

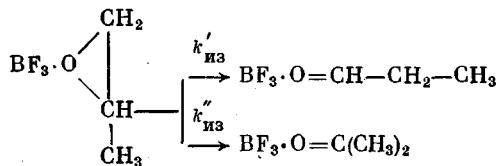
УДК 541.64:547.422

**ОБ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТЕТРАГИДРОФУРАНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ BF_3 — ОКИСЬ ПРОПИЛЕНА**

*Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Корозина Г. Б.,
Энтельс С. Г.*

Показано, что инициирование полимеризации ТГФ каталитической системой BF_3 — окись пропилена сопровождается изомеризацией окиси пропилена в пропионовый альдегид. Сделав предположение о том, что дезактивация активных центров протекает с разными константами скорости на ранней и поздней стадиях процесса, удалось удовлетворительно свести баланс по окиси пропилена. Добавки полярных соединений (воды и перхлората натрия) существенно влияют на кинетику образования пропионового альдегида.

При исследовании полимеризации ТГФ в присутствии каталитической системы BF_3 — окись пропилена (ОП) было обнаружено, что скорость образования активных центров значительно ниже скорости расхода ОП [1–3]. Для объяснения этого явления было высказано предположение о том, что ОП расходуется на образование не только активных центров, но и побочных продуктов, например по схеме



Действительно, при ГЖХ-анализе летучих соединений, отделенных от полимера, был обнаружен пропионовый альдегид (ПА). Ацетон же, если и образуется, то в количествах, не определяемых с помощью используемых методов анализа.

Чтобы выяснить, как расходуется ОП (только на образование активных центров и ПА или она участвует еще в каких-либо побочных реакциях), необходимо достаточно точно свести баланс по ОП, введенной в реакционную систему, т. е. определить ее количество, попавшее на инициирование и изомеризацию.

С этой целью методом ГЖХ были определены текущие концентрации ОП и ПА. Из рис. 1 (кривая I), на котором представлена кинетика изменения концентрации ПА в системе, видно, что ПА расходуется в ходе процесса. Образующийся ПА, по-видимому, вступает в катионную сополимеризацию с ТГФ, поскольку известно, что альдегиды способны полимеризоваться под действием кислот Льюиса [4].

Специальными опытами мы показали, что ПА в присутствии BF_3 не инициирует полимеризацию ТГФ (в отсутствие окиси пропилена). Он расходуется в условиях опыта за счет участия в реакции роста цепи. Ввиду

того, что предельная температура гомополимеризации ПА – 31° [5], последовательное присоединение двух молекул ПА к активному центру маловероятно, тем более, что концентрация его мала ($<1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Иными словами, ацетатные связи, образующиеся при сополимеризации ТГФ и ПА, более или менее часто распределены по макромолекулам, а количеством двух ацетальных связей, расположенных рядом, по-видимому, можно пренебречь.

Наличие «слабых» ацетальных связей в полимерных молекулах дает возможность использовать метод ГПХ для определения числа этих связей (и отсюда – количество ПА, израсходованное на сополимеризацию с ТГФ) по изменению молекулярной массы политетрагидрофурана (ПТГФ).

