ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XX 1978 № 1

УДК 541.64 : 547.422

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ BF_3 — ЭПИХЛОРГИДРИН

Барзыкина Р. А., Комратов Г. Н., Коровина Г. В., Энтелис С. Г.

Изучена кинетика полимеризации ТГФ на каталитической системе BF_3 – эпихлоргидрин (ЭХГ) дилатометрически и методом определения концентрации активных центров. Определены константа скорости роста цепи, равная $(1{,}12\pm0{,}2)\cdot10^{-2}$ *л/моль·сек*, и константа скорости реакции дезактивации, равная $(1{,}1\pm0{,}2)\cdot10^{-4}$ *сек*$^{-1}$ при полимеризации ТГФ в массе при 20°. Показано, что в данной полимеризационной системе кроме высокомолекулярного полимера образуется низкомолекулярный продукт, который был выделен и проанализирован. Обнаружено, что на каждую молекулу полимера приходится не более одного звена ЭХГ.

При исследовании полимеризации ТГФ на каталитической системе BF_3 – эпихлоргидрин (ЭХГ) [1] было показано, что медленное инициирование приводит к образованию только 20% активных центров (АЦ), которые сохраняются до конца реакции. Отсутствие гибели АЦ в ходе реакции приводит в конце концов к равновесной степени превращения мономера в полимер.

При изучении полимеризации ТГФ на каталитической системе BF_3 – окись пропилена (ОП) в сухих условиях нами было найдено [2, 3], что максимальная концентрация АЦ составляет ~10% от исходной концентрации BF_3. Однако вследствие реакций дезактивации в этом случае концентрация АЦ проходит через максимум.

С целью выяснения причин низкой эффективности каталитической системы BF_3 – α-окись и механизма реакций дезактивации в настоящей работе исследовали полимеризацию ТГФ, инициируемую BF_3 – ЭХГ, с тщательно очищенными реагентами и при $[H_2O]_0<10^{-5}$ *моль/л*.

ТГФ и BF_3 очищали, как описано в работе [3]. ЭХГ высушивали гидридом кальция и фракционировали над ним на колонке. Отбирали фракцию с $T_{кип}=117°$. Отсутствие примесей контролировали хроматографически, после чего несколько раз дегазировали на вакуумной установке над CaH_2. После выдерживания в течение 1 суток над CaH_2 ЭХГ дозировали из известного объема в тонкостенные стеклянные шарики.

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически, как описано в работе [3]; концентрацию АЦ в процессе полимеризации определяли методом [2].

Выделение и анализ низкомолекулярной фракции. Полимеризацию ТГФ проводили в стеклянных ампулах, наполненных на высоковакуумной установке, в массе при 20°. Ввиду того, что ТГФ довольно быстро образует на воздухе перекисные соединения, препятствующие анализу низкомолекулярной фракции, избыток его удаляли на вакуумной установке, а полимер растворяли в метилэтилкетоне. Раствор помещали в сосуд, состоящий из двух частей, несколько раз дегазировали при замораживании и отпаивали. Низкомолекулярную фракцию с растворителем переконденсировали при нагревании (95°) из одной части сосуда в другую, охлаждаемую жидким азотом, затем ее раствор переносили в заранее взвешенную колбочку, сушили в вакууме и анализировали. Определение хлора производили методом Шенигера [4] с разложением низкомолекулярной фракции сожжением в колбе, наполненной кислородом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20, растворитель — ТГФ, толщина кювет 0,605 *мм*. Низкомолекулярную фракцию анализировали методом ГЖХ на приборе «Цвет-4» с использованием ионизационно-пламенного детектора. Условия хроматографирования: колонка длиной 2 *м*, диаметром 0,4 *см*, наполненная полисорбом-1; газ-носитель – азот, температура термостата 180°, испарителя 210°.

