

УДК 66.095.26:678.55

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
1,3-ДИОКСОЛАНА**

***Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов,
Н. С. Ениколопян***

В последнее время в литературе уделяется большое внимание реакции полимеризации 1,3-диоксолана. Ценные сведения о механизме этой реакции могло бы дать подробное исследование ее кинетики таким методом, который позволил бы непосредственно измерять скорость реакции в каждый момент времени.

В этой работе приведены экспериментальные данные, полученные нами при изучении кинетики реакции полимеризации 1,3-диоксолана с использованием двойного калориметра с компенсационным методом измерения. Скорость реакции измеряли по количеству тепла, выделяющегося во времени*. Методика работы подробно описана ранее [1—3].

Кинетику реакции измеряли в зависимости от концентрации катализатора — эфирата фтористого бора, концентрации мономера и температуры.

Кроме того, для одной концентрации катализатора и мономера была определена равновесная степень превращения мономера в полимер в широком интервале температур.

Исходные вещества. 1,3-диоксолан был синтезирован по методике, подробно описанной в работе [4], конденсацией этиленгликоля с формальдегидом в присутствии серной кислоты. После обработки металлическим натрием 1,3-диоксолан перегоняли над металлическим натрием и хранили в «сухой» камере в атмосфере азота.

Хлористый метилен применяли для приготовления раствора катализатора и как разбавитель при изучении зависимости кинетики реакции полимеризации от концентрации мономера. Хлористый метилен обрабатывали концентрированной серной кислотой, раствором щелочи, водой, сушили и затем перегоняли над прокаленным хлористым кальцием. В дальнейшем хлористый метилен хранили также в «сухой» камере.

Эфират фтористого бора применяли только свежеперегнанным. В работе всегда использовали раствор катализатора в хлористом метилене с почти одинаковой концентрацией (~ 3 вес.%). Все операции по заполнению реакционной ампулы, кроме взвешивания, производились в «сухой» камере в атмосфере азота.

Экспериментальная часть

Полученные экспериментальные данные о зависимости скорости реакции полимеризации 1,3-диоксолана от концентрации катализатора при 70° приведены на рис. 1—5.

* В специальных опытах была показана пропорциональная зависимость между количеством выделенного тепла и количеством образовавшегося полимера.

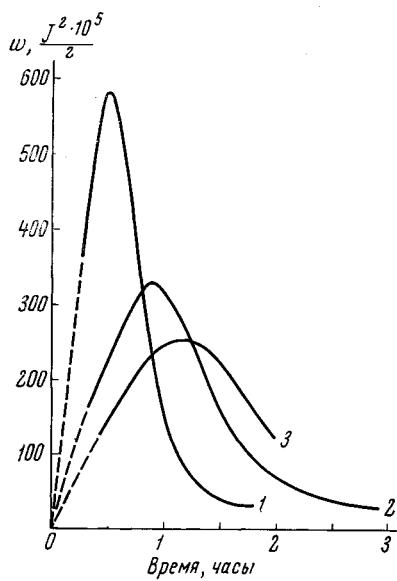


Рис. 1. Зависимость скорости реакции полимеризации 1,3-диоксолана (в условных единицах времени) при 70° от концентрации катализатора (вес. %):

1 — 0,27; 2 — 0,14; 3 — 0,11

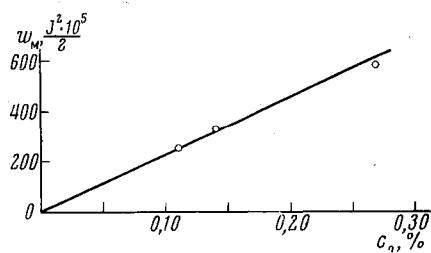


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости от концентрации катализатора

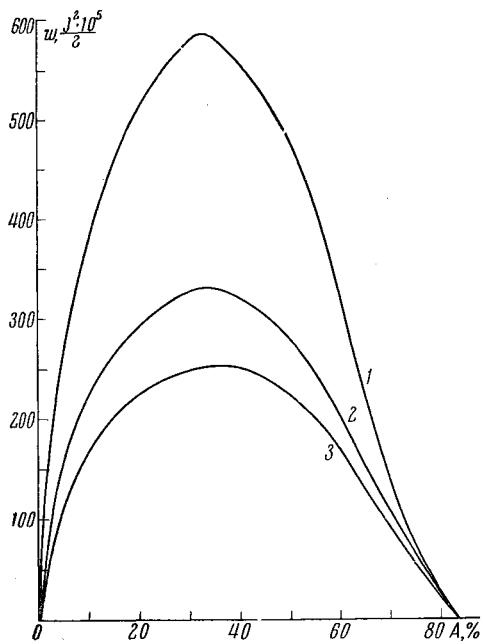


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости реакции полимеризации 1,3-диоксолана от степени превращения (A) мономера в полимер при 70° для различных концентраций катализатора (вес. %):