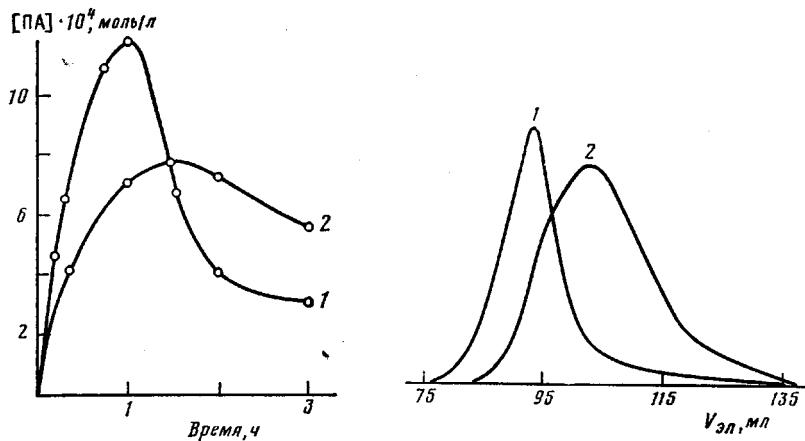


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые накопления ПА при полимеризации ТГФ на катализитической системе BF_3 – ОП в массе при 20°: 1 – $[\text{BF}_3]_0 = [\text{ОП}]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$; 2 – $[\text{BF}_3]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$; $[\text{ОП}]_0 = 46,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 2. Типичные гель-хроматограммы ПТГФ, полученного полимеризацией ТГФ в массе при 20° и $[\text{BF}_3]_0 = [\text{ОП}]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л (реакцию останавливали водным раствором аммиака): 1 – до, 2 – после обработки ПТГФ 10%-ной водной HCl

после кислотного гидролиза. На рис. 2 приведены типичные гель-хроматограммы образцов ПТГФ до и после кислотного гидролиза (обработка 10%-ным водным раствором HCl). Из рисунка видно, что действительно наблюдается изменение ММР образцов ПТГФ и уменьшение их молекулярной массы после обработки раствором кислоты. При этом концентрацию ПА, участвовавшего в сополимеризации с ТГФ $[\text{ПА}]_{\text{ПТГФ}}$, можно рассчитать по формуле

$$[\text{ПА}]_{\text{ПТГФ}} = \frac{G \cdot \left(\frac{\bar{M}_n'}{\bar{M}_n''} - 1 \right)}{\bar{M}_n' V}, \quad (1)$$

где G – вес всего полученного в данном опыте полимера; \bar{M}_n' и \bar{M}_n'' – молекулярные массы образца ПТГФ до и после гидролиза; V – начальный объем реакционной массы; $\bar{M}_n'/\bar{M}_n'' - 1$ – среднее число ацетальных связей на макромолекулу.

Количество ОП, израсходованное на образование активных центров, можно оценить исходя из следующего уравнения скорости изменения их концентрации:

$$dn/dt = w_n - w_d, \quad (2)$$

где n – концентрация активных центров; w_n и w_d – скорости инициирования и дезактивации активных центров. Скорость инициирования для дан-

ного случая можно записать

$$w_a = k_{a\Phi} [BF_3] [\text{ОП}], \quad (3)$$

где $k_{a\Phi}$ — эффективная константа скорости инициирования, $[\text{ОП}]$ — концентрация окиси пропилена.

Предполагая, что концентрация BF_3 в ходе образования активных центров постоянна [2], уравнение (3) можно записать

$$w_a = \frac{d[\text{ОП}]}{dt}', \quad (4)$$

причем $[\text{ОП}]'$ — часть концентрации окиси пропилена, которая расходуется на инициирование.

Авторы работы [6] предположили, что при полимеризации ТГФ про текают две реакции дезактивации активных центров: одна из них превалирует на ранней стадии полимеризации ТГФ, а другая — на более поздней. Математическое моделирование полимеризации ТГФ на каталитической системе BF_3 — ОП дало возможность подобрать константу скорости реакции дезактивации активных центров, являющейся основной на ранней стадии, в предположении, что и эта реакция первого порядка по концентрации активных центров. Тогда w_d можно выразить следующим образом:

$$w_d = k_d' n_1 + k_d'' n_2, \quad (5)$$

где k_d' и k_d'' — константы скорости дезактивации активных центров на ранней и поздней стадиях процесса, n_1 и n_2 — концентрации активных центров, сольватированных и несольватированных ПА.

Подставляя соотношения (5) и (4) в выражение (2) и интегрируя его, получим

$$n_t = [\text{ОП}]_t' - k_d' \int_0^t n_1 dt - k_d'' \int_0^t n_2 dt, \quad (6)$$

где n_t — концентрация активных центров в момент времени t ; а $[\text{ОП}]_t'$ — концентрация окиси пропилена, израсходованная на образование активных центров, ко времени t . Значения интегралов находили численным интегрированием с помощью ЭВМ.

