

УДК 66.095.26 + 678.674

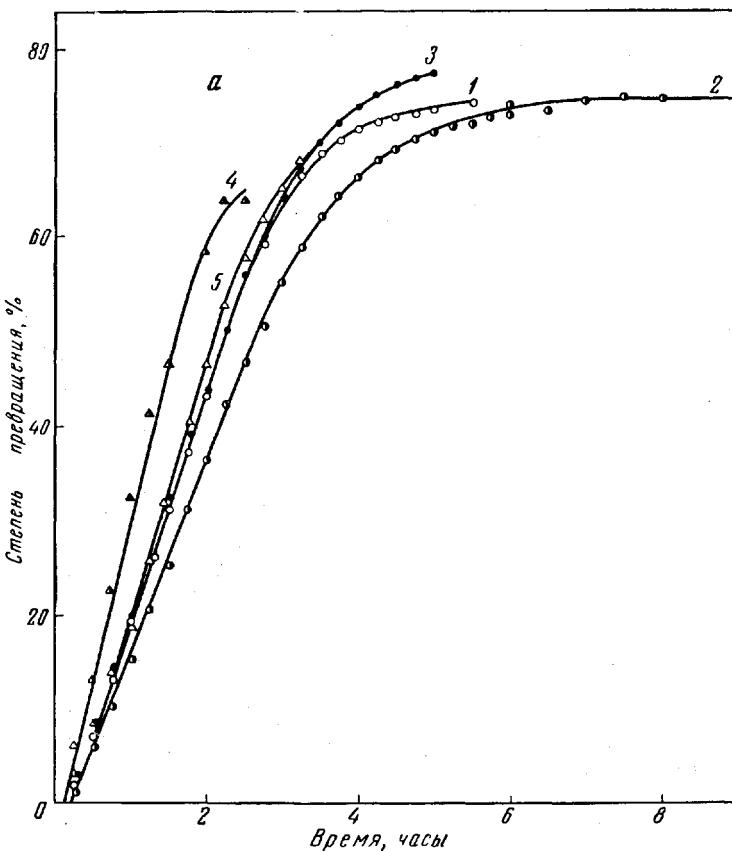
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИОКСОЛАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ
ТЕМПЕРАТУРАХ

М. Кучера, Ю. Пихлер

Результаты изучения кинетики катионной полимеризации диоксолана при 70° описаны нами в работе [1]. Основную схему полимеризации можно выразить уравнением:



где M — мономерный диоксолан, θ — переходный комплекс, Ac — растущая цепь, оканчивающаяся активным центром.