1 — 0,27; 2 — 0,14; 3 — 0,11

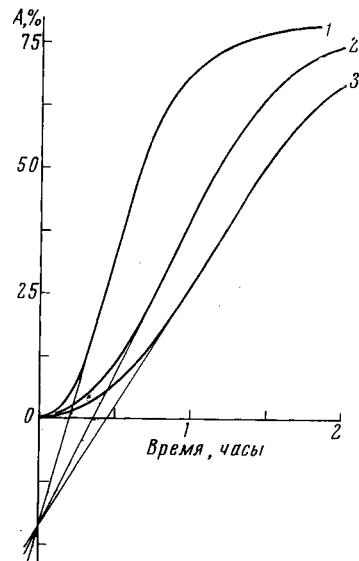


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика реакции полимеризации 1,3-диоксолана в координатах степень превращения мономера (A) — время при 70° и различных концентрациях катализатора (вес. %):

1 — 0,27; 2 — 0,14; 3 — 0,11

Как видно из рис. 1*, реакция полимеризации 1,3-диоксолана имеет автокатализитический характер. Максимальная скорость реакции (рис. 2) прямо пропорциональна концентрации катализатора. Как видно из рис. 3, максимальная скорость реакции полимеризации, независимо от концентрации катализатора, наблюдается при 34% превращения мономера в полимер. На рис. 4 представлены те же кинетические кривые в координатах степень превращения мономера — время. Касательные в точках перегиба S-образных кривых позволили определить продолжительность индукционного периода.

Из рис. 5 видно, что продолжительность индукционного периода обратно пропорциональна концентрации катализатора.

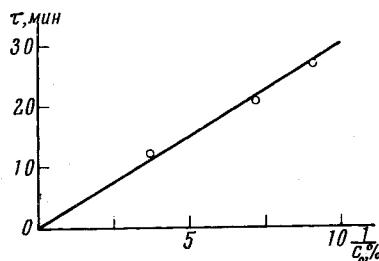


Рис. 5

Рис. 5. Продолжительность индукционного периода (τ) от концентрации катализатора (c_0)

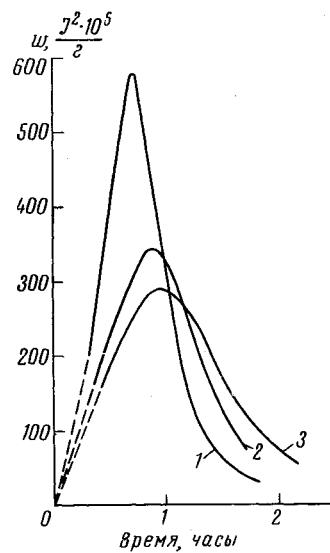


Рис. 6

Рис. 6. Скорость реакции полимеризации 1,3-диоксолана при различных концентрациях мономера (моль/л) в хлористом метилене при 70°:

1 — 13,68; 2 — 11,11; 3 — 9,78. Концентрация катализатора $c_0 = 0,14$ вес. %

Зависимость скорости реакции полимеризации от концентрации мономера изучали при постоянной концентрации катализатора ($c_0 = 0,14$ вес. %) и 70°. В качестве разбавителя использовали хлористый метилен. На рис. 6 приведены соответствующие кинетические кривые. На рис. 7 показано, что максимальная скорость реакции полимеризации пропорциональна $M_0(M_0 - M_e)$, где M_0 — начальная концентрация мономера; M_e — равновесная концентрация мономера при данной температуре.

На рис. 8 представлены те же кинетические кривые в координатах степень превращения мономера — время. Как видно из этих кривых, касательные к точкам перегиба всех кривых пересекаются в одной точке. Это значит, что продолжительность индукционного периода не зависит от концентрации мономера. Величина ее (22 мин.) хорошо согласуется с величиной, которую следует ожидать для данной концентрации катализатора по рис. 5.

