

УДК 541.64:678.64:53

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАТИОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИДИОКСОЛАНА МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ*И. М. Бельговский, Л. С. Сахоненко, В. В. Иванов,
Н. С. Ениколопян*

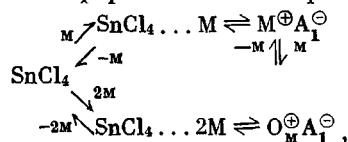
Исследование кинетики деструкции полимерных цепей является важным с двух точек зрения. Во-первых, деструкция полимеров происходит непосредственно в ходе получения полимерных продуктов и накладывает существенный отпечаток на средний молекулярный вес, молекулярно-весовое распределение и на характер концевых групп макромолекул. Как известно, эти свойства определяются термостойкостью, химическую стабильность и механическую прочность, что существенно влияет на поведение полимерного продукта при его переработке и использовании в изделиях. Во-вторых, изучение процесса деструкции может дать цепную информацию о механизме действия каталитической системы и тех изменениях, которым она подвергается в полимерной системе. Такие изменения особенно характерны для процессов, протекающих в полимерных системах по катионному механизму. Об этом свидетельствует повышенная чувствительность подобных систем к различным примесям, часто наблюдалась потеря активности катализатора по ходу процесса, сильная зависимость активности катализатора от химической природы среды и методики проведения эксперимента.

Согласно современным представлениям, процессы катионной деструкции кислородсодержащих гетероцептных полимеров (типа полиоксиметилена, полидиоксолана и т. д.) происходят с участием карбониевых и оксониевых ионных пар. При этом разрывающий агент может быть либо низкомолекулярным, либо представлять собой активный центр, связанный с полимерной молекулой.

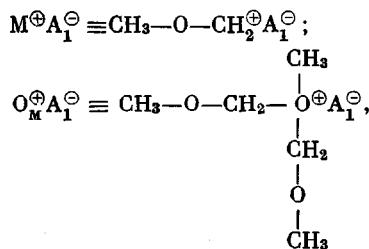
В настоящей работе были изучены процессы, происходящие в растворе полидиоксолана (ПД) в метилале с добавками четыреххлористого олова. Так как метилаль можно рассматривать как низкомолекулярный аналог цепи полиацетала, процессы, происходящие в данной системе, моделируют передачу цепи с разрывом в полимерных системах ацетального типа.

Схематически процесс может быть изображен следующим образом:

I. Образование активной формы катализатора

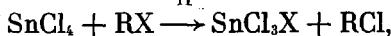


где



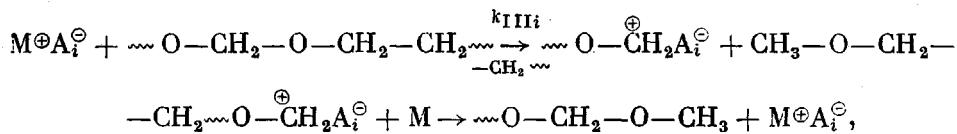
A_1^{\ominus} — противоион, имеющий строение $\text{Sn}^{\ominus} \text{Cl}_4-\text{O}-\text{CH}_3$.

II. Изменение формы катализатора



где RX — вода, метанол или другие электронодонорные вещества, способные реагировать со $SnCl_4$; $SnCl_3X$ приводит к образованию противоионов $A_2^\ominus \equiv SnCl_3X-O-CH_3$.

III. Разрыв полимерной цепи



где реакции III могут протекать с промежуточным образованием оксииевых ионных пар, однако это не влияет на брутто-скорость деструкции.

Из схемы I следует, что текущая концентрация $M^\oplus A_1^\ominus = \alpha SnCl_4$; $M^\oplus A_2^\ominus = \beta SnCl_3X$; α и β — коэффициенты, зависящие от констант равновесия схемы I и концентрации метилаля. При этом $SnCl_4 + SnCl_3X \approx (SnCl_4)_0$.