Полимеризацию ТГФ проводили в массе при 20°. При постоянной концентрации катализатора ($[BF_3]_0=9{,}3\cdot10^{-3}$ *моль/л*) исследовали влияние концентрации ЭХГ на скорость реакции и выход полимера. Как видно из рис. 1, при полимеризации ТГФ на каталитической системе BF_3 — ЭХГ (как и на системе BF_3 — ОП) реакция прекращается задолго до равновесного превращения мономера; с увеличением концентрации ЭХГ в системе

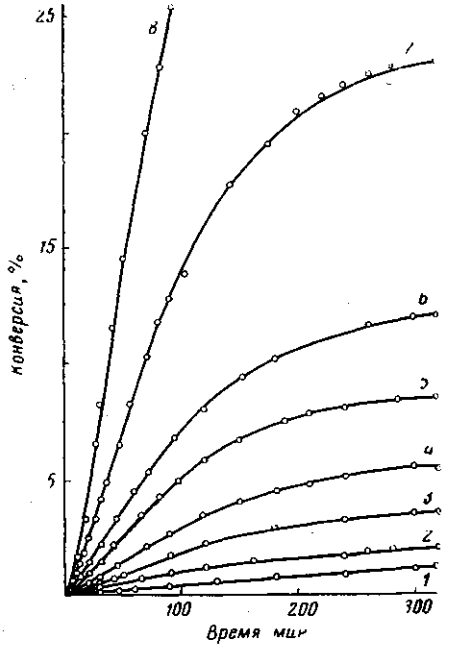


Рис. 1

Рис. 3

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ТГФ в массе при различных соотношениях каталитической системы при 20°. $[BF_3]_0=9{,}3\cdot10^{-3}$ *моль/л*; $[ЭХГ]\cdot10^2$, *моль/л*: *1* — 0,25; *2* — 0,537; *3* — 1,01; *4* — 1,92; *5* — 2,8; *6* — 4,32; *7* — 9,32; *8* — 17,7

Рис. 2. Изменение концентрации АЦ (*а*) и ln [АЦ] (*б*) в ходе полимеризации ТГФ при 20°, $[BF_3]_0=9{,}3\cdot10^{-3}$ *моль/л* и $[ЭХГ]\cdot10^2$, *моль/л*: *1* — 1,92; *2* — 2,79; *3* — 4,32

Рис. 3. Гель-хроматограммы ПТГФ (*а*) и низкомолекулярной фракции (*б*): *а* — ПТГФ получен при 20°, $[BF_3]_0=[ЭХГ]_0=9{,}3\cdot10^{-3}$ *моль/л*, время реакции 20 мин.; *б* — масштаб 1 : 10, относительно *а* (числа на кривых — элюентный объем, выраженный в количестве счетов, 1 счет соответствует 5 *мл* растворителя)

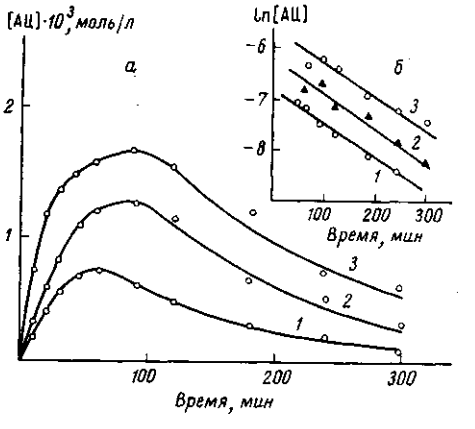


Рис. 2

увеличиваются скорость полимеризации и предельная глубина превращения, причем при одной и той же концентрации BF_3 и α-окиси в случае ЭХГ реакция идет медленнее, чем с ОП. Прямое определение концентрации АЦ в данной системе показало, что концентрация растущих центров в процессе полимеризации проходит через максимум, величина которого зависит от соотношения ЭХГ : BF_3; с увеличением этого отношения увеличивается максимальная концентрация АЦ (рис. 2). Достижение максимальной концентрации АЦ в случае ЭХГ происходит значительно медлен-

нее (~80 мин.), чем с ОП (время достижения максимальной [АЦ] соответствует ~20 мин. [3]), что является результатом более медленного инициирования в данной системе. Ранее было показано [5], что скорость расходования ЭХГ в ходе полимеризации значительно ниже, чем скорость расходования ОП в аналогичных условиях [6].