Значение $k_d'' = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ было взято из работы [6], а k_d' , подобранная методом математического моделирования полимеризации ТГФ на ЭВМ, оказалась равной $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Найденные описанными методами $[\text{ОП}]_{\text{ост}}$, $[\text{ОП}]_t'$, $[\text{ПА}]$ и $[\text{ПА}]_{\text{ПТГФ}}$ приведены в таблице, из которой видно, что сумма этих концентраций практически совпадает с начальной концентрацией окиси пропилена для относительно небольших молекулярных масс. Для высоких M_n ПТГФ уменьшение молекулярной массы после кислотного гидролиза происходит не только за счет разрыва ацетальных связей, но и за счет окислительной деструкции ПТГФ, что приводит к завышению величины $[\text{ПА}]_{\text{ПТГФ}}$.

Интересно отметить, что относительно неплохое совпадение значений, приведенных в предпоследнем и последнем столбцах таблицы, является дополнительным подтверждением наличия реакции дезактивации активных центров на ранней стадии полимеризации ТГФ. Одним из возможных объяснений различия в константах скорости реакции дезактивации активных центров на разных стадиях полимеризации может быть стабилизирующее влияние ПА на активные центры. В начале процесса, когда ПА образовалось еще мало, активные центры дезактивируются с большой константой скорости. С течением времени накапливающийся в системе ПА сольватирует активные центры, что, по-видимому, приводит к уменьшению k_d' . Другими словами, ПА в полимеризации ТГФ оказывает на активные

центры влияние, аналогичное влиянию добавок (например, нитрометана, воды или перхлората натрия) [7].

В связи с тем, что изомеризация ОП в полимеризационной системе (несмотря на ее низкую концентрацию) и участие ПА в росте цепи приводят к образованию ацетальных связей в макромолекулах, менее устойчивых, чем простые эфирные связи, было интересно найти условия, при которых изомеризация окиси пропилена не происходит. В частности, полимеризацию ТГФ проводили в присутствии BF_3 , ОП и воды, взятых в соотношении $1:5:1$ ($[\text{BF}_3]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). На рис. 1 (кривая 2) показана кинетика изменения концентрации ПА в присутствии воды. Как видно из рисунка, скорость изомеризации ОП и максимальная концентрация ПА уменьшаются в присутствии воды, однако наличие последней не подавляет полностью изомеризацию ОП.

Баланс по ОП при полимеризации ТГФ в присутствии катализитической системы BF_3 – ОП при 20° в массе

Время, мин	$[\text{ОП}]_{\text{ост}} \cdot 10^3$, моль/л	$[\text{ОП}]'_{t} \cdot 10^3$, моль/л	$[\text{ПА}] \cdot 10^3$, моль/л	$[\text{ПА}]_{\text{ПТГФ}} \cdot 10^3$, моль/л	$\frac{([\text{ОП}]_{\text{ост}} + [\text{ОП}]'_{t}) + ([\text{ПА}] + [\text{ПА}]_{\text{ПТГФ}})}{10^3}$, моль/л	$[\text{ОП}]'_0 \cdot 10^3$, моль/л
10	5,35	1,77	0,46	1,37	8,97	9,24
20	2,95	2,71	0,65	2,72	9,03	9,30
45	0,58	3,66	1,09	3,60	8,93	9,26
60	0,17	3,82	1,18	4,35	9,52	9,32
120	0,04	3,86	0,40	5,46	9,76	9,24
180	0,03	3,90	0,31	6,03	10,27	9,30
18 сут	0	3,90	0	7,13	11,03	9,29

Примечание. $[\text{ОП}]_{\text{ост}}$ — концентрация не вступившей в реакцию окиси пропилена.

Гораздо большее влияние на эту реакцию оказывают добавки перхлората натрия. Так, в присутствии NaClO_4 в соотношении $1:1$ к катализитической системе ($[\text{BF}_3]_0 = [\text{ОП}]_0 = 9,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) полностью подавляется реакция образования ПА. Это приводит к тому, что концентрация активных центров приближается к начальной концентрации BF_3 [7], и при подавлении реакций дезактивации активных центров (за счет сольватации их перхлоратом натрия) полимеризация ТГФ доходит до равновесия.

