

УДК 66.095.26 + 678.674

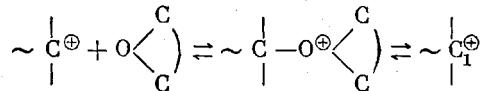
## КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИОКСОЛАНА

*M. Кучера, Ю. Пихлер*

Кислородсодержащие гетероциклы являются теоретически и практически весьма интересной группой мономеров, из которых можно получить технически важные полимерные продукты. До настоящего времени не было проведено обобщения таких данных о полимеризации отдельных гетероциклов, которые давали бы возможность предсказывать их поведение в процессе полимеризации или сополимеризации. Поэтому необходимо поведение каждого гетероциклического соединения изучать отдельно.

Полимеризацию диоксолана, который является интересным гетероциклическим мономером вследствие асимметричного расположения атомов кислорода в молекуле, изучали Окада и Стрепихеев [1, 8]. Качественные данные о поведении диоксолана мы получили при изучении процесса сополимеризации его с триоксаном [2].

Мы полагаем, что присоединение диоксолана к активному центру, как и в случае триоксана, можно описать системой следующих обратимых реакций:



В то время как для триоксана обратный характер реакции подавлен выделением полимера из системы в виде твердой фазы, полимеризация диоксолана, полимер которого растворяется в реакционной смеси, является типичной системой равновесных реакций. Особенно большое и значительное различие полимеризации триоксана и диоксолана заключается в их общей скорости реакции — полидиоксолан образуется значительно медленнее. Меньшую скорость полимеризации диоксолана можно было бы приписать либо меньшему напряжению в его молекуле, либо пространственным или индукционным влияниям (или их сочетанию). Особо важное значение, однако, может иметь стабильность переходного комплекса

$\sim \text{C}-\text{O}^+ \left\langle \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array} \right\rangle \text{C}-\text{O}$ . Было обнаружено, что подобный комплекс карбониевого

иона с молекулой триоксана образуется более медленно, чем распадается. О характере комплекса, главным образом о скорости его разложения, пока ничего не известно. Так как диоксолан находится на границе циклических ацеталей и простых эфиров, сведения о его поведении могут быть ценным дополнением существующих знаний о полимеризации гетероциклов. Путем кинетического анализа мы постарались получить некоторые данные о полимеризации диоксолана.

## Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Диоксолан был получен конденсацией этиленгликоли с формальдегидом в присутствии сильной минеральной кислоты в качестве катализатора [3]. Для конденсации использовали чистый коммерческий этиленгликоль, 75%-ный параформальдегид и 96%-ную серную кислоту. Формальдегид брали в 15%-ном избытке, серную кислоту — в количестве 2 % от веса гликоля. После окончания реакции отгоняли азеотроп воду — диоксолан. Азеотроп разделяли при помощи хлористого кальция, и диоксолан высушивали двухкратной перегонкой над натрием. Чистоту полученного диоксолана контролировали газовой хроматографией [4], содержание воды определяли методом Фишера. Используемый для дальнейшей работы диоксолан считался хроматографически чистым, и содержание воды в нем составляло  $\sim 100$  частей на миллион.

Для инициирования полимеризации использовали комплекс  $\sim \text{Si}^{\oplus}\text{HSO}_4^{\ominus}$ , получение и использование которого описано в наших предыдущих работах [2, 5].

Ход полимеризации диоксолана регистрировали автоматически при помощи аппаратуры, измеряющей объемные изменения полимеризуемой системы. Принцип аппарата и способ измерения описаны в [6]. Удельный вес полимера на 12,8% больше удельного веса диоксолана.

**Способ измерения.** Наполнение дилатометра проводили обычным путем [6]. Отношение контракции к степени превращения мономера в полимер получено прямым измерением количества полимера, выделенного из реакционного сосуда после прерывания полимеризации при известной контракции. Полимеризацию прерывали прибавлением 1 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Так как нам не удалось найти для полидиоксолана осадитель, из раствора полимера в диоксолане с незначительной примесью воды удаляли летучие вещества нагреванием при  $60^\circ$  до постоянного веса. Мы нашли, что отношение между контракцией и степенью превращения для диоксолана носит линейный характер. Справедливость этого отношения проверяли и в тех случаях, когда полимеризацию проводили до степеней превращений, очень близких к равновесным.

На основании зависимости степени превращения от контракции были построены кривые «степень превращения — время».

### Результаты

На рис. 1, на котором изображена зависимость  $\lg v_r$  ( $v_r$  — направляющая наиболее крутой части кривой, изображающей изменение степени превращения во времени) от  $\lg [C]$  ( $[C]$  — концентрация инициатора), видно, что относительно инициатора порядок реакции является первым.

