

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1967

УДК 66.095.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ С РАЗРЫВОМ НА МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ АЛКИЛЬНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ДИМЕТОКСИ- И ДИЭТОКСИМЕТАНОМ

*И. А. Абрамян, В. В. Иванов, Г. В. Ракова,
А. Н. Горячев, Н. С. Ениколопян*

В работах [1—4] было показано, что при ионной полимеризации, наряду с обычными реакциями инициирования, роста и ограничения цепи при передаче через мономер или другие вещества, в общем случае необходимо учитывать также особый тип реакций, суть которых заключается в обменном взаимодействии между активными центрами и основными цепями макромолекул. Реакции такого типа получили название реакций передачи цепи с разрывом (ПЦР). Реакции ПЦР накладывают существенный отпечаток на всю кинетику процесса полимеризации и свойства образующихся полимеров, поэтому их исследование, в частности, определение основных кинетических параметров, представляет значительный интерес. Однако изучение реакций ПЦР непосредственно на полимерных системах связано с большими экспериментальными трудностями, в первую очередь, с необходимостью точного определения среднечислового молекулярного веса полимеров; очень часто такие исследования осложняются гетерогенностью системы. Значительно легче изучать реакцию ПЦР на низкомолекулярных модельных системах. В качестве модельной реакции по отношению к реакциям ПЦР в полимерах, имеющих ацетальное строение (полиоксиметилен, полидисоксолан и др.) ранее нами была изучена реакция диспропорционирования диметилового эфира диоксиметиленгликоля [2, 5].

Эта работа является продолжением исследования модельных реакций между низкомолекулярными ацеталиями на примере алкильного обмена между диметокси- и диэтоксиметаном (ДММ и ДЭМ) в присутствии эфирата фтористого бора в качестве катализатора.

Методика

Кинетику реакции исследовали с использованием ампульной методики. Ампулы, пропущенные предварительно сухим аргоном, заполняли исходными веществами в сухой камере, затем запаивали и помещали в термостат. По истечении определенного промежутка времени ампулы вскрывали и реакцию прерывали добавлением водного раствора аммиака. Концентрации исходных веществ и продукта реакции — этоксиметоксигликоля (ЭММ) — определяли на хроматографе *Perkin — Elmer 452*. В качестве газоносителя применяли гелий; колонка — ПЭГ 1500, температура колонки 90°. Концентрации компонентов вычисляли по соотношению:

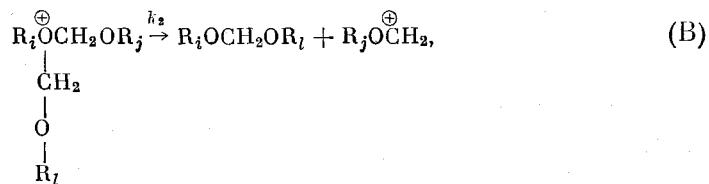
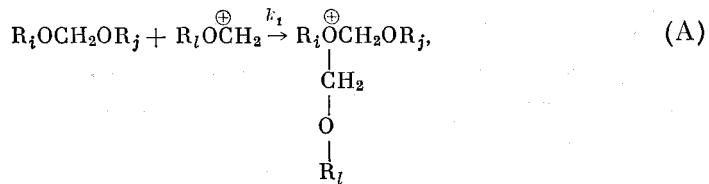
$$r_i = \left(h_i \mid \sum_i h_i \right) \times$$

× 100 мол. %, где h_i — высота соответствующего пика.

ДММ применяли в виде продажного метилаля марки «чистый», который сушили над хлористым кальцием, перегоняли и хранили над металлическим натрием (т. кип. 42°). ДЭМ был синтезирован из этилового спирта и формалина [6]; его также сушили над хлористым кальцием, перегоняли и хранили над металлическим натрием (т. кип. 86°). Эфират фтористого бора был синтезирован насыщением диэтилового эфира фтористым бором, очищен перегонкой в вакууме и расфасован в тонкостенные ампулы; применялся в виде бензольного раствора.

Обсуждение результатов

Согласно современным представлениям, под действием катализаторов типа кислот Льюиса происходит расщепление ацеталей с образованием карбониевых ионов, которые присоединяются затем к молекулам ацеталей с образованием более стабильных оксониевых ионов. Таким образом, механизм реакции алкильного обмена между этилалем и метилалем может быть представлен следующей схемой:



где R_i , R_j и R_l могут быть метильными или этильными радикалами. В этой схеме лимитирующей стадией является реакция распада оксониевых ионов (B). Вообще говоря, константы скоростей k_1 и k_2 должны зависеть от R_i , R_j и R_l . Однако в нашем случае заранее можно предсказать, что эта зависимость не должна быть сильной, поскольку электроннодонорные свойства метильных и этильных групп, определяющие скорости реакций (A) и (B), не сильно различаются. Система кинетических уравнений, соответствующая данной схеме, имеет следующий вид:

$$\frac{dr_3}{dt} = k_2(R_{1-21} + 2R_{1-22} + 2R_{2-11} + R_{2-21}) - 2k_1(R_1^+ + R_2^+)r_3 \quad (1)$$

$$\frac{dR_1^+}{dt} = k_2(2R_{1-11} + R_{1-21} + 2R_{2-11} + R_{2-21}) - 2k_1R_1^+(r_1^0 + r_2^0) \quad (2)$$

$$\frac{dR_2^+}{dt} = k_2(2R_{2-22} + R_{2-21} + 2R_{1-22} + R_{1-21}) - 2k_1R_2^+(r_1^0 + r_2^0) \quad (3)$$

$$\frac{dR_{1-11}}{dt} = 2k_1R_1^+r_1 - 2k_2R_{1-11} \quad (4)$$

$$\frac{dR_{1-21}}{dt} = k_1(R_1^+r_3 + 2R_1^+r_1) - 2k_2R_{1-21} \quad (5)$$

$$\frac{dR_{1-22}}{dt} = k_1R_2^+r_3 - k_2R_{1-22} \quad (6)$$

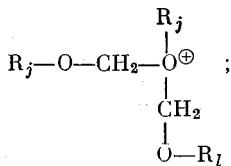
$$\frac{dR_{2-11}}{dt} = k_1R_1^+r_3 - 2k_2R_{2-11} \quad (7)$$

$$\frac{dR_{2-21}}{dt} = k_1R_2^+r_3 + 2k_1R_1^+r_2 - 2k_2R_{2-21} \quad (8)$$

$$\frac{dR_{2-22}}{dt} = 2k_1R_2^+r_2 - 2k_2R_{2-22}, \quad (9)$$

где R_i^+ — концентрация карбониевых ионов $R_i - O - \overset{\oplus}{CH_2}$; R_{i-jl} — концен-

трация оксониевых ионов, имеющих строение



r_1 , r_2 и r_3 — концентрации ДММ, ДЭМ и ЭММ соответственно. Применим условие стационарности для всех промежуточных ионов. Тогда из уравнений (2) и (3), а также из условия $\text{R}_{1-11} + \text{R}_{1-21} + \text{R}_{1-22} + \text{R}_{2-11} + \text{R}_{2-21} + \text{R}_{2-22} = \text{C}$ (где C — полная концентрация активных центров), получим:

$$\text{R}_1^+ + \text{R}_2^+ = k_2\text{C} / k_1(r_1^0 + r_2^0). \quad (10)$$

Подставив в уравнения (2) и (3) выражения для R_{i-jl} , найденные из формул (4) — (9), получим:

$$\text{R}_1^+ / \text{R}_2^+ = r_1^0 / r_2^0. \quad (11)$$

Из уравнений (10) и (11) легко получить выражения для R_1^+ и R_2^+ . Подставив найденные выражения в формулы (4) — (9), получим в явном виде выражения для R_{i-jl} . После этого из формулы (1) нетрудно найти для скорости накопления ЭММ

$$\frac{dr_3}{dt} = k_2\text{C} \left[\frac{2r_1^0 r_2^0}{(r_1^0 + r_2^0)^2} - \frac{r_3}{r_1^0 + r_2^0} \right]. \quad (12)$$

Интегрирование выражения (12) дает

$$r_3 = \frac{2r_1^0 r_2^0}{r_1^0 + r_2^0} (1 - e^{-(k_2\text{C}/r_1^0 + r_2^0)t}). \quad (13)$$

На рис. 1 приведены кинетические данные для образования ЭММ при взаимодействии эквимольных количеств ДММ и ДЭМ (концентрация эфирата $\text{BF}_3 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50°). Кривая соответствует решению выражения (13), полученному при $k_2 = 2,5 \cdot 10^{-1}$ сек $^{-1}$ (в расчете на полную концентрацию катализатора).

Был проверен порядок скорости реакции по концентрации катализатора. Как видно из рис. 2, в исследованном интервале концентраций катализатора ($5 \cdot 10^{-3}$ — $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) соблюдается первый порядок.

Из уравнения (13) следует, что реакция между ДММ и ДЭМ достигает равновесия, когда концентрация ЭММ равна

$$r_3 = 2r_1^0 r_2^0 / (r_1^0 + r_2^0). \quad (14)$$

В соответствии с формулой (14) для эквимольной смеси нами было найдено, что в диапазоне температур от 20 до 80° равновесный состав смеси ДММ : ДЭМ : ЭММ остается постоянным и равен $1 : 1 : 2$. Нами были измерены начальные скорости реакции для трех различных соотношений исходных концентраций ДММ и ДЭМ — $1 : 1$, $1 : 2$ и $2 : 1$. Как видно из рис. 3, эти скорости практически совпадают. Вычисленное по формуле (12) теоретическое отношение скоростей для смесей такого состава составляет $1,1 : 1 : 1$. Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают исходное предположение о слабом влиянии типа алкильных радикалов на реакционную способность ацеталей.