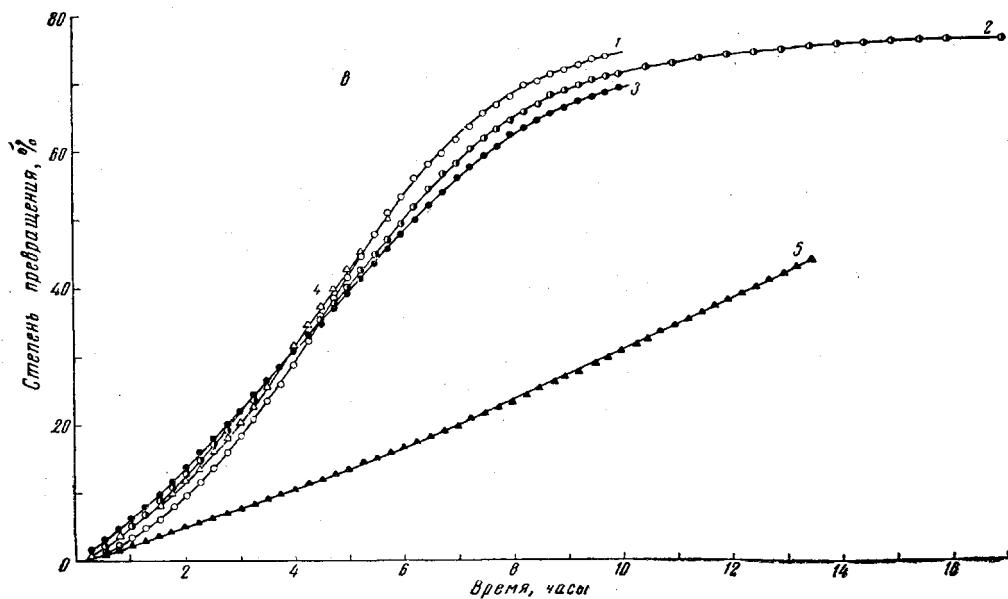
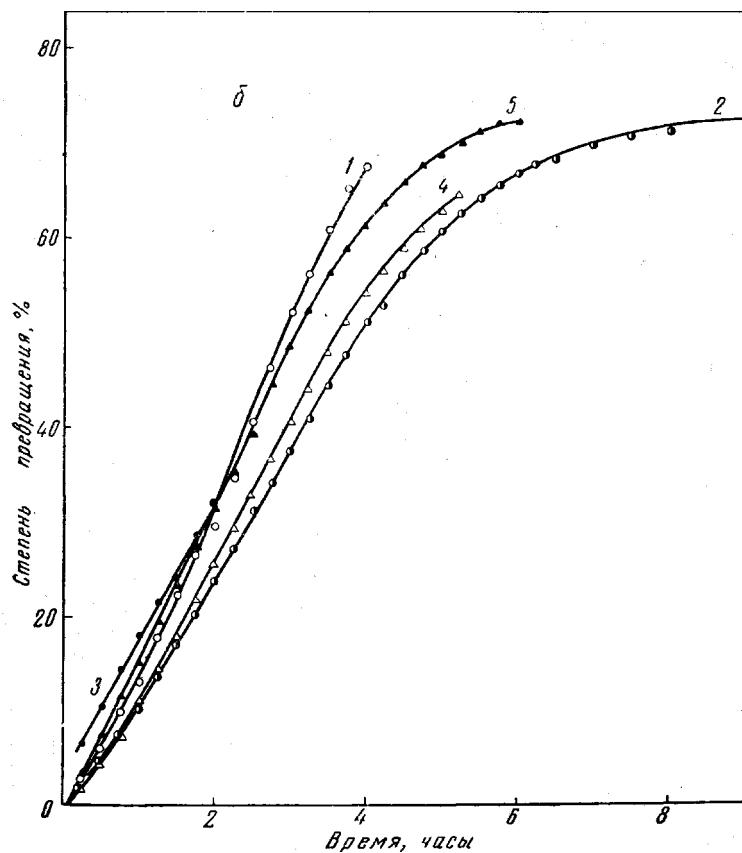


Рис. 1. Степень превращения диоксолана при полимеризации: а — при 60°. Концентрация инициатора $49,8 \cdot 10^{-3}$ моль · кг⁻¹
 М₀ (моль · кг⁻¹): 1 — 7,6; 2 — 9,2; 3 — 10,7; 4 — 12,8; 5 — 11,8;
 б — при 50°. Концентрация инициатора $49,8 \cdot 10^{-3}$ моль · кг⁻¹
 М₀ (моль · кг⁻¹): 1 — 7,6; 2 — 9,2; 3 — 10,7; 4 — 11,8; 5 — 12,8;
 в — при 40°. Концентрация инициатора для образцов 1, 2, 3, 4 равна $47,0 \cdot 10^{-3}$ моль · кг⁻¹, для образца 5 — $23,5 \cdot 10^{-3}$ моль · кг⁻¹
 М₀ (моль · кг⁻¹): 1 — 7,6; 2 — 9,2; 3 — 10,7; 4 — 12,8; 5 — 11,8