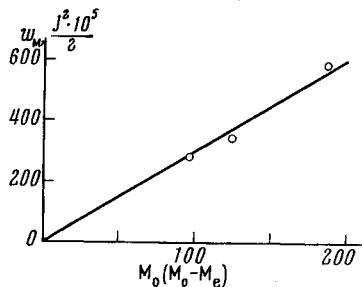


Рис. 7. Зависимость максимальной скорости полимеризации от концентрации мономера

* Кривые на рис. 1 относятся только к одной из серий опытов, проводимых нами при изучении скорости реакции полимеризации 1,3-диоксолана в зависимости от концентрации катализатора. Кинетические кривые для различных серий опытов по абсолютному значению величин не воспроизводились, по-видимому, вследствие большой гигроскопичности катализатора. Однако характер приводимых ниже закономерностей наблюдался в каждой серии опытов.

Зависимость скорости реакции полимеризации 1,3-диоксолана от температуры изучалась нами в интервале 65—80° при концентрации катализатора $c_0 = 0,16$ вес. %. Как видно из рис. 9 и 10, максимальная скорость реакции полимеризации 1,3-диоксолана возрастает с повышением температуры таким образом, что график в координатах $\lg w - 1/T$ представляет

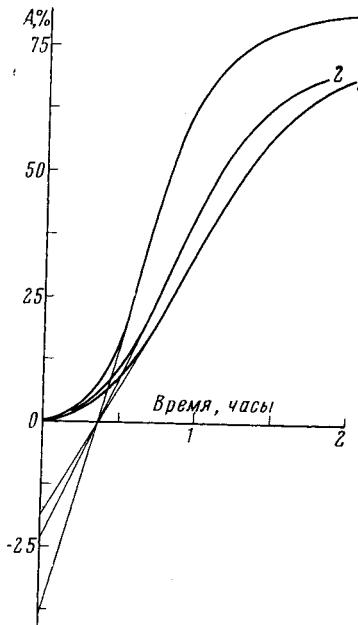


Рис. 8

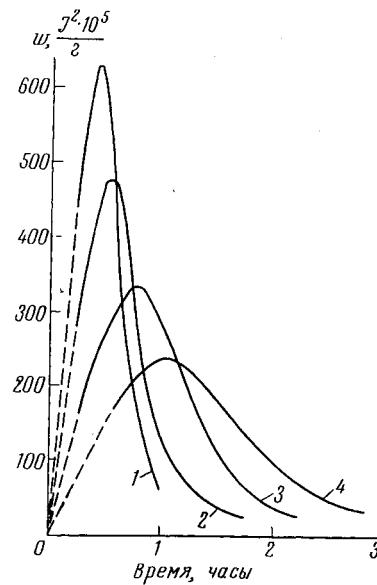


Рис. 9

Рис. 8. Кинетика реакции полимеризации 1,3-диоксолана в координатах степень превращения мономера (A) — время при 70° в зависимости от концентрации мономера (моль/л) в хлористом метилене:

1 — 13,68; 2 — 11,11; 3 — 9,78. Концентрация катализатора $c_0 = 0,16$ вес. %

Рис. 9. Скорость реакции полимеризации 1,3-диоксолана в зависимости от температуры:

1 — 80; 2 — 75; 3 — 70; 4 — 65°; $c_0 = 0,16$ вес. %

собой прямую линию. Вычисленная эффективная энергия активации равна 15 ккал/моль.

Тепловой эффект реакции полимеризации 1,3-диоксолана находили графическим интегрированием кривых скорость — время. Так как реакция

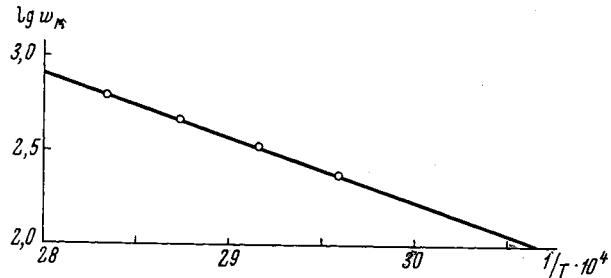


Рис. 10. Зависимость максимальной скорости от температуры в координатах $\lg w - 1/T$

проводилась, как правило, до 70—80%-ного превращения мономера в полимер, то определяемый в каждом опыте тепловой эффект необходимо было всегда относить к количеству образовавшегося полимера. Для определения

его количества продукт реакции по окончании каждого опыта быстро охлаждали, катализатор дезактивировали обработкой 25%-ным водным раствором аммиака, и летучие вещества удаляли до постоянного веса полимера.

