

УДК 541.64:547.422

О ВЛИЯНИИ ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ОКИСИ ПРОПИЛЕНА И ТЕТРАГИДРОФУРАНА

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

Пропионовый альдегид и перхлорат натрия существенно влияют не только на кинетику сополимеризации окиси пропилена и тетрагидрофурана, инициируемой BF_3 , но и на молекулярно-массовые характеристики получающегося сополимера. Способность полярных соединений сольватировать комплексы BF_3 и растущие центры приводит к замедлению всех реакций с их участием. Так, например, уменьшается скорость изомеризации окиси пропилена и образования ее циклического тетрамера, причем концентрация последнего в ходе процесса проходит через максимум. Это объясняется наличием реакции передачи цепи на циклический тетramer с раскрытием цикла.

Катионная полимеризация циклических эфиров чрезвычайно чувствительна к природе среды, в которой протекает процесс. Введение в полимеризационную систему соединений, способных сольватировать растущий катион или противоион, оказывает заметное влияние на кинетику образования полимерного продукта. В частности, даже незначительные добавки полярных веществ, таких как вода, нитрометан, перхлорат натрия, существенно влияют на скорость полимеризации ТГФ [1]. По-видимому, это происходит за счет того, что сольватированный макрокатион с меньшей скоростью вступает в реакции с противоионом и другими реакционноспособными соединениями, имеющимися в полимеризационной системе.

К числу полярных веществ, способных сольватировать активные центры, следует отнести и пропионовый альдегид (ПА) который, образуется в результате изомеризации окиси пропилена (ОП), как было обнаружено при исследовании сополимеризации ОП и ТГФ [2] и гомополимеризации ТГФ. В связи с этим представляло интерес определить влияние введенного в реакционную смесь ПА на ход сополимеризации ОП и ТГФ.

Сополимеризация ОП и ТГФ в отсутствие каких-либо добавок характеризуется наличием побочных реакций, таких как передача цепи на мономер, приводящая к образованию низкомолекулярных циклических и линейных олигомеров [2, 3, 4], и изомеризация ОП [2]. Введение в полимеризационную систему гидроксилсодержащих соединений (вода, гликогли) снижает скорость нежелательных реакций [5]. Аналогично перхлорат натрия полностью подавляет реакцию изомеризации ОП при полимеризации ТГФ, инициируемой BF_3 — ОП, и снижает скорость дезактивации активных центров в такой степени, что оказывается возможным достигнуть равновесной степени превращения [1]. Поэтому казалось интересным исследовать, в какой мере введение NaClO_4 уменьшит скорость побочных реакций при сополимеризации ОП и ТГФ, инициируемой BF_3 .

Кинетические кривые накопления сополимера в присутствии и отсутствие ПА и NaClO_4 приведены на рис. 1. Как видно, введение в реакционную смесь ПА уменьшает скорость процесса, однако выход сополимера возрастает. Добавление к полимеризационной системе перхлората натрия в значительной степени снижает не только скорость сополимеризации, но и выход сополимера. Это заметно отличается от влияния NaClO_4 на гомополи-

меризации ТГФ, где при значительном падении скорости процесса выход поли-ТГФ увеличивается, достигая равновесного значения [1].

Из рис. 2, а, на котором представлены кинетические кривые расхода ТГФ, видно, что концентрация ТГФ в системе в конце процесса приближается к равновесной только в присутствии ПА. В отсутствие добавок, и в особенности с перхлоратом натрия, расход ТГФ значительно меньше.