В интервале температур от 15 до 60° была измерена температурная зависимость константы скорости реакции (k) и получены следующие результаты:

Температура, $^\circ\text{C}$	15	35	40	50	60
$k \cdot 10^3$ л/моль·сек	0,91	0,35	4,4	8,9	12

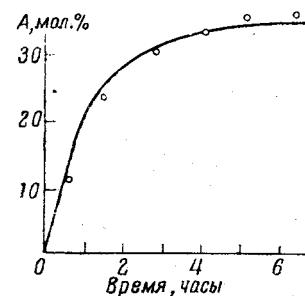


Рис. 1. Кинетика накопления ЭММ (A). Мольное соотношение исходных концентраций ДММ и ДЭМ = $= 1 : 1$, 50° , концентрация эфирата $\text{BF}_3 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Из зависимости $\lg k_2$ от $1/T$ (рис. 4) найдена энергия активации, которая составляет 11,5 ккал/моль. Как и следовало ожидать из соображений о сходстве механизмов реакций, эта величина близка к энергии активации при полимеризации циклических ацеталей.

Таким образом, изучение реакций обмена между низкомолекулярными ацеталями, проведенное в настоящей работе, а также в работе [5] свиде-

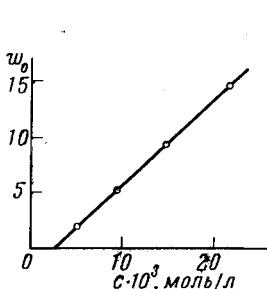


Рис. 2

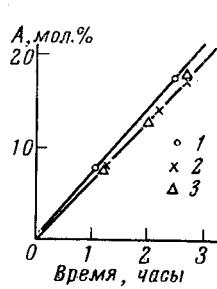


Рис. 3

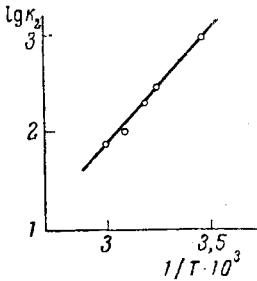


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции (в относительных единицах) от концентрации катализатора при 50°

Рис. 3. Кинетика накопления ЭММ (A) при различных мольных соотношениях ДЭМ и ДММ:

1 — 1 : 1; 2 — 2 : 1; 3 — 1 : 2; 50°, концентрация эфирата BF_3 , $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

Рис. 4. Зависимость $\lg k_2$ от $1/T$

тельствует о слабом влиянии типа алкильных радикалов и числа ацетильных связей в олигомерах на реакционную способность ацеталей (в расчете на один кислородный атом). Это позволяет рассматривать подобные системы как модельные по отношению к реакциям ПЦР в полимерах ацетального типа не только в смысле механизма реакции, но также и в смысле количественных значений кинетических параметров.

Выводы

Изучена кинетика передачи цепи с разрывом на модельной реакции алкильного обмена между диметокси- и диэтоксиэтаном. В качестве катализатора использован эфират фтористого бора. Константа скорости лимитирующей стадии реакции — распада оксониевых ионов в расчете на полную концентрацию катализатора равна $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ (при 50°), энергия активации 11,5 ккал/моль.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., 58, 1301, 1962.
- В. Б. Иванов, А. А. Шагинян, В. П. Волков, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 7, 1830, 1965.
- О. А. Плечова, В. Б. Иванов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 166, 905, 1966.
- Ал. Ал. Берлин, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед. Б9, 61, 1967.
- В. Б. Иванов, В. П. Волков, В. Н. Иванов, Н. С. Ениколопян, Кинетика и катализ, 7, 763, 1966.
- Д. М. Винокуров, Научные доклады Высшей школы, Лесоинженерное дело, 1958.

STUDY OF CHAIN TRANSFER WITH SCISSION ON MODEL REACTION OF ALKYL EXCHANGE BETWEEN DIMETHOXY- AND DIETHOXYETHANE

I. A. Abramyan, V. V. Ivanov, G. V. Rakova, A. N. Goryachev,
N. S. Enikolopyan

S um m a r y

Kinetics of chain transfer with scission (back-biting reaction) has been studied on model reaction of alkyl exchange between dimethoxy- and diethoxyethane with etherate of boron trifluoride as catalyst. The constant of the limiting stage that is decomposition of oxonium ions as calculated on total catalyst concentration is $2.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (at 50° C), the activation energy is 11,5 kcal/mol.