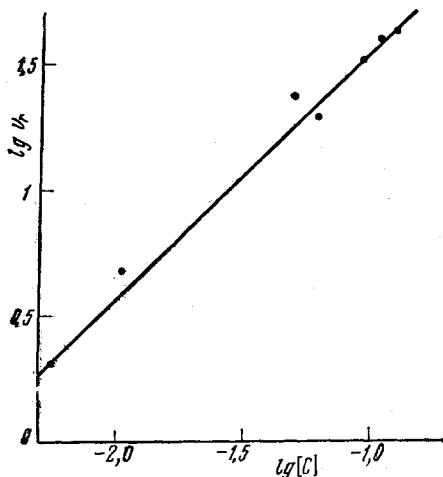


Рис. 1. Зависимость общей скорости полимеризации от концентрации инициатора

Изменение степени превращения в процессе полимеризации диоксолана при различных концентрациях инициатора дано на рис. 2. Это измерение было проведено с целью установления порядка реакции относительно инициатора.

Порядок процесса полимеризации от концентрации мономера может быть определен из рис. 3. На нем изображены кривые изменения степени превращения, полученные при полимеризации диоксолана в циклогексане при различной концентрации. Форма этих кривых очень интересна и доказывает сложность реакции. Линейная зависимость степени превращения от времени до высоких значений конверсии свидетельствовала бы о нулевом порядке реакции относительно диоксолана. Различие направляющих кривых, полученных при различной концентрации диоксолана, этот вывод отрицает. Периоды индукции для кривых, изображенных на рис. 3, не были замечены.

В ходе полимеризации диоксолана в системе были найдены следы формальдегида, количество которого точно не установлено.

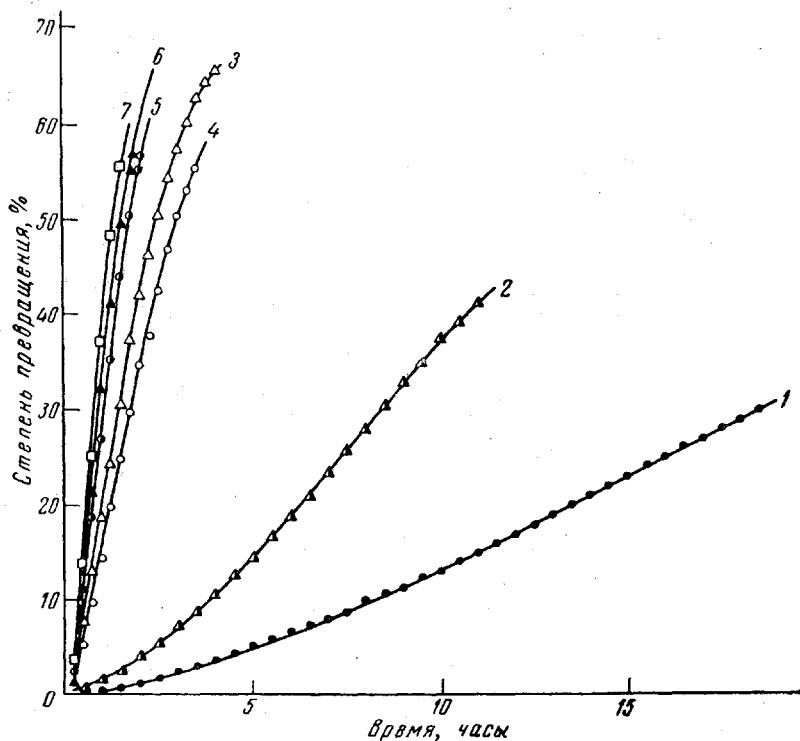


Рис. 2. Изменение степени превращения при полимеризации диоксолана.  
Концентрация диоксолана  $10,8 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ , температура  $70^\circ$ .  
Концентрация инициатора (моль  $\cdot \text{кг}^{-1}$ ): 1 —  $5,6 \cdot 10^{-3}$ , 2 —  $10,6 \cdot 10^{-3}$ , 3 —  $49,8 \cdot 10^{-3}$ , 4 —  $61,5 \cdot 10^{-3}$ , 5 —  $91,2 \cdot 10^{-3}$ , 6 —  $107,6 \cdot 10^{-3}$ , 7 —  $123,0 \cdot 10^{-3}$ .

