

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1972

УДК 541.64 : 542.952/.954

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ  
В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СРЕДАХ

*O. B. Саламатина, Э. В. Прут, Н. А. Рафаевич,  
Н. С. Ениколопян*

При изучении катионной полимеризации триоксана (ТО) и диоксалана (ДО) в неполярных растворителях (бензине и циклогексане) с добавками сильнополярных циклических карбонатов (этилен- и пропиленкарбонатов,  $\varepsilon \sim 80$ ) наблюдалось аномальное увеличение скорости полимеризации, которое не удавалось объяснить специфическим или электростатическим взаимодействием сильнополярного компонента с активным центром полимеризации [1]. Было предположено, что увеличение скорости реакции связано с расслаиванием и образованием двухфазной системы, в одной из фаз которой концентрация мономера и катализатора значительно больше, чем в другой.

Для подтверждения этого предположения нами были проведены расчеты, которые показали, что при проведении реакции в тетерогенной смеси двух растворителей могут быть реализованы такие условия, когда общая скорость реакции в системе оказывается гораздо большей, чем в каждом из растворителей при прочих равных условиях (температуре, средней исходной концентрации компонентов).

Ниже приводятся результаты количественного описания подобных процессов.

Примем, что система состоит из двух несмешивающихся растворителей объемом  $V_1$  и  $V_2$  соответственно, так что  $V_1 + V_2 = V_0 = \text{const}$ , и третьего реакционного компонента С, который распределяется между фазами в соответствии с равенством термодинамических потенциалов ( $\mu_1^c = \mu_2^c$ ). Пусть протекает реакция



где X — продукт реакции.

Примем, что в каждый момент времени в процессе реакции устанавливается равновесное распределение. Система дифференциальных уравнений, описывающая кинетическую схему данной реакции, запишется в следующем виде:

$$\begin{cases} \frac{1}{V_1} \frac{dX_1}{dt} = k_1 c_1^n \\ \frac{1}{V_2} \frac{dX_2}{dt} = k_2 c_2^n, \end{cases} \quad (2)$$

где  $X_1$  и  $X_2$  — количество образовавшегося продукта в фазах 1 и 2,  $c_1$  и  $c_2$  — концентрация реагента С в фазах 1 и 2 (отнесенная к объемам  $V_1$  и  $V_2$ ),  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости реакций в фазах 1 и 2. Продукты реакции могут распределяться между двумя фазами в соответствии с  $\mu_1^x = \mu_2^x$ . Общее количество продукта, образовавшегося в процессе ре-

акции (1)

$$\frac{d(X_1 + X_2)}{dt} = k_1 c_1^n V_1 + k_2 c_2^n V_2 \quad (3)$$

Учитывая, что общий объем реакционной системы и общее количество вещества остаются постоянными в ходе реакции, уравнение (3) для скорости реакции в двухфазной системе можно привести к следующему виду:

$$w = \frac{d\eta}{dt} = k_2 c_0^{n-1} (1 - \eta)^n \frac{1 + [(k_1/k_2) \alpha^n - 1] \chi}{[1 + (\alpha - 1) \chi]^n}, \quad (4)$$

где  $c_0$  — концентрация вещества во всем объеме в начале процесса,  $\eta$  — глубина превращения,  $\alpha = c_1/c_2$  — константа распределения мономера,  $\chi = \frac{V_1}{V_0}$  — относительный объем первого слоя.

Для начальной скорости реакции (при  $t \rightarrow 0$ ) получим

$$w_0 = \frac{d\eta}{dt} \Big|_{\eta \rightarrow 0} = k_2 c_0^{n-1} \frac{1 + [(k_1/k_2) \alpha_0^n - 1] \chi_0}{[1 + (\alpha_0 - 1) \chi_0]^n} \quad (5)$$

Это выражение можно записать как  $w_0 = k_2 c_0^{n-1} f_0(k_1/k_2, n, \alpha_0, \chi_0)$ , где  $f_0(k_1/k_2, n, \alpha_0, \chi_0)$  характеризует зависимость начальной скорости реакции от соотношения констант скоростей реакции в слоях ( $k_1/k_2$ ), порядка реакции  $n$ , соотношения объемов слоев  $\chi$  и коэффициента распределения реагирующего вещества  $\alpha$ .