В полимеризации диоксолана ясно различаются две стадии. Если в системе присутствует достаточное количество диоксолана, реакция имеет формально нулевой порядок по мономеру (что зависит также и от его начальной концентрации M_0); при малых концентрациях диоксолана реакция приобретает явно равновесный характер. Кривые, изображающие конверсию при полимеризации диоксолана, описываются двумя уравнениями:

$$\frac{M_0 - M}{M_0} = \lambda It \quad (2)$$

и для второго участка кривой

$$\ln \frac{M_0 - M_\infty}{M - M_\infty} = \eta It, \quad (3)$$

где M_0 — начальная концентрация диоксолана, M — мгновенная концентрация диоксолана, M_∞ — равновесная концентрация диоксолана, I — концентрация инициатора, t — продолжительность полимеризации, λ , η — константы, значения которых определяются уравнениями (4) и (5).

$$\lambda = \frac{k_1 k_3 - (k_2 k_4 / M_0)}{k_1 M_0 + k_2 + k_3 + k_4} \quad (4)$$

$$\eta = k_1 k_3 / (k_2 + k_3 + k_4). \quad (5)$$

Для равновесной концентрации диоксолана M_∞ действительно уравнение (6):

$$M_\infty = k_2 k_4 / k_1 k_3 \quad (6)$$

Результаты и их обсуждение

Кинетические измерения проводили при помощи автоматически регистрирующего дилатометра [2]. Для инициирования полимеризации использовали комплекс $\sim \text{Si}^\oplus \cdot \text{HSO}_4^\ominus$, способ приготовления и применения которого был описан в [3, 4], так же как и получение диоксолана и определение его чистоты [1]. В данной работе полимеризацию диоксолана проводили при 60, 50 и 40°. На рис. 1, а показана конверсия диоксолана при полимеризации; кривые на рис. 1, б построены на основании дилатометрических измерений при 60°, на рис. 1, в при 50° и на рис. 1, г — при 40°. Из этих кривых можно вывести значения констант: λ — из линейной части, согласно уравнению (2); η — из области изгиба кривых при высших значениях конверсии по уравнению (3). (При более низких температурах

Значения констант полимеризации диоксолана M_∞ , λ и η

Температура, °C	M_∞ , моль·кг ⁻¹	Образец, №	M_0 , моль·кг ⁻¹	η , кг·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹	λ , кг·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹
40	2,24	1	7,62	0,211	0,0426
		2	9,24	0,156	0,0338
		3	10,74	0,106	0,0302
		4	12,82	0,101	0,0411
		среднее	—	0,144	0,0369
50	2,34	1	7,62	—	0,0659
		2	9,24	0,181	0,0462
		3	10,74	—	0,0512
		4	11,79	0,147	0,0506
		5	12,82	0,165	0,0554
60	2,36	среднее	—	0,164	0,0539
		1	7,62	0,405	0,0811
		2	9,24	0,300	0,0681
		3	10,74	0,320	0,0787
		4	12,82	0,407	0,1114
		5	11,79	0,285	0,0863
		среднее	—	0,343	0,0851