Аналогичным образом влияют ПА и NaClO_4 на расход ОП в сополимеризации (рис. 2, б). Интересно отметить, что во всех случаях относитель-

Рис. 1. Кинетические кривые накопления сополимера ОП и ТГФ в массе при 20° , $[\text{BF}_3]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Здесь и на рис. 2-6: 1 — $[\text{OP}]_0 = 1,9$; 2 — $[\text{TGF}]_0 = 10,7$ моль/л; 3 — $[\text{OP}]_0 = [\text{PA}]_0 = 1,88$; 4 — $[\text{TGF}]_0 = 9,1$ моль/л; 5 — $[\text{OP}]_0 = 4,9$; 6 — $[\text{TGF}]_0 = 10,7$; 7 — $[\text{NaClO}_4]_0 = 46,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 2. Кинетические кривые расхода ТГФ (а) и ОП (б); 4 — расход ПА

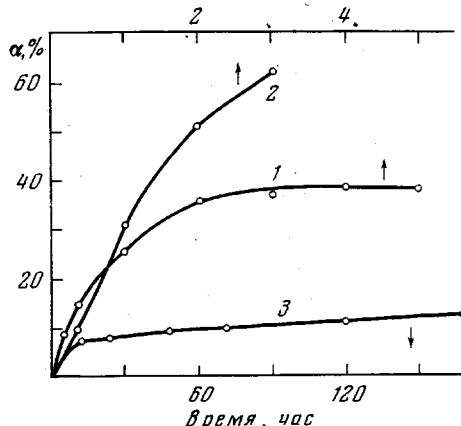


Рис. 1

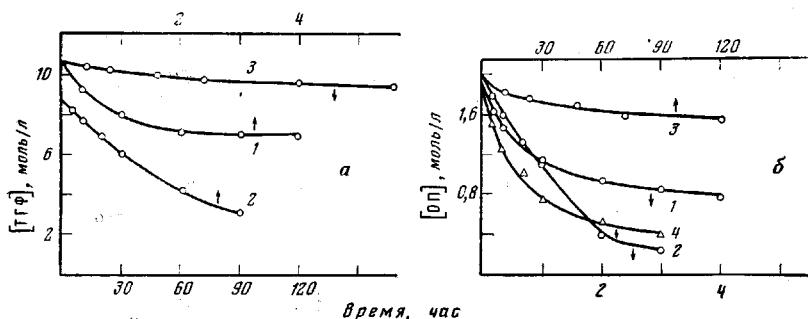


Рис. 2

ная скорость убыли ОП (т. е. $w_{\text{оп}}/[\text{OP}]_0$) выше относительной скорости расхода ТГФ. Анализ этих величин осложняется тем, что ОП расходуется не только в реакциях роста цепи, но и на реинициирование и изомеризацию. Последняя реакция может несколько снижать скорость расхода ПА в сополимеризации с ОП и ТГФ (рис. 2, б). Однако, несмотря на это, скорость убыли ПА выше скорости расхода ОП и ТГФ.

На рис. 3 представлены кинетические кривые изменения концентрации активных центров в отсутствие и присутствии ПА и перхлората натрия. В отсутствие добавок концентрация активных центров, пройдя через максимум (~ 30 мин), за 4 час снижается до 0. ПА уменьшает скорость инициирования, однако скорость гибели активных центров при этом падает в еще большей степени, что находит отражение как в более высоком значении максимальной концентрации активных центров ($2,75 \cdot 10^{-3}$ по сравнению с $2,13 \cdot 10^{-3}$ моль/л), так и в более медленном понижении ее. Наличие NaClO_4 в смеси еще сильнее подавляет реакции образования и гибели активных центров.

Если предположить, что скорость реакции гибели активных центров (A_C) подчиняется закону первого порядка относительно концентрации их, то по зависимости $\ln[A_C]$ от времени в первом приближении, можно

оценить значение k_r (k_r является константой скорости отрыва растущим катионом F^- от противоиона [3]). Несмотря на низкую точность такого определения значения k_r , можно сказать, что в отсутствие добавок $k_r \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, ПА снижает величину константы скорости гибели активных центров примерно на порядок, а перхлорат натрия — более, чем на два порядка.