Кинетические уравнения, соответствующие схеме I—III, имеют вид

$$\frac{d[M^\oplus A_1^\ominus]}{dt} = -k_{II}[M^\oplus A_1^\ominus][RX] \quad (1)$$

$$\frac{d[M^\oplus A_2^\ominus]}{dt} = k_{II} \frac{\beta}{\alpha} [M^\oplus A_1^\ominus][RX] \quad (2)$$

$$\frac{d[RX]}{dt} = -k_{III} [M^\oplus A_1^\ominus][RX] \quad (3)$$

$$\frac{dn}{dt} = k_{III_1} [M^\oplus A_1^\ominus] \cdot \Pi + k_{III_2} [M^\oplus A_2^\ominus] \cdot \Pi, \quad (4)$$

где n — число разрывов полимерных цепей, моль/л, Π — концентрация мономерных звеньев полимера, моль/л, k_{III} — константы скорости разрыва в расчете на одно звено.

В принципе соотношения между константами скоростей k_{II} и k_{III} могут быть любыми. В зависимости от соотношения скоростей деструкции полимера под действием первой формы катализатора ($M^\oplus A_1^\ominus$), второй формы катализатора ($M^\oplus A_2^\ominus$) и скоростью перехода первой формы во вторую брутто-кинетика деструкции либо имеет характер плавной кривой, либо четко разделяется во времени на два отдельных участка, существенно отличающихся по скорости. Последний случай осуществляется при единственном соотношении между скоростями деструкции под действием $M^\oplus A_1^\ominus$ и $M^\oplus A_2^\ominus$ и скоростью перехода $M^\oplus A_1^\ominus$ в $M^\oplus A_2^\ominus$. Это соотношение соответствует случаю $k_{II} \gg k_{III}$, $k_{III_1} \gg k_{III_2}$. Как показал эксперимент, именно этот случай осуществляется при деструкции полидиоксалана в метилале под действием четыреххлористого олова. В этом случае среднечисленный коэффициент полимеризации (\bar{P}_n) в начале процесса быстро падает в результате разрывов под действием $M^\oplus A_1^\ominus$, пока практически весь $M^\oplus A_1^\ominus$ не перейдет в $M^\oplus A_2^\ominus$. Затем \bar{P}_n медленно уменьшается в результате разрывов под действием менее активной формы катализатора $M^\oplus A_2^\ominus$.

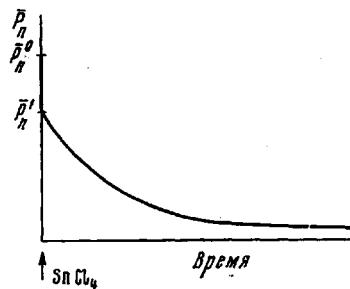


Рис. 1. Кинетика уменьшения коэффициента полимеризации продукта при деструкции под действием катализатора, переходящего из активной формы в менее активную

Типичная кинетика падения \bar{P}_n , приведенная на рис. 1, математически описывается выражениями, вытекающими из уравнений (1)–(4)

$$\Delta \bar{P}_n = \bar{P}_n^0 - \bar{P}_n^t = \frac{\Pi}{N_0} - \frac{\Pi}{N_0 + n_1} \quad (5)$$

$$n_1 = \frac{ak_{III}}{k_{II}} \cdot \Pi \cdot \ln \frac{1}{1 - \frac{(SnCl_4)_0}{(RX)_0}}, \quad (6)$$

где N_0 — исходная концентрация полимерных молекул, моль/л, n_1 — полное исходное число разрывов под действием $M^\Phi A_1^\Theta$. Изменение \bar{P}_n со временем по плавной кривой происходит по закону

$$\bar{P}_n(t) = \frac{\Pi}{N_0 + n_1 + n(t)}, \quad (7)$$

где

$$n(t) = \beta k_{III} \cdot (SnCl_4)_0 \cdot \Pi \cdot t \quad (8)$$

Выражения (5)–(8) справедливы, когда уменьшение \bar{P}_n за счет деполимеризации мало по сравнению с уменьшением \bar{P}_n из-за деструкции.

Экспериментально за изменением среднечисленного коэффициента полимеризации удобно следить по интенсивности релеевского рассеяния раствора R .