В случае реакции первого порядка ( $n = 1$ )

$$f_0(\alpha_0, \chi_0, k_1/k_2) = \frac{1 + [(k_1/k_2) \alpha_0 - 1] \chi_0}{1 + (\alpha_0 - 1) \chi_0} \quad (6a)$$

Исследуя зависимость  $f_0$  от  $\chi_0$  для различных значений  $k_1/k_2$  и  $\alpha_0$ , можно видеть, что если константы скорости реакций в фазах 1 и 2 равны ( $k_1 = k_2$ ), то начальная скорость реакции не зависит от объемов фаз при любых константах распределения (рис. 1). При условии  $k_1 \neq k_2$  начальная скорость реакции монотонно изменяется в зависимости от соотношения объемов. Ни при каких соотношениях объемов слоев суммарная скорость реакции не может оказаться больше скорости реакции в любом из растворителей. Однако следует подчеркнуть, что при определенных условиях, например при  $\alpha = 10$  и  $k_1/k_2 = 2$  (рис. 1), уже небольшое количество фазы 1 приводит к значительному повышению суммарной скорости реакции первого порядка.

Для реакции второго порядка ( $n = 2$ )

$$f_0(\alpha_0, \chi_0, k_1/k_2) = \frac{1 + [(k_1/k_2) \alpha_0^2 - 1] \chi_0}{[1 + (\alpha_0 - 1) \chi_0]^2} \quad (6b)$$

В этом случае функция  $f_0$  имеет максимум (при  $\alpha > 1$ ). Изучение зависимости  $f_0$  от относительного объема первого слоя для различных значений  $\alpha$  (рис. 2, а) при  $k_1 = k_2$  и различных отношений  $k_1/k_2$  (рис. 2, б)

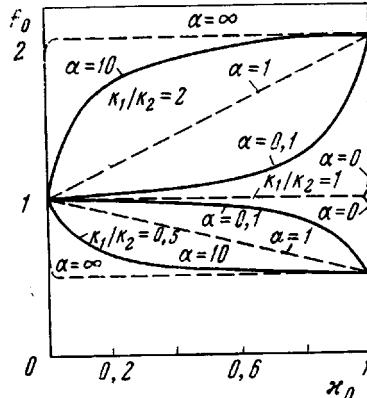


Рис. 1. Зависимость  $f_0$  (формула 6а) от  $\chi_0$  при различных значениях  $k_1/k_2$  и  $\alpha_0$

при постоянном  $\alpha = 10$  показало, что скорость реакции может достигать больших значений: так, даже при  $k_1 = k_2$ , если константа распределения  $\alpha \sim 10^3$ , скорость реакции при  $\kappa \sim 10^{-3}$  в 250 раз выше скорости того же процесса в гомогенной среде. Из приведенных графиков следует, что в случае реакции второго порядка при  $\alpha > 1$  наблюдается экстремальная зависимость общей скорости реакции от относительного объема первого слоя, причем существует некоторая оптимальная величина  $\kappa$ , при которой общая скорость реакции максимальна. Эта максимальная

