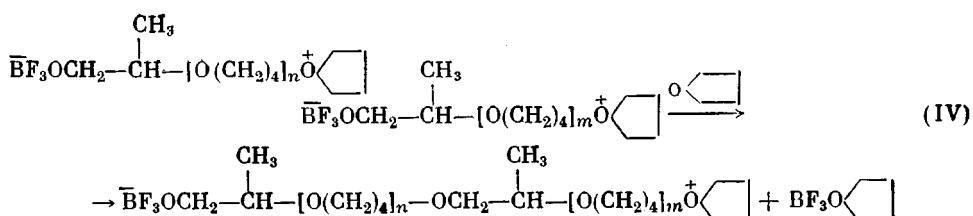
Можно предположить, что в исследуемой системе могут протекать следующие реакции дезактивации активных центров:



Из анализа кинетических данных, молекулярно-массовых закономерностей и результатов опытов по реинициированию прекратившейся реакции с добавлением в реакционную смесь малых количеств ОП [1] следует, что основная доля активных центров, по-видимому, гибнет на ранней стадии при очень низкомолекулярных растущих частицах по реакции I. Образующиеся при этом низкомолекулярные циклические продукты составляют очень малую относительную весовую долю от всего ПТГФ, поскольку  $[\text{ОП}]_0 = 10^{-2} - 10^{-3}$  моль/л.

Растущие макромолекулы, избежавшие дезактивации по реакции I, могут в дальнейшем погибнуть, например, по реакции II. В пользу этого предположения свидетельствуют обнаруженные методом ИК-спектроскопии группы  $\text{C=C}$  ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $\text{OH}$  ( $3480 \text{ cm}^{-1}$ ) в ПТГФ молекулярной массы  $< 1000$ . Константы скорости реакций дезактивации, приведенные в таблице, определены на поздней стадии процесса и относятся, по всей вероятности, к реакции II. Образующиеся в результате этой реакции гидроксилсодержащие продукты, будучи достаточно высокомолекулярными, видимо, не участвуют в реакции ограничения роста цепи, как это наблюдалось для низкомолекулярных гликолов в работе [6], поскольку общее число частиц в системе — растущих и погибших — в ходе процесса остается постоянным.

На более поздней стадии процесса, когда степень полимеризации становится очень большой, диссоциация циклических цвиттер-ионов приводит к появлению заметного количества свободных ионов, которые могут образовывать межмолекулярные ассоциаты, и дезактивация активных центров может протекать по реакции IV



Отклонение зависимости молекулярная масса — степень превращения от прямолинейной, которое наблюдается в ходе процесса (рис. 6), может быть обусловлено протеканием реакции IV. С ростом молекулярной массы вклад реакции IV должен возрастать по сравнению с вкладом реакции II, что приведет к отклонению скорости реакции дезактивации от первого порядка, которое и наблюдается в конце полимеризации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A10, 315, 1968.
  2. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1964.
  3. Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A16, 906, 1974.
  4. Г. Н. Комратов, Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A17, 2059, 1975.
  5. T. Saegusa, S. Matsumoto, Macromolecules, 1, 442, 1968.
  6. S. G. Entelis, G. V. Korovina, Makromolek. Chem., 175, 1253, 1974.
  7. M. A. Маркевич, Е. В. Кочетов, Н. С. Ениколова, Высокомолек. соед., A13, 1033, 1971.
  8. Я. И. Эстрин, С. Г. Энтелис. Высокомолек. соед., A16, 1612, 1974.
-