При соблюдении известных условий эксперимента величина R прямо пропорциональна \bar{P}_n

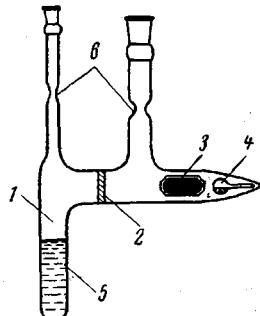


Рис. 2. Измерительная ячейка:

1 — реакционный объем, 2 — стеклянный фильтр, 3 — бокс, 4 — ампула с катализатором, 5 — раствор полимера, 6 — места отпайки

и кювету откачивали до глубокого вакуума. Таким образом происходило освобождение полимера от пыли, влаги и кислорода.

Метилаль перегоняли дважды над металлическим натрием при 42°. Чистоту растворителя проверяли хроматографически. Чистый метилаль дегазировали вакуумированием до остаточного давления 10^{-3} мм над жидким азотом и перегоняли из сосуда с температурой 20° в измерительную кювету с температурой –10°. Кювету отпаивали, термостатировали при 20° и ставили на установку светорассеяния. После того как прибор прописывал некоторое время рассеяние исходного раствора, часть метилала смораживали в отросток кюветы с ампулой катализатора. Ампулу разбивали, катализатор растворяли в метилале и затем сливали в раствор исходного полимера. Этот момент являлся началом реакции, кинетическую кривую светорассеяния которого записывали далее в течение нескольких часов. Перед каждым опытом проверяли вязкость ПД в бензоле. Так как исходный молекулярный вес образца невысок, запись кинетических кривых $R(t)$ проводили под углом рассеяния 90° на зеленом свете с длиной волны $\lambda = 5460$ Å. Интерференционные эффекты не учитывали. При больших концентрациях катализатора (порядка 10^{-1} моль/л·сек) в системе наблюдается накопление нерастворимых частиц, связанное, по-видимому, с образованием нерастворимых продуктов превращения четыреххлористого олова (рис. 3, в).

Методика эксперимента и результаты

Кинетические измерения проводили на фотометрической установке, описанной в работе [1].

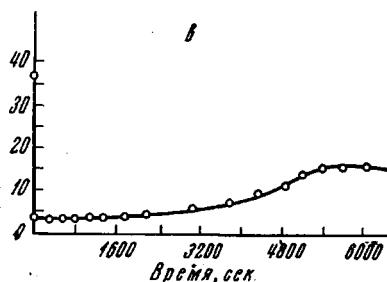
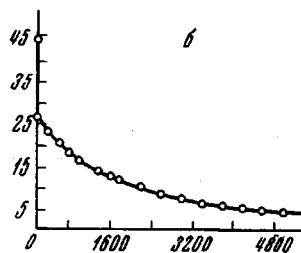
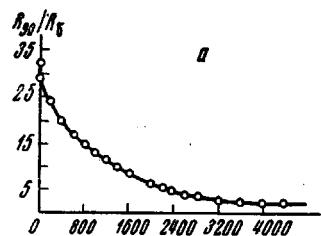
В обеспыленную кювету (рис. 2) через стеклянный фильтр 2 пропадывали раствор полидиоксалана (ПД) в бензоле с известной концентрацией полимера. Кювету присоединяли к вакуумной установке. Ампулу с $SnCl_4$ помещали в отросток кюветы с бойком. Бензол сливали и

кувету откачивали до глубокого вакуума. Таким образом происходило освобождение полимера от пыли, влаги и кислорода.

Метилаль перегоняли дважды над металлическим натрием при 42°. Чистоту растворителя проверяли хроматографически. Чистый метилаль дегазировали вакуумированием до остаточного давления 10^{-3} мм над жидким азотом и перегоняли из сосуда с температурой 20° в измерительную кювету с температурой –10°. Кювету отпаивали, термостатировали при 20° и ставили на установку светорассеяния. После того как прибор прописывал некоторое время рассеяние исходного раствора, часть метилала смораживали в отросток кюветы с ампулой катализатора. Ампулу разбивали, катализатор растворяли в метилале и затем сливали в раствор исходного полимера. Этот момент являлся началом реакции, кинетическую кривую светорассеяния которого записывали далее в течение нескольких часов. Перед каждым опытом проверяли вязкость ПД в бензоле. Так как исходный молекулярный вес образца невысок, запись кинетических кривых $R(t)$ проводили под углом рассеяния 90° на зеленом свете с длиной волны $\lambda = 5460$ Å. Интерференционные эффекты не учитывали. При больших концентрациях катализатора (порядка 10^{-1} моль/л·сек) в системе наблюдается накопление нерастворимых частиц, связанное, по-видимому, с образованием нерастворимых продуктов превращения четыреххлористого олова (рис. 3, в).