Можно предположить, что введение полярных соединений, не являющихся мономерами, в полимеризационную систему уменьшает не только

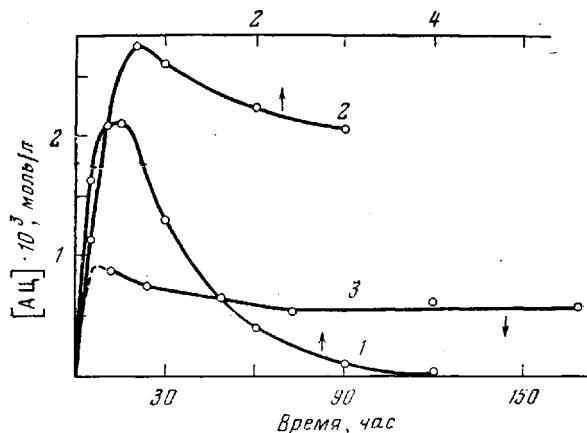


Рис. 3. Кинетические кривые изменения концентрации активных центров $[A\bar{C}]$ в ходе сополимеризации ОП и ТГФ

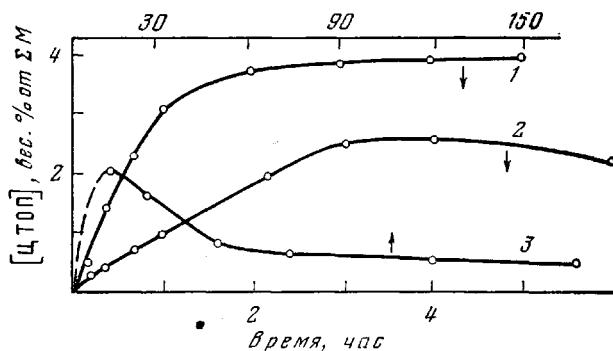


Рис. 4. Кинетика накопления ЦТОП

скорость реакции гибели активных центров, но и скорость других реакций с их участием, в частности реакции передачи цепи и циклизации. Используя метод ГПХ, можно следить за кинетикой изменения концентрации циклического тетрамера ОП (ЦТОП), образующегося в ходе сополимеризации ОП и ТГФ [3].

На рис. 4 изображены кинетические кривые накопления ЦТОП при сополимеризации ОП и ТГФ. Как видно из этого рисунка, концентрация ЦТОП растет в ходе процесса, достигая предельного значения (~4% от веса загруженных мономеров). ПА замедляет образование ЦТОП, и максимальная концентрация его снижается. Еще более уменьшает скорость возникновения ЦТОП NaClO_4 .

Интересно отметить, что концентрация ЦТОП в системе, содержащей ПА, слегка снижается после 3 час. Более четкий максимум виден на кинетической кривой изменения концентрации ЦТОП при сополимеризации ОП и ТГФ в присутствии перхлората натрия. Такой ход указанных кривых 2 и 3 на рис. 4 можно, по-видимому, объяснить протеканием реакции

передачи цепи на ЦТОП с разрывом. В том случае, когда не вводились добавки, скорость гибели активных центров велика и реакция передачи цепи на ЦТОП с разрывом не успевает внести заметных изменений в кинетику образования ЦТОП. Когда же в системе имеются ПА или NaClO_4 , время жизни активных центров больше и передача цепи на ЦТОП с разрывом становится заметной.

Следует отметить, что полидисперсность продуктов сополимеризации ОП и ТГФ довольно высока (рис. 5), по-видимому, за счет высокого со-

Рис. 5. Изменение полидисперсности продукта сополимеризации ОП и ТГФ в ходе процесса

Рис. 6. Зависимость $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ сополимера от его выхода