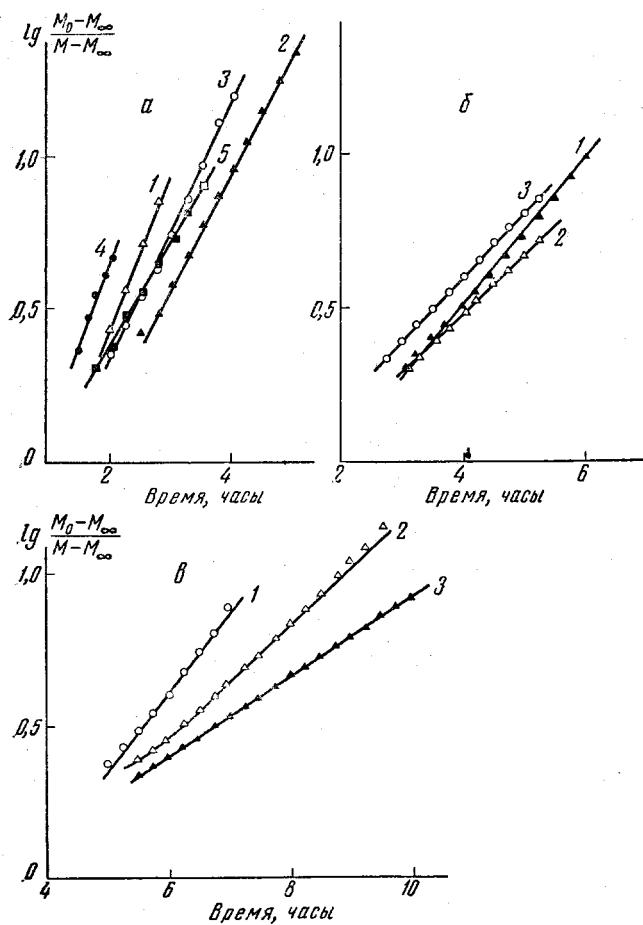


Рис. 2. Зависимость $\lg [(M_0 - M_\infty) / (M - M_\infty)]$ от времени: а — при 60° .

$M_\infty = 2,36 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. M_0 (моль \cdot кг $^{-1}$): 1 — 7,6; 2 — 9,2; 3 — 10,7; 4 — 12,8; 5 — 11,8;

б — при 50° :

$M_\infty = 2,34 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. M_0 (моль \cdot кг $^{-1}$): 1 — 9,2; 2 — 11,8; 3 — 12,8;

в — при 40° :

$M_\infty = 2,24 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. M_0 (моль \cdot кг $^{-1}$): 1 — 7,6; 2 — 9,2; 3 — 10,7

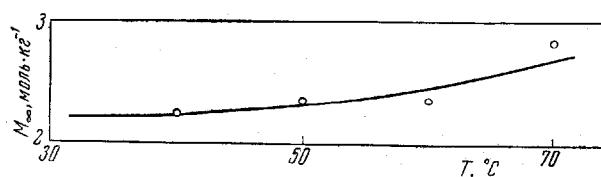


Рис. 3. Зависимость равновесной концентрации диоксолана M_∞ от температуры

можно наблюдать на кривых своеобразный период «индукиции»; возможность появления периода «индукиции» при низких температурах была предположена в нашей предыдущей работе [1] — уравнение (7) данной работы.) Зависимость $\lg[(M_0 - M_\infty) / (M - M_\infty)]$ от t , необходимая для определения значения η , дана на рис. 2, а для 60° , на рис. 2, б — для 50° , на рис. 2, в — для 40° .

В таблице приведены экспериментально найденные значения констант M_∞ , λ и η для отдельных температур и исходных концентраций мономомера M_0 . В полном согласии с нашими результатами находится ранее опубликованное равновесное значение конверсии при полимеризации диоксолана в блоке при 100° , равное 70% [5], что соответствует $M_\infty \sim 3,05 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Константы λ и η можно принять как константы общей скорости реакции для соответствующих участков кривой конверсии. Поэтому на основании их температурной зависимости можно рассчитать общую энергию активации полимеризации диоксолана E_D . Энергии активации обеих констант скорости E_λ и E_η должны быть практически одинаковы, так как они действительны для одной системы лишь в областях, различно удаленных от равновесного состояния.

Преобразовав уравнение (4) подстановкой из соотношения (6), получим уравнение (7):

$$\lambda = \frac{k_1 k_3}{k_1 M_0 + k_2 + k_3 + k_4} \cdot \frac{M_0 - M_\infty}{M_0} \quad (7)$$

Рис. 4. Логарифмическая зависимость констант λ , η и M_∞^{-1} от обратной температуры T^{-1} .