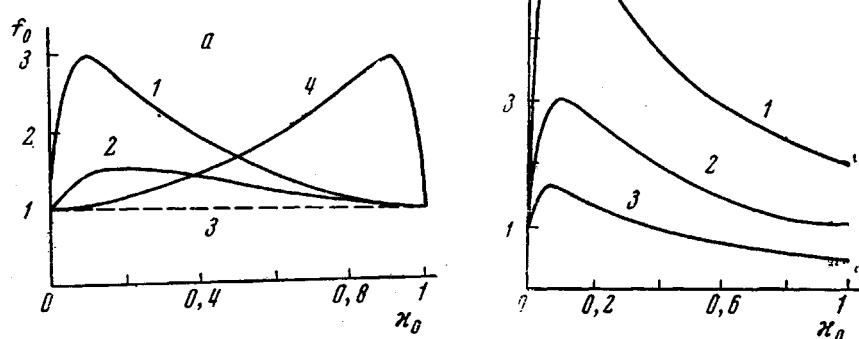


Рис. 2. Зависимость  $f_0$  (формула (6б)) от величины относительного объема первого слоя  $x_0$  для различных значений коэффициента распределения  $\alpha_0$  при  $k_1 = k_2$  (а) и для различных отношений  $k_1/k_2$  (б) при  $\alpha = 10$ :  
а:  $\alpha = 10$  (1), 4 (2), 1 (3) и 0,1 (4); б:  $k_1/k_2 = 2$  (1), 1 (2) и 0,5 (3)

величина, как видно из обоих рисунков, оказывается больше, чем скорость реакции в каждом из слоев при одной и той же начальной концентрации реагирующего вещества. Такая зависимость объясняется следующим образом. Величина скорости, т. е. количество продукта, образующегося в единицу времени, в двухфазной системе зависит от двух факторов: концентрации реагирующего вещества в слое, обогащенном мономером, и количества этого слоя. С увеличением относительного объема концентрация вещества падает, однако растет количество этого слоя. Левая ветвь кривой растет из-за того, что рост количества продукта с увеличением количества фазы перекрывает уменьшение количества продукта в результате падения концентрации реагирующего вещества в слое.

Мы изучали полимеризацию ТО в смеси бензина с различным количеством пропиленкарбоната (ПК) (катализатор —  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  $c_{\text{кат}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; сто = 5 моль/л) (рис. 3). Было показано, что в присутствии ПК скорость реакции увеличивается, причем при определенном составе реагирующей смеси оказывается большей, чем в чистом ПК. Зависимость начальной скорости реакции от относительного объема слоя ПК (объемы слоев рассчитывали на основании диаграммы состояния системы ПК — ТО — бензин, приведенной на рис. 4) имеет экстремальный характер, что соответствует выполненным выше расчетам (рис. 5). Из кривых рис. 2, а следует также, что в случае  $\alpha = 1$  суммарная скорость реакции при расслаивании не увеличивается. Подтверждением этому служит рис. 6, отражающий кинетику полимеризации ДО в нитробензоле (НБ) и в смеси НБ и бензина. Коэффициент распределения ДО между слоями в этом случае близок к единице, поэтому расслаивание не приводит к увеличению скорости реакции.

Общая скорость реакции зависит также от коэффициента распределения реагирующего вещества  $\alpha = c_1/c_2$  (рис. 7); так, при  $c_1 < c_2$  она вначале падает до  $\alpha_{\text{мин}}$ , а затем начинает возрастать. Эту зависимость можно понять, если принять во внимание, что  $w = k_1c_1^2V_1 + k_2c_2^2V_2$  и что  $c_1$  и  $c_2$ , а следовательно, и  $\alpha = c_1/c_2$  не являются независимыми величинами, а свя-

заны соотношением  $c_1V_1 + c_2V_2 = c_0V_0$ . Поэтому возрастание коэффициента распределения  $a = c_1/c_2$  означает, что  $c_1$  растет, а  $c_2$  одновременно уменьшается. В этом случае первый член в уравнении (3) увеличивается,

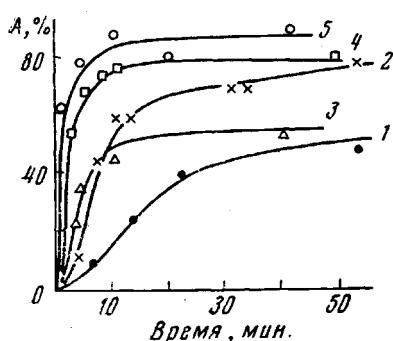


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость количества образующегося полимера ( $A$ ) во времени при полимеризации ТО в среде различного состава (катализатор в  $\text{F}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ );  $c_{\text{кат}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $70^\circ\text{C}$ :