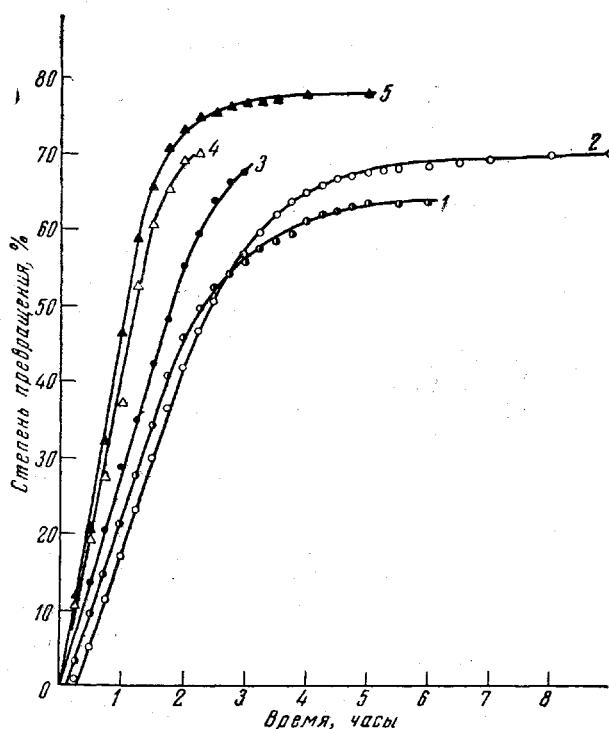
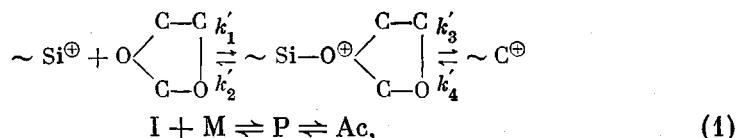


Рис. 3. Изменение степени превращения при полимеризации диоксолана. Концентрация инициатора  $99,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ , температура  $70^\circ$ .  
 $M_0$  (моль  $\cdot \text{кг}^{-1}$ ): 1 — 7,6, 2 — 9,4, 3 — 10,7, 4 — 11,8, 5 — 12,8.

## Дискуссия

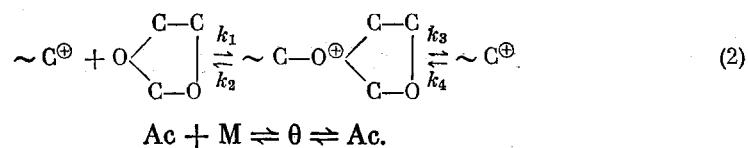
Общее решение системы обратимых последовательных реакций весьма сложно и непригодно для подробного кинетического анализа. Приняв вполне обоснованные упрощения, мы можем анализировать и более сложные схемы. Мы попробовали найти некоторые условия, дающие возможность рассмотреть кинетику полимеризации диоксолана, обосновывая их применение. Мы предполагаем, что практически весь инициатор  $\sim \text{Si}^{\oplus}\text{HSO}_4^{\ominus}$  принимает участие в образовании активных центров. В связи с кислотностью  $\sim \text{Si}^{\oplus}$  и основностью диоксолана считаем это предположение вполне обоснованным. Возникновению активных центров из всех молекул инициатора помогает и реакция свободного формальдегида, присутствующего лишь в виде следов, по все же очень легко реагирующего с  $\sim \text{Si}^{\oplus}$ .

В ходе реакции инициирования, которую мы представляем себе как последовательный ряд обратимых реакций (противоионы выпущены)



в условиях, приведенных выше, из  $\sim \text{Si}^\oplus$  образуется либо переходный комплекс Р, либо активный центр Ас.

Аналогично инициированию, рост цепи можно описать следующей схемой



Так как структуры комплексов Р и θ весьма схожи, мы считаем, что не будет большой ошибкой считать оба комплекса кинетически равноправными.

Для материального баланса инициатора действительно уравнение (I — начальная концентрация инициатора):

$$I = \theta + A\mathbf{c} \quad (3)$$

Концентрация  $\theta$  (квадратные скобки для упрощения опущены) определяется отношением:

$$\frac{d\theta}{dt} = A\epsilon(k_1M + k_4) - \theta(k_2 + k_3) \quad (4)$$

При решении схем (1) и (2) необходимо учитывать два важных случая: I — скорость установления равновесной концентрации переходного комплекса настолько незначительна, что система не придет в равновесное состояние; II — переходные комплексы находятся в равновесии с исходными веществами и продуктами реакции.