Тепловой эффект реакции для 100%-ного превращения мономера в полимер находили расчетом. Величина его, независимо от концентрации катализатора и температуры, найдена равной $\Delta H = -4,2 \pm 0,2$ ккал/моль.

Из данных, полученных в работах [5, 6], для теплоты сгорания 1,3-диоксолана тепловой эффект реакции полимеризации может быть оценен величинами, равными $\Delta H = -6,2$ ккал/моль [5] и $\Delta H = -5,5$ ккал/моль [6], что довольно близко к найденной в этой работе величине.

Зависимость равновесной концентрации мономера изучалась нами в интервале температур от 60 до 160° при концентрации катализатора $c_0 = 0,1$ вес. %. Полученные данные в координатах $\lg M_e - 1/T$ представлены на рис. 11. Как следует из рис. 11, предельная температура T_c полимеризации 1,3-диоксолана равна 160°. Изменение энталпии реакции полимеризации 1,3-диоксолана, вычисленное по уравнению [7]

$$\ln M_e = \ln \frac{A_d}{A_p} - \frac{\Delta H}{RT},$$

где A_p — предэкспоненциальный множитель константы роста цепи; A_d — предэкспоненциальный множитель константы деполимеризации, равно $-5,7$ ккал/моль. Значение ΔS , вычисленное по уравнению $\Delta S = \Delta H / T_c$, равно $-13,22$ кал/моль·градус.

В работе [8] значение ΔH реакции полимеризации 1,3-диоксолана определялось также по температурной зависимости равновесной степени превращения мономера в полимер (для интервала температур 40—70°). Найденная авторами величина $\Delta H = -1,5 \pm 0,6$ ккал/моль значительно отличается от определенной нами величины $\Delta H = -5,7$ ккал/моль, что вызвано, по-видимому, тем, что данные, приведенные в работе [8], определялись авторами для очень узкого интервала температур.

Выводы

1. Изучена кинетика реакции полимеризации 1,3-диоксолана в зависимости от концентрации катализатора ($\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), концентрации мономера и температуры (65—80°).
2. Найдено, что максимальная скорость реакции полимеризации пропорциональна концентрации катализатора, продолжительность индукционного периода обратно пропорциональна концентрации катализатора, а максимальная скорость пропорциональна $M_0(M_0 - M_e)$.
3. Определены эффективная энергия активации и тепловой эффект реакции полимеризации 1,3-диоксолана.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22 V 1966

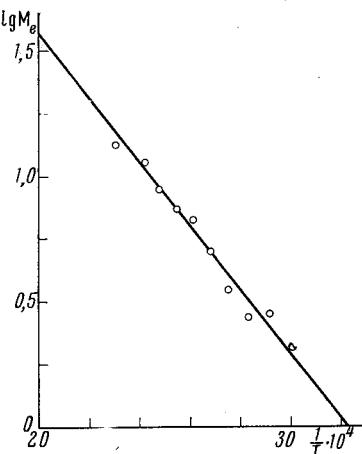


Рис. 11. Зависимость равновесной концентрации мономера от температуры в координатах $\lg M_e - 1/T$

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Скуратов, А. А. Степихеев, Е. Н. Канарская, Коллоидн. ж., **14**, 185, 1952.
2. С. М. Скуратов, А. А. Степихеев, Е. Н. Канарская, В. В. Воеводский, Р. С. Муромова, Уч. зап. МГУ, 1953, 164.
3. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, **39**, 1794, 1965.
4. Дж. Ф. Уокер, Формальдегид, изд-во «Мир», 1957.
5. А. А. Степихеев, С. М. Скуратов, С. М. Штехер, Докл. АН СССР, **117**, 263, 1957.
6. S. E. Fletches, C. T. Mortimer, H. D. Springale, J. Chem. Soc., 1959, 580.
7. F. S. Dainton, K. I. Ivin, Quart. Rev. London Chem. Soc., **12**, 1, 60, 1958.
8. М. Кучера, Й. Пихлер, Высокомолек. соед., **7**, 3, 10, 1965.

STUDY OF KINETICS OF 1,3-DIOXALANE POLYMERIZATION

*G. M. Chil-Gevorgyan, A. K. Bonetskaya, S. M. Skuratov,
N. S. Enikolopyan*

S u m m a r y

Kinetics of 1,3-dioxalone polymerization has been studied by means of double calorimeter with compensation method of measurements. The polymerization rates have been determined as function of catalyst (boron trifluoride etherate) monomer concentration in methylene chloride and temperature. The equilibrium conversion has been studied at 60—160° C.