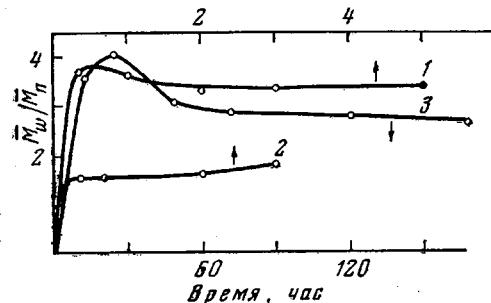


Рис. 5

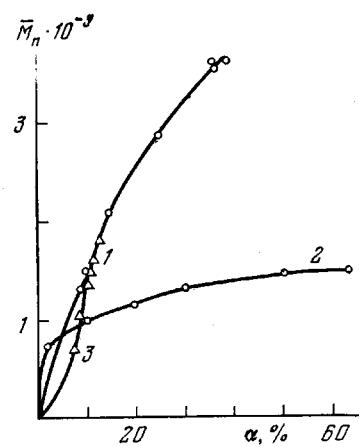
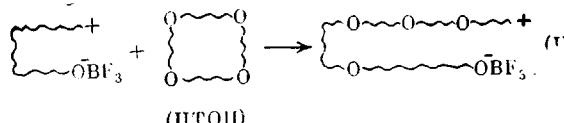


Рис. 6

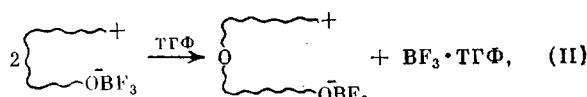
держания ЦТОП. Поскольку передача цепи на ЦТОП с разрывом приводит, с одной стороны, к уменьшению концентрации ЦТОП, а с другой — к увеличению молекулярной массы собственно сополимера, то полидисперсность продукта должна уменьшаться. Действительно, как видно из рис. 5, в присутствии перхлората натрия отношение M_w/M_n сополимера в ходе процесса падает.

Введение ПА в реакционную смесь приводит к значительному росту скорости реакции передачи цепи на мономер, что отражается на \bar{M}_n получающегося продукта, как это видно из рис. 6, на котором представлены зависимости \bar{M}_n сополимеров от их выхода. Существенный вклад реакции передачи цепи на мономер при образовании сополимера ведет к снижению полидисперсности продукта.

Из рис. 6 видно, что среднечисленная молекулярная масса продукта сополимеризации, полученного в присутствии NaClO_4 , в ходе процесса растет быстрее его выхода. Такое явление может наблюдаться либо при передаче цепи на ЦТОП с разрывом.



где ---^+ — конец растущей макромолекулы, содержащей ОП, ТГФ (или ПА), либо при бимолекулярной дезактивации активных центров [6]

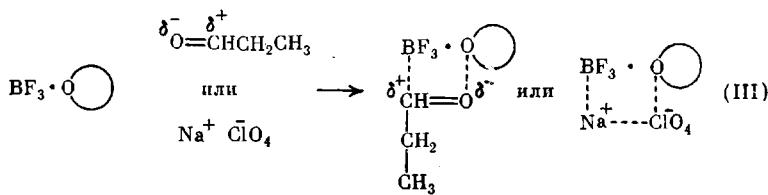


либо при наличии и той и другой реакции.

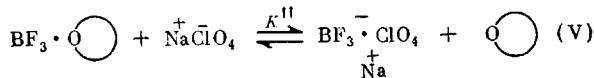
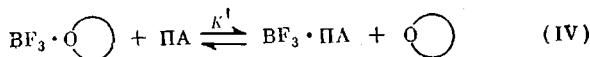
Наличие перхлората натрия в реакционной смеси не устраниет образования ПА, хотя и значительно снижает скорость изомеризации ОП. Это значительно отличается от гомополимеризации ТГФ, где было показано, что введение NaClO_4 полностью подавляет реакцию образования ПА.

Таким образом, можно отметить, что полярные соединения (в частности, ПА и перхлорат натрия) существенно влияют не только на кинетику катионной сополимеризации ОП и ТГФ, но и на характеристику получающегося продукта. Общим в поведении ПА и NaClO_4 в данной системе является способность специфически сольватировать диполи и ионные пары.

Так, одним из возможных вариантов замедления стадии инициирования является образование квадрупольей комплексов BF_3 с ПА или NaClO_4 .