Рассмотрим подробнее оба случая. Случай I. Возникновение комплекса протекает быстрее, чем его распад (обратное наблюдалось при полимеризации триоксана [7]).

$$\text{Ac}(k_1\mathbf{M} + k_4) > \theta(k_2 + k_3). \quad (5)$$

Практически из всего взятого количества инициатора образуются переходные комплексы. Так как их образование протекает в начальной фазе

полимеризации, в которой  $M = M_0$ , то мы можем написать:

$$\frac{d\theta}{dt} = Ac(k_1M_0 + k_4) - (k_2 + k_3)\theta = I(k_1M_0 + k_4) - (k_1M_0 + k_2 + k_3 + k_4)\theta \quad (6)$$

В результате интегрирования получаем

$$\theta = I \frac{k_1M_0 + k_4}{k_1M_0 + k_2 + k_3 + k_4} \left[ 1 - e^{-(k_1M_0 + k_2 + k_3 + k_4)t} \right] \quad (7)$$

По уравнению (7) концентрация переходного комплекса  $\theta$  растет со временем. Скорость роста определяет значение выражения  $(k_1M_0 + k_2 + k_3 + k_4)t$ .

С ростом времени  $t$  экспоненциальный член быстро стремится к нулю. Уже для небольших температур можно написать, что

$$\theta = I \frac{k_1M_0 + k_4}{k_1M_0 + k_2 + k_3 + k_4} = aI \quad (8)$$

Так как величины констант скорости зависят от температуры, то при одинаковом значении  $M_0$  максимальное значение  $\theta$  будет достигнуто при более высокой температуре и в более короткое время. При низких температурах эта стадия соответственно увеличится.

Убыль мономера описывается уравнением (согласно (2), (3) и (8))

$$-\frac{dM}{dt} = k_3\theta - k_4 Ac = k_3(aI) - k_4(1 - a)I = I[a(k_3 + k_4) - k_4] \quad (9)$$

Интегрированием уравнения (9) и подстановкой  $a$  из уравнения (8) получаем отношение между степенью превращения и временем:

$$\frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{I}{k_1M_0 + k_2 + k_3 + k_4} \left[ k_4k_3 - \frac{k_2k_4}{M_0} \right] t = \lambda It \quad (10)$$

Конверсия в этом случае является линейной функцией времени полимеризации.

Случай II. Переходный комплекс находится в равновесии с исходными веществами и продуктами реакции. Уравнение (4) в этом случае переходит в отношение:

$$Ac(k_1M + k_4) = \theta(k_2 + k_3), \quad (11)$$

из которого (после подстановки  $Ac$  из уравнения (3)) получаем

$$\theta = I \frac{k_1M + k_4}{k_1M + k_2 + k_3 + k_4} \quad (12)$$

Подстановкой из (12) и (3) в кинетическое выражение для убыли мономера получаем уравнение:

$$-\frac{dM}{dt} = k_3\theta - k_4 Ac = (k_3 + k_4)\theta - k_4I = I \frac{k_1k_3M - k_2k_4}{k_1M + k_2 + k_3 + k_4}, \quad (13)$$

которое легко интегрируется, однако не дает отношения между степенью превращения и временем в простой форме. При малых значениях  $M$  (при большой степени превращения) можно, однако, допустить, что  $k_1M \ll k_2 + k_3 + k_4$ . После интегрирования (пренебрегая  $k_1M$  в (13))

$$-\frac{dM}{dt} = I \frac{k_1k_3M - k_2k_4}{k_2 + k_3 + k_4} \quad (14)$$

и преобразования получаем упрощенное уравнение зависимости степени превращения от времени:

$$M = [M_0 - M_\infty] e^{-\eta It} + M_\infty, \quad (15)$$

где

$$M_{\infty} = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_3}; \quad \eta = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3 + k_4}$$

Из рис. 2 и 3 видно, что полимеризация диоксолана в определенном интервале описывается уравнением (10), а на более поздней стадии — уравнением (15). Переход «стационарного» типа полимеризации в равновесный тип обусловлен концентрацией мономера  $M$ , которая определяет действительность или отношения (5), или (11). Это видно из рис. 4, где представлены результаты полимеризации при низкой концентрации диоксолана. В этом случае «стационарная» фаза не обнаруживается.

Направляющая линейной части кривых изменения степени превращения в «стационарной» фазе еще зависит от  $M_0$ . Эта зависимость вытекает из уравнения (10). Из постоянной тепловой единицы вычитается тем большая величина (в этом случае конверсия будет меньше), чем меньше будет  $M_0$ .