Таким образом, при введении в полимеризационную систему NaClO_4 можно получать ПТГФ с большим выходом и с лучшими характеристиками, чем в отсутствие добавок.

BF_3 , ОП и ТГФ очищали по методике работы [8]. ПА очищали по методике работы [9], затем отбирали фракцию с т. кип. $50,2^\circ$, помещали в колбу с драйеритом, подсоединяли к вакуумной системе, трижды дегазировали при замораживании и хранили в вакууме.

Продажный перхлорат натрия сушили в сушильном шкафу при 120° в течение 3 ч. Затем определенные количества его помещали в разбиваемые шарики, которые подсоединяли к вакуумной установке, дегазировали при 300° в течение 4 ч, после чего шарики отпаивали и помещали в реакционные сосуды.

Бидистиллированную воду дозировали в тонкостенные шарики из газовой фазы.

Наполнение сосудов, проведение полимеризации и отделение летучих соединений от полимерного продукта проводили, как описано в работе [2].

Для количественного определения состава смеси летучих соединений в качестве стандарта использовали медицинский эфир без дальнейшей очистки. Смесь летучих соединений и добавленного эфира анализировали с помощью хроматографа «Цвет-4» (детектор ионизационно-пламенний). Использовали колонку длиной 1 м, диаметром 1,3 см, наполненную диатомовым носителем (ТНД-ТС-М) с жидкой фазой (триэтиленгликоль, трикрезилфосфат и силиконовый каучук); газ-носитель азот. Температура термостата 70, испарителя 150° . Время удержания в этих условиях: для эфира 3,8; для ОП 5,5; для ПА 6,8 и для ТГФ 14,0 мин. Калибровку прибора осуществляли по специально приготовленным смесям. Чувствительность метода по ПА 10^{-4} моль/л.

Образцы ПТГФ анализировали с помощью хроматографа фирмы «Waters». Колонки содержали стирогель с размером пор $3\cdot10^2$, $3\cdot10^3$ и 10^4 нм; элюент ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, температура 25°. Кислотный гидролиз ПТГФ проводили следующим образом: к раствору ПТГФ в ТГФ добавляли 1 мл 10%-ной водной HCl и оставляли при перемешивании на сутки, затем сушили в вакуумном шкафу при комнатной температуре до постоянного веса, растворяли в ТГФ и анализировали на хроматографе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барзыкина Р. А., Комратов Г. Н., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 4, с. 906.
2. Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 2059.
3. Барзыкина Р. А., Комратов Г. Н., Коровина Г. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 436.
4. Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей / Под ред. Ениколопяна Н. С. М.: Мир, 1965, с. 148.
5. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Под ред. В. В. Коршака. М.: Мир, 1974, с. 317.
6. Барзыкина Р. А., Комратов Г. Н., Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 729.
7. Коровина Г. В., Новиков Д. Д., Россина Д. Я., Гриневич Т. В., Таганов Н. Г., Барзыкина Р. А., Комратов Г. Н., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1253.
8. Барзыкина Р. А., Коровина Г. В., Ольхова О. М., Эстрин Я. И., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 2, с. 315.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители (Физические свойства и методы очистки) / Под ред. Варшавского Я. М. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 425, 351.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
18.VII.1980

ON THE ISOMERIZATION OF PROPYLENE OXIDE IN THE COURSE OF TETRAHYDROFURAN POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF BF_3 — PROPYLENE OXIDE CATALYTIC SYSTEM

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

Summary

It is shown that the initiation of THF polymerization by the BF_3 — propylene oxide catalytic system is accompanied by the isomerization of propylene oxide into propionic aldehyde. The assumption about different rate constants of the desactivation of active centers for initial and deep stage of the process permits to satisfy the propylene oxide balance. The additives of polar compounds (water and sodium perchlorate) affect essentially the kinetics of the propionic aldehyde formation.