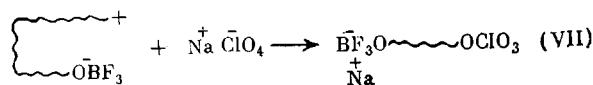
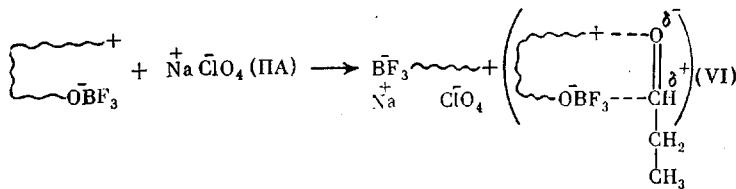


Кроме того, по-видимому, происходит образование следующих комплексов:



Как возникновение квадрупольей, так и образование комплексов должно снижать концентрацию комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{OP}$, который ответствен за инициирование.

Подобным же образом эти соединения могут сольватировать активные центры, образуя квадруполи или в случае NaClO_4 сложные эфиры



Пропионовый альдегид в отличие от NaClO_4 может участвовать в реакциях роста цепи, причем, поскольку его предельная температура полимеризации -31° [7], то в изученных условиях он не способен к гомополимеризации. Однако благодаря относительно высокой концентрации ПА около растущего катиона за счет сольватации, он является активным передатчиком цепи.

Тот факт, что ПА принимает участие в сополимеризации, образуя гидролитически неустойчивые ацетальные связи и понижая M_n продукта за счет передачи цепи, делает его нежелательным компонентом полимеризационной системы, несмотря на то что в его присутствии выход полимера увеличивается.

Сольватация активных центров с образованием квадрупольей или (и) возникновение сложных эфиров (в случае перхлората натрия) способствуют замедлению взаимодействия растущего катиона с противоионом. Образование сложных эфиров хлорной кислоты более вероятно для активных центров с ОП на конце, чем для тетрагидрофурановых концов, так как в первом случае δ^+ на α -углеродном атоме выше, чем во втором [8].

Введение NaClO_4 в полимеризационную систему очень сильно замедляет все реакции процесса, что является весьма нежелательным фактором.

BF_3 , ОП и ТГФ очищали, как описано в работе [9], а ПА и NaClO_4 – как в работе [1]. Наполнение сосудов, проведение полимеризации и отделение летучих соединений от полимера проводили, как описано в работе [9]. Анализ смеси летучих соединений проводили на ГЖ-хроматографе «Цвет-4», как описано в работе [2].

Условия гель-хроматографирования образцов сополимеров описаны в работе [2], набор колонок содержал дивинилстирольный гель с размером пор 200, 500 и 1000 Å.

Концентрацию активных центров определяли по методике, описанной в работе [10].

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
27 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Коровина, Д. Д. Новиков, Д. Я. Россина, Т. В. Гриневич, Н. Г. Таганов, Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A18, 1253, 1976.
2. Г. Н. Комратов, Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, Высокомолек. соед., B21, 326, 1979.
3. Д. Д. Новиков, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1970.
4. L. P. Blanchard, M. D. Baijal, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2045, 1967.
5. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
6. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстрин, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A10, 315, 1968.
7. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 316.
8. Ю. Б. Эйзнер, Б. Л. Ерусалимский, Электронный аспект реакций полимеризации, «Наука», 1976, стр. 81.
9. Г. Н. Комратов, Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A17, 2059, 1975.
10. Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A16, 906, 1974.

ON THE INFLUENCE OF POLAR COMPOUNDS ON THE COPOLYMERIZATION OF PROPYLENE OXIDE AND TETRAHYDROFURAN

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

Summary

A propionic aldehyde and sodium perchlorate affect essentially both the kinetics of the copolymerization of propylene oxide and tetrahydrofuran initiated by BF_3 and the molecular-mass characteristics of the product. The capacity of polar compounds to solvate the BF_3 complexes and the growing centers results in the retardation of all reactions with their participating. So for example, the rate of the isomerization of propylene oxide and of its cyclic tetramer formation is decreased, the concentration of this product during the process goes through a maximum. This fact can be explained by the reactions of chain transfer to the cyclic tetramer with the cycle opening.