Рис. 3. Кинетика падения светорассеяния при катализитической деструкции ПД под действием SnCl_4 в метилале; R_{90} — рассеяние под углом 90° ; R_6 — рассеяние бензола

$\Pi = 4,06 \cdot 10^{-2}$ (а); $8,15 \cdot 10^{-2}$ (б); $4,29 \cdot 10^{-2}$ моль/л (в);
 $c_{\text{кат}} = 2,29 \cdot 10^{-2}$ (а); $3,9 \cdot 10^{-2}$ (б); $1,05 \cdot 10^{-1}$ моль/л (в)



Типичные экспериментальные кривые падения интенсивности светорассеяния при деструкции полидиоксалана под действием четыреххлористого олова приведены на рис. 3. Как видно, кинетика процесса отвечает рассмотренному случаю $k_{II} \gg k_{III}$ и $k_{III} \gg k_{IPI}$, т. е. разделяется во времени на два процесса, сильно отличающихся по скоростям падения светорассеяния. С увеличением исходной концентрации катализатора падение R на первом участке кинетической кривой светорассеяния (скакок) растет; при больших концентрациях катализатора полидиоксолан в растворе разлагается на низкомолекулярные продукты за время порядка 1 сек. (рис. 3, в). В принципе падение интенсивности релеевского рассеяния раствора может происходить в результате деполимеризации, поскольку концентрация мономерных звеньев в системе ниже предельной. На рис. 4 приведена кинетика накопления диоксолана в условиях эксперимента, измеренная хроматографически. Из рисунка видно, что за время эксперимента (7—10 мин.) концентрацию полимера в растворе можно считать практически постоянной. Следовательно, экспериментально наблюдаемое падение R связано с деструкцией, а не с деполимеризацией.

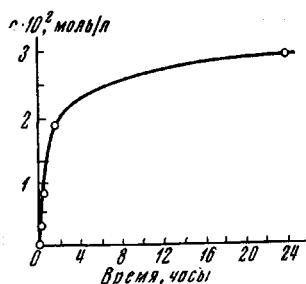


Рис. 4. Кинетика накопления мономера в реакционной системе по данным хроматографии. $\Pi = 3,07 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $c_{\text{кат}} = 7,93 \cdot 10^{-2}$ моль/л

ре можно считать практически постоянной. Следовательно, экспериментально наблюдаемое падение R связано с деструкцией, а не с деполимеризацией.

По падению R можно рассчитать число разрывов полимерных молекул $n = n_1 + n(t)$; $n(t) = \Pi / P_n^0 \cdot (R_0 - R_t) / R_1$

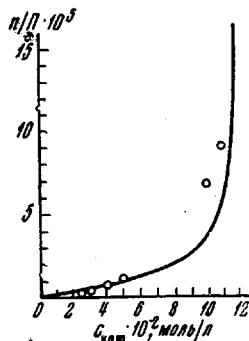


Рис. 5. Зависимость числа разрывов полимерной цепи от исходной концентрации катализатора на первом участке кинетической кривой

На рис. 5 приведены экспериментальная и теоретическая зависимости числа разрывов на первом участке кинетической кривой (n_1) от исходной концентрации катализатора. Точки соответствуют экспериментальным данным, кривая отвечает уравнению (6). Искусственное повышение в системе концентрации веществ, способных переводить катализатор в ме-