- 1 — бензин;
- 2 — пропиленкарбонат;
- 3 — бензин + 2 вес.% ПК (по отношению к ТО);
- 4 — бензин + 100 вес.% ПК (по отношению к ТО);
- 5 — бензин + 15 вес.% ПК (по отношению к ТО)

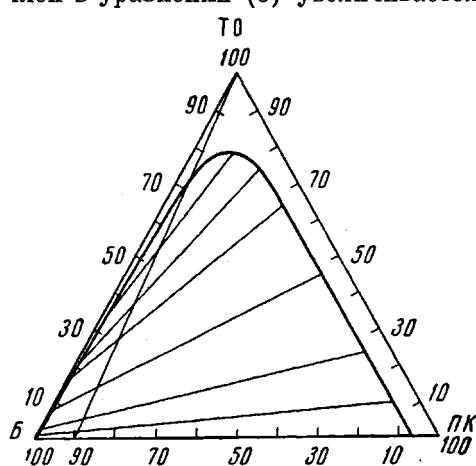


Рис. 4

Рис. 4. Диаграмма состояния системы ТО — бензин (Б) — ПК

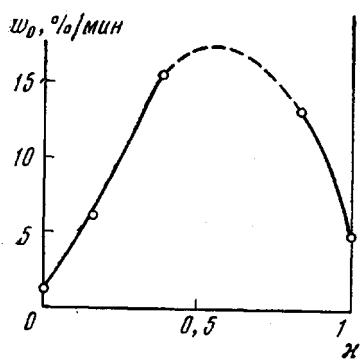


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации ТО от относительного объема слоя ПК

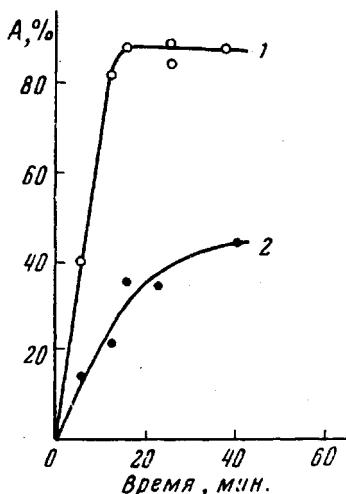


Рис. 6

Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации ТО в нитробензоле (1) и в смеси нитробензола и бензина (2);  $A$  — количество образующегося продукта,  $c_{\text{то}} = 2,3$  моль/л,  $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] = 10^{-2}$  моль/л

а второй уменьшается. При  $c_1 < c_2$  уменьшение второго члена перекрывает рост первого. При  $k_1c_1^2 = k_2c_2^2$  на кривой будет наблюдаться минимум, а затем скорость реакции начнет возрастать из-за роста первого члена.

Аналогичные результаты можно получить при рассмотрении бимолекулярной реакции

$$\begin{array}{c} \text{C} + \text{D} \rightarrow \text{X} \\ \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{V_1} \frac{dX_1}{dt} = k_1 c_1 d_1 \\ \frac{1}{V_2} \frac{dX_2}{dt} = k_2 c_2 d_2 \end{array} \right. \end{array} \quad (7)$$

Учитывая, что

$$V_1 + V_2 = V_0; [X] \cdot V_0 + c_1 V_1 + c_2 V_2 + d_1 V_1 + d_2 V_2 = c_0 V_0 + d_0 V_0;$$

$$c_0 - \frac{c_1 V_1 + c_2 V_2}{V_0} = d_0 - \frac{d_1 V_1 + d_2 V_2}{V_0},$$

получим следующее основное уравнение для скорости реакции в двухфазной системе

$$w = \frac{d[X]}{dt} = k_2 c_0 d_0 \left(1 - \frac{[X]}{2c_0}\right) \left(1 - \frac{[X]}{2D_0}\right) \frac{1 + [(k_1/k_2)\alpha\beta - 1]\kappa}{[1 + (\alpha - 1)\kappa][1 + (\beta - 1)\kappa]}, \quad (8)$$

где  $[X] = (X_1 + X_2)/V_0$  — концентрация продукта, отнесенная ко всему объему;  $\alpha, \beta$  — константы распределения реагирующих веществ С и D.