1 — для λ , 2 — для η , 3 — для M_∞^{-1}

При сравнении уравнений (5) и (7) видно, что при вполне обоснованном [1] предположении, что $k_1 M_0 \ll k_2 + k_3 + k_4$, можно написать:

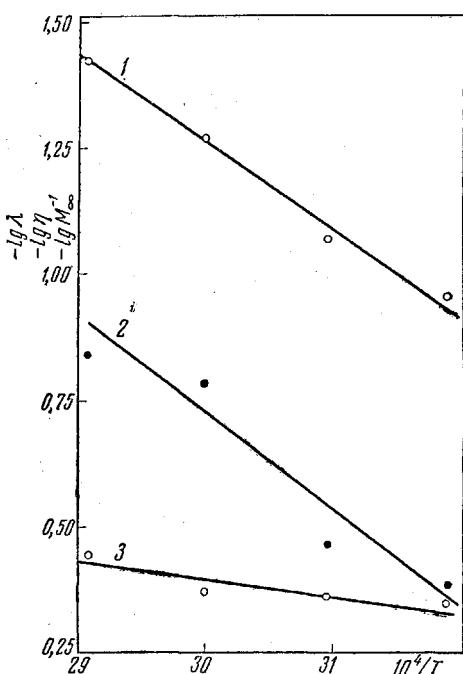
$$\lambda = \eta \left(1 - \frac{M_\infty}{M_0} \right). \quad (8)$$

Уравнение (8) включает константу M_∞ , являющуюся функцией температуры. Из уравнения (8) вытекает, что рассчитанные значения E_λ и E_η будут практически одинаковы при условии, что M_∞ мало зависит от температуры.

Зависимость равновесной концентрации M_∞ от температуры показана в таблице и на рис. 3, который подтверждает это предположение. Из средних значений λ и η для отдельных температур были определены значения энергий активации E_λ и E_η , которые оказались равны: $E_\lambda = 7,9 \pm 0,5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $E_\eta = 8,2 \pm 1,9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Среднее значение этих величин можно принять как общую энергию активации реакции полимеризации диоксолана $E_D = 8,0 \pm 1,2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

На рис. 4 изображена зависимость λ , η и равновесной концентрации M_∞ от обратного значения абсолютной температуры. Из зависимости $\lg M_\infty$ от T^{-1} была рассчитана теплота полимеризации диоксолана $-\Delta H$: $-\Delta H = 1,5 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}^{-1}$.



Выводы

Изучена кинетика полимеризации диоксолана при различных температурах. Проверены ранее выведенные соотношения и найдено значение общей энергии активации полимеризации диоксолана E_D и теплота реакции полимеризации $-\Delta H$. Для температурного интервала 40—70° установлено, что $E_D = 8,0 \pm 1,2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $-\Delta H = 1,5 \pm 0,6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Научно-исследовательский институт
макромолекулярной химии,
Брюно, ЧССР

Поступила в редакцию
26 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Кучера, Ю. Пихлер, Высокомолек. соед., 7, 3, 1965.
2. М. Кучера, Е. Споста, Chem. listy, 57, 842, 1963.
3. М. Кучера, Ю. Пихлер, Polymer, 5, 371, 1964.
4. М. Кучера, Е. Споста, J. Chem. Soc., в печати.
5. А. А. Стрепихеев, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 99, 407, 1954.

POLYMERIZATION OF DIOXOLANE AT VARIOUS TEMPERATURES

M. Kuchera, Yu. Pichler

Summary

The authors have extended their previous work on the kinetics of dioxolane polymerization to include measurements on the course of the polymerization at various temperatures. It has been found that at 50° and higher the constants λ and η characterizing the linear and «steady state» parts of the conversion curves, respectively, may be identified with the over-all rate constants of polymerization. The relations are less exact at temperatures below 50°, owing to the invalidity of some of the simplifications used in deriving the kinetic relations. The values of λ , η and the steady state concentration of dioxolane M_∞ , and their temperature dependence have been determined. The heat of polymerization ΔH has been calculated from the temperature dependence of M_∞ .