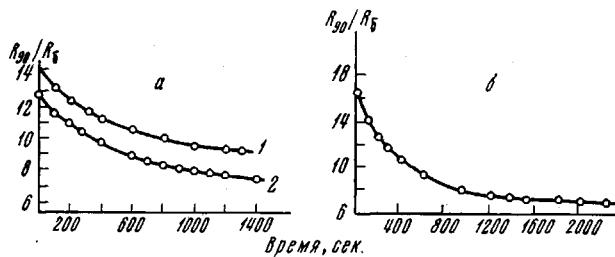


Рис. 6. Кинетика падения интенсивности светорассеяния при деструкции ПД под действием четыреххлористого олова с добавками воды и метанола:

а : 1 — $\Pi = 2,7 \cdot 10^{-4}$, $c_{\text{кат}} = 9,5 \cdot 10^{-2}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 7,34 \cdot 10^{-1}$ моль/л;
2 — $\Pi = 2,7 \cdot 10^{-2}$, $c_{\text{кат}} = 7,45 \cdot 10^{-2}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 3,15 \cdot 10^{-1}$ моль/л;
б : $\Pi = 2,7 \cdot 10^{-2}$, $c_{\text{кат}} = 9,86 \cdot 10^{-2}$, $c_{\text{CH}_3\text{OH}} = 4,77 \cdot 10^{-1}$ моль/л

нее активную форму, должно приводить к уменьшению n_1 . На рис. 6 представлены кинетические кривые падения светорассеяния, полученные при введении в систему добавок воды и метанола. Как видно, в присутствии этих добавок первый процесс снимается, что соответствует быстрому превращению $M^\oplus A_1^\ominus$ в $M^\oplus A_2^\ominus$. На рис. 7 приведены экспериментальные

зависимости числа разрывов $n(t)$ на втором участке кинетической кривой деструкции.

Из приведенных на рис. 5—7 экспериментальных данных можно рассчитать кинетические параметры $\alpha k_{III}/k_{II}$ (уравнение (6)) и βk_{III_2} (уравнение (8)) и отношение $(SnCl_4)_0/(RX)_0$.

Полученные значения приведены в таблице. Физический смысл приведенных в таблице кинетических параметров состоит в следующем.

Величина βk_{III_2} представляет собой эффективную константу передачи цепи с разрывом в расчете на весь катализатор для $M^\oplus A_2^\ominus$ (β — доля активной ионной формы). Поскольку химическое строение атакующего активного центра M^\oplus близко к строению активного центра в полимерных системах ацетального типа, величина βk_{III_2} в первом приближении равна эффективной константе скорости передачи цепи с разрывом в полиацеталах с данной формой активного центра. Величина αk_{III_1} является эффективной константой передачи цепи с разрывом в расчете на весь катализатор для $M^\oplus A_1^\ominus$. Параметр $\alpha k_{III_1}/k_{II}$ характеризует конкуренцию между разрывами полимера под действием $M^\oplus A_1^\ominus$ и переходом $M^\oplus A_1^\ominus$ в $M^\oplus A_2^\ominus$.

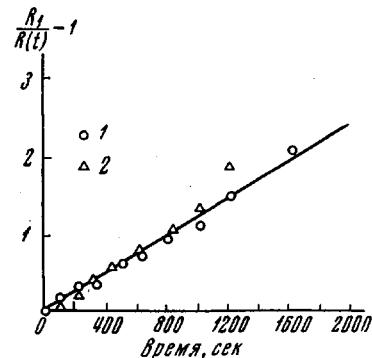


Рис. 7. Экспериментальная зависимость числа разрывов полимерной цепи от времени на втором участке кинетической кривой (согласно уравнению (10)):
1 — $\Pi = 4,06 \cdot 10^{-2}$, $c_{\text{кат}} = 2,29 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
2 — $\Pi = 6,15 \cdot 10^{-2}$, $c_{\text{кат}} = 3,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л

тивной константе скорости передачи цепи с разрывом в расчете на весь катализатор для $M^\oplus A_1^\ominus$. Параметр $\alpha k_{III_1}/k_{II}$ характеризует конкуренцию между разрывами полимера под действием $M^\oplus A_1^\ominus$ и переходом $M^\oplus A_1^\ominus$ в $M^\oplus A_2^\ominus$.