Доказательство справедливости уравнения (15) при высоких степенях превращения (в области изгиба кривых) дает

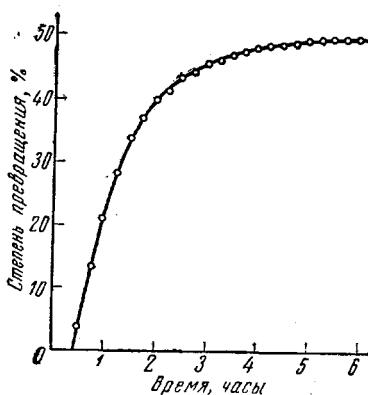


Рис. 4

Рис. 4. Полимеризация диоксолана. Концентрация инициатора  $99,6 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot \text{кг}^{-1}$

Рис. 5. Зависимость  $\lg(M_0 - M_{\infty}) / (M - M_{\infty})$  от температуры

Кривые 1—5 отвечают кривым 1—5 рис. 3; кривая 6 отвечает той же кривой рис. 4

рис. 5. На нем приведена зависимость  $\lg(M_0 - M_{\infty}) / (M - M_{\infty})$  от  $t$ . Зависимость имеет линейный характер, чего и следовало ожидать, исходя из логарифмической формы уравнения (15).

#### Константы полимеризации диоксолана в блоке

(Температура 70°)

$M_{\infty}$ , моль $\cdot \text{кг}^{-1}$	$\eta$ , кг $\cdot \text{моль}^{-1} \text{мин}^{-1}$	$\lambda \cdot 10^3$ , кг $\cdot \text{моль}^{-1} \text{мин}^{-1}$
2,8	$3,5 \cdot 10^{-2}$	4,16 при $M_0 = 7,6$ моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ 4,05 » $M_0 = 9,4$ » 4,60 » $M_0 = 10,7$ » 6,87 » $M_0 = 11,8$ » 8,03 » $M_0 = 12,8$ »

Некоторые элементарные константы можно было установить из экспериментальных измерений. Значения найденных констант  $M_\infty$ ,  $\lambda$  и  $\eta$  приведены в таблице.

### Выводы

Кинетический анализ полимеризации диоксолана показал, что определяющей стадией реакции присоединения молекулы мономера к активному центру является распад переходного комплекса с образованием активного центра — полимерного карбкатиона, цепь которого увеличилась на соответствующее количество атомов. Так как диоксолан является промежуточным между циклическими поликаеталиями (типа триоксана), образующими переходные комплексы типа Вант Гоффа, и циклическими эфирами, то можно ожидать, что простые эфиры будут сильными кислотами давать медленно распадающиеся комплексы типа комплексов Аррениуса. Это предположение согласуется с экспериментальными данными. Простые эфиры, циклы которых не напряжены, полимеризуются очень медленно.

Институт макромолекулярной химии  
Чехословакия, Брно

Поступила в редакцию  
25 XII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

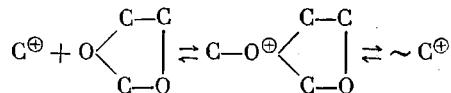
1. N. I. Okada, Kogé kagaku dzassi, 65, 691, 1962; Chem. Abstrs., 57, 15345, 1962.
2. M. Kučera, J. Pichler, Polymer, 5, 371, 1964.
3. F. J. Walker, Formaldehyd, 1953, S. 234.
4. K. Otto, Частное сообщение.
5. M. Kučera, E. Spousta, J. Chem. Soc., в печати.
6. M. Kučera, E. Spousta, Chem. listy, 57, 842, 1963.
7. M. Kučera, E. Spousta, J. Polymer Sci., 2, 3431, 1964.
8. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 65, 60, 1963.

### KINETICS OF DIOXOLANE POLYMERIZATION

*M. Kučera, Yu. Pichler*

#### Summary

The polymerization kinetics of dioxolane have been investigated by a dilatometric method that allows the course of the reaction to be followed very accurately. Poly-dioxolane is formed as the result of reversible equilibrium reactions expressed schematically as follows:



The polymerization occurs as a first order reaction with respect to initiator concentration. The conversion curves have an interesting shape, exhibiting a rectilinear section, when polymerization of dioxolane is of zero order with reference to the monomer (but the over-all polymerization rate depends on the initial concentration of the monomer) and a curved section corresponding to a first order reaction with respect to the monomer. Equations have been derived explaining these phenomena. The rate determining step in the polymerization of dioxolane is cleavage of the C—C bonds in the transition state and the formation of a carbonium ion of longer chain length. The transition state is of the type of Arrhenius' complexes and it is to be expected that the polymerization rate for cyclic ethers will be determined by the rate of decomposition of such complexes.