Как видно из рис. 2, концентрация АЦ при полимеризации ТГФ на каталитической системе BF_3 — ЭХГ значительно ниже, чем в случае ОП при тех же соотношениях компонентов каталитической системы. Это приводит к тому, что в случае ЭХГ текущая концентрация BF_3 мало отличается от начальной. В то же время при полимеризации ТГФ, инициируемой BF_3 — ОП, уже при отношении $[ОП]_0 : [BF_3]_0 = 5$ концентрация АЦ составляет $4{,}08 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* (т. е. ~45% от начальной концентрации

Таблица 1

Значения константы скорости роста при полимеризации ТГФ
($[ТГФ]_0 = 12{,}3$, $[BF_3]_0 = 9{,}3 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*, 20°)

τ, мин.	[ЭХГ]·10³, *моль/л*		
	19,2	27,9	43,2
	$k_p \cdot 10^4$, *л/моль·сек*		
30	1,0	1,4	1,2
45	1,0	1,2	1,2
60	1,0	1,1	1,1
90	1,2	0,8	0,9
120	1,2	0,8	0,8
Средние значения	1,1+0,2	1,1±0,2	1,1±0,2
Для системы BF_3–ОП	3,5±0,3	–	3,0±0,3 *

* k_p определены при тех же условиях [3].

BF_3). Таким образом, текущая концентрация BF_3 значительно отличается от $[BF_3]_0$. По всей вероятности, этим обстоятельством и обусловлено различие зависимостей начальных скоростей полимеризации от концентрации α-окиси для систем BF_3 — ЭХГ и BF_3 — ОП [3].

Применение расчетной схемы [3] позволяет найти константу скорости роста цепи из определения концентрации АЦ; значения $k_p = \frac{w}{[АЦ]([M]-[M]_p)}$, найденные для различных соотношений компонентов каталитической системы, представлены в табл. 1.

Использование расчетной схемы [6], предполагающей первый порядок реакции дезактивации по АЦ, позволяет найти константу скорости реакции дезактивации $k_д$ из дилатометрических данных (табл. 2). Кроме того, $k_д$ можно определить как тангенс угла наклона прямой в координатах ln [АЦ] — время (рис. 2). Как видно из табл. 2, значения $k_д$, найденные обоими способами, хорошо согласуются между собой.

Как было показано в работе [3], в данной системе имеет место несколько типов реакций дезактивации, которые приводят к гибели основной части АЦ на ранней стадии полимеризации. Из характера распределения, представленного на рис. 3, *а*, видно, что в данной системе кроме высокомолекулярного полимера образуется низкомолекулярный продукт, доля которого составляет ~5%. С целью выяснения механизма образования низкомолекулярной фракции последняя была выделена и проанализирована; ее $\overline{M}_n$, измеренная методом изменения тепловых эффектов конденсации, составляет 284±30. На рис. 3, *б* представлена гель-хроматограмма этой фракции; ее $\overline{M}_w$, рассчитанная из гель-хроматограммы, составляет 280, а $\overline{M}_n$ 260, т. е. $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1{,}08$.

При анализе низкомолекулярной фракции на хлор обнаружено, что на каждую молекулу полимера приходится не более одного звена ЭХГ (11% Cl при $\bar{M}_n$=260), что соответствует схеме инициирования, предложенной в работе [5].

В ИК-спектрах низкомолекулярной фракции имеются полосы поглощения, соответствующие ОН-группам (3480 *см*$^{-1}$) и С=С-связям (1640 *см*$^{-1}$). Эквивалентная молекулярная масса, рассчитанная по данным ИК-спектров в предположении, что каждая молекула содержит одну ОН-группу, составляет ~580.

Такое расхождение в молекулярных массах свидетельствует о том, что не все молекулы содержат ОН-группы. Действительно, при анализе низкомолекулярной фракции методом ГЖХ с переводом гидроксилсодер-

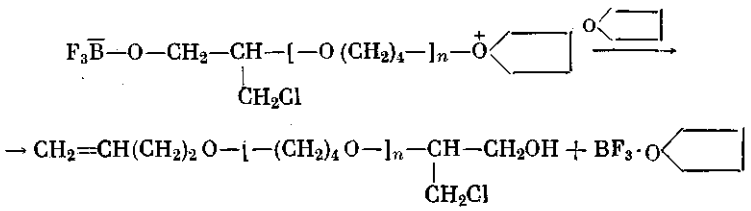
Таблица 2

Значения константы скорости реакции дезактивации при полимеризации ТГФ ($[ТГФ]_0$=12,3 *моль/л*, 20°)