Обсуждение результатов

Из приведенных данных видно, что деструкция полидиоксолана происходит под действием по крайней мере двух сильно отличающихся по активности форм катализатора. Как показывают опыты, активность катализатора может понижаться под действием таких добавок, как вода и метanol. Однако активность катализатора, образующегося в результате взаимодействия с водой и метанолом, на порядок ниже активности формы катализатора, которая образуется в растворе ПД в метаноле. Это сви-

Кинетические параметры деструкции ПД

| Система | Концентрация исходных веществ, моль/л | | | $\beta_{\text{КПД}}$, л/моль·сек |
|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| | катализатор | полимер (моль/л на звено) | добавка | |
| Без добавок | $2,3 \cdot 10^{-2}$ | $4,1 \cdot 10^{-2}$ | — | $0,93 \cdot 10^{-4}$ |
| | $3,9 \cdot 10^{-2}$ | $6,1 \cdot 10^{-2}$ | — | $0,86 \cdot 10^{-4}$ |
| С добавкой воды | $7,5 \cdot 10^{-2}$ | $2,7 \cdot 10^{-2}$ | $3,15 \cdot 10^{-1}$ | $0,5 \cdot 10^{-5}$ |
| | $9,5 \cdot 10^{-2}$ | $2,7 \cdot 10^{-2}$ | $7,34 \cdot 10^{-1}$ | $0,37 \cdot 10^{-5}$ |
| С добавкой метанола | $9,8 \cdot 10^{-2}$ | $2,7 \cdot 10^{-2}$ | $4,8 \cdot 10^{-1}$ | $0,84 \cdot 10^{-5}$ |

детельствует о том, что кроме воды и метанола в системе без добавок присутствуют другие агенты, способные взаимодействовать с исходными катализаторами, снижая его активность. Такими веществами могут быть, например, муравьина кислота и другие кислородсодержащие примеси. Кроме того, возможно понижение активности катализатора за счет связывания его полимерными цепями. Принципиально возможность такого захвата катализатора следует из факта осаждения некоторых гетероцепенных полимеров из растворов (например полиоксиэтилена из раствора в нитрометане) под действием четыреххлористого олова. Химические реакции четыреххлористого олова с электронодонорными веществами могут приводить к замещению различного числа атомов хлора, т. е. к образованию активных частиц $M^{\oplus}SnCl_nX_{4-n}^{\ominus}-O-CH_3$, где $n = 1, 2, 3, 4$. Таким образом, в реальной системе, по всей видимости, присутствует набор активных частиц с различной реакционной способностью.

Выводы

1. Метод светорассеяния применен для непрерывного наблюдения за изменением коэффициента полимеризации при деструкции полимеров в растворе.
2. Изучена кинетика деструкции полидиоксолана в метилале под действием четыреххлористого олова, протекающая по механизму передачи цепи с разрывом. Показано, что деструкция происходит под действием по крайней мере двух форм катализатора.
3. Теоретически рассмотрена кинетика деструкции полимера под действием катализатора, переходящего из одной формы в другую.
4. Получены численные значения кинетических параметров, характеризующих скорости передачи цепи с разрывом и скорости превращений катализатора.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
28 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.

A LIGHT SCATTERING INVESTIGATION OF THE KINETICS
OF CATIONIC POLYDIOXOSOLANE DEGRADATION

*I. M. Bel'govsky, L. S. Sakhonenko, V. V. Ivanov,
N. S. Enikolopyan*

S u m m a r y

Cationic catalysts such as Lewis acids undergo chemically transformation during polymerization and degradation though the action of ever present electron donor compounds. This brings about changes in catalyst activity. This kinetics of such a chemical transformation were studied during the degradation of polydioxosolane in a methylal solution in the presence of tin tetrachloride. It was shown that catalyst form changes leads to two stage kinetics whose form is connected with the activity of the initial and resulting catalyst. By light scattering, a decrease in the degree of polymerization of polydioxosolane (PDO) after the addition of tin tetrachloride to the solution was found to take place. The influence of adding water and methanol on the catalyst reactivity was studied. By studying the kinetics of the decrease of PDO molecular weight it is possible to calculate the PDO degradation rate constants in methylal by different catalyst forms.