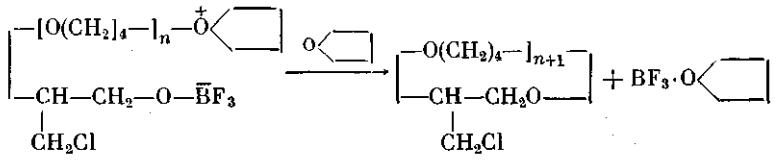
$[BF_3]_0 \cdot 10^3$, *моль/л*	$[ЭХГ]_0 \cdot 10^3$, *моль/л*	Предельная конверсия, %	$k_д \cdot 10^4$, *сек*$^{-1}$	
			из кинетических данных (рис. 1)	из определения [АН] (рис. 2)
10,0	2,5	1,7	0,95	—
9,7	5,4	2,9	1,16	—
10,3	10,1	4,3	1,31	—
9,4	19,2	6,6	1,26	0,97
9,3	27,9	9,4	1,12	1,09
8,7	43,2	12,9	1,40	1,12
9,3	93,2	26,7	1,06	—
8,6	176,6	55,4	0,87	—
Средние значения $k_д$			1,14±0,2	1,06±0,2
Средние значения $k_д$ для ОП			1,75±0,2	1,61±0,15 [3]

жащих соединений в триметилсилильные производные для повышения их летучести, были обнаружены продукты, не содержащие ОН-групп. До обработки $(CH_3)_3SiCl$ низкомолекулярная фракция на хроматограмме выходит одним пиком. После обработки интенсивность этого пика уменьшается и появляется второй пик с меньшим временем удержания, который соответствует прореагировавшим с $(CH_3)_3SiCl$ гидроксилсодержащим соединениям. Этот результат в сопоставлении с измеренной молекулярной массой подтверждает вывод о том, что не все молекулы содержат ОН-группы.

Как видно из гель-хроматограммы низкомолекулярной фракции (рис. 3, *б*), наряду с набором олигомерных продуктов в ней содержится индивидуальное вещество (максимум при $V_{эл}$=110 *мл*); олигомерные продукты, по-видимому, представляют собой линейные молекулы, имеющие ОН-группы и С=С-связи, которые образуются по схеме



Индивидуальный продукт может быть циклическим соединением, образование которого возможно по следующей реакции:



II

Совокупность этих данных свидетельствует в пользу схемы реакций дезактивации при полимеризации ТГФ на каталитической системе BF_3 – ОП, предложенной в [3].

Таким образом, исследование полимеризации ТГФ, инициируемой системой BF_3—α-окись, показало, что при переходе от ОП к ЭХГ механизм полимеризации практически не меняется. Различие наблюдается только в кинетических параметрах процесса: уменьшаются скорости реакций инициирования и обрыва, несколько замедляется скорость роста цепей. Что касается реакции инициирования, то уменьшение ее скорости связано с тем, что основность ЭХГ ниже, чем ОП [5]. Скорости реакций роста и дезактивации изменяются вследствие иной структуры противоиона в случае ЭХГ.

Отделение института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию 5 IV 1977

Литература

1. *T. Saegusa, S. Matsumoto,* Macromolecules, *1*, 442, 1968.
2. *Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис,* Высокомолек. соед., *А16*, 906, 1974.
3. *Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис,* Высокомолек. соед., *А19*, 729, 1977.
4. *В. А. Климова,* Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967.
5. *Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина,* Высокомолек. соед., *Б19*, 436, 1977.
6. *Г. Н. Комратов, Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, С. Г. Энтелис,* Высокомолек. соед., *А17*, 2059, 1975.

STUDY OF THE TETRAHYDROFURANE POLYMERIZATION KINETICS WITH BF_3 — EPYCHLORHYDRINE CATALITIC SYSTEM

Barzykina R. A., Komratov G. N., Korovina G. V., Entelis S. G.

Summary

THF polymerization kinetics with BF_3 – epychlorhydrine (ECH) catalitic system was studied by the method of determination of the active centres concentration and by the dilatometry technique. The propagation rate constant was found to be equal to $(1{,}12\pm0{,}2)\cdot10^{-2}$ l/mole sec and the desactivation reaction rate constant was found to be equal to $(1{,}1\mp0{,}2)\cdot10^{-4}$ sec^{-1} during the TGF polymerization in bulk at $T=20°$ C. It was shiwn that both high molecular polymer and a low molecular product are formed, the latter being isolated and identified. It was found that not more than one ECH unit is included in every polymer molecule.