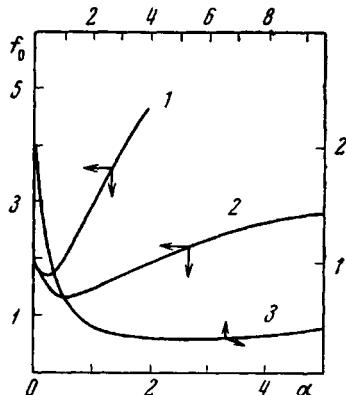


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость  $f_0$  (формула (6б)) от  $\alpha_0$  при  $k_1/k_2 = 5$  (1), 2 (2), 0,2 (3) для  $\kappa_0 = 0,5$

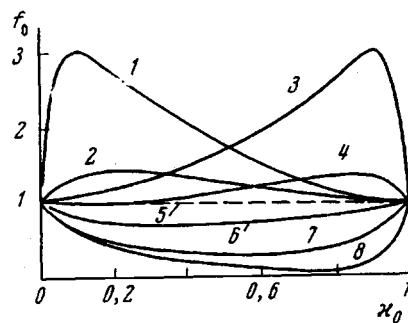


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость  $f_0$  (формула (9)) от  $\kappa_0$  при  $k_1 = k_2$  для различных значений констант распределения реагирующих веществ  $\alpha$  и  $\beta$ :

1 —  $\alpha = \beta = 10$ ; 2 —  $\alpha = 2$ ;  $\beta = 10$ ; 3 —  $\alpha = \beta = 0,1$ ; 4 —  $\alpha = 0,5$ ;  $\beta = 0,1$ ; 5 —  $\alpha = 1$  или  $\beta = 1$ ; 6 —  $\alpha = 0,5$ ;  $\beta = 10$ ; 7 —  $\alpha = 0,1$ ;  $\beta = 10$ ; 8 —  $\alpha = 0,01$ ;  $\beta = 10$

$(c_1/c_2$  и  $d_1/d_2$ ) соответственно;  $c_0$  и  $d_0$  — концентрации реагирующих веществ, отнесенные ко всему объему.

Начальная скорость реакции при этом равна

$$w_0 = k_2 c_0 d_0 \frac{1 + [(k_1/k_2)\alpha_0\beta_0 - 1]\kappa_0}{[1 + (\alpha_0 - 1)\kappa_0][1 + (\beta_0 - 1)\kappa_0]} \quad (9)$$

Зависимость  $f_0 = \frac{1 + [(k_1/k_2)\alpha_0\beta_0 - 1]\kappa_0}{[1 + (\alpha_0 - 1)\kappa_0][1 + (\beta_0 - 1)\kappa_0]}$  от  $\kappa_0$  в этом случае носит довольно сложный характер. Так, при  $k_1 = k_2$  (рис. 8) в случае, когда  $\alpha > 1$  и  $\beta > 1$ , т. е. когда оба реагирующих вещества переходят в один слой, суммарная скорость реакции в двухфазной системе оказывает-

ся больше, чем в каждой из фаз в отдельности. И наоборот, если  $\alpha > 1$ , а  $\beta < 1$  или  $\alpha < 1$ , а  $\beta > 1$ , т. е. когда реагирующие вещества переходят в разные фазы, наблюдается уменьшение суммарной скорости реакции.

### Выводы

1. Рассмотрены кинетические закономерности реакций в расслаивающихся средах.
2. Показано, что суммарная скорость реакции зависит от относительного объема слоя, обогащенного реагирующими веществом, а также от коэффициента распределения этого вещества.
3. В случае реакции первого порядка при  $\alpha \gg 1$  и отношении констант скоростей реакций в слоях  $k_1/k_2 > 1$  суммарная скорость реакции уже при небольшом относительном объеме обогащенного реагирующими веществом слоя становится гораздо больше скорости реакции во втором растворителе при одинаковой начальной концентрации реагирующего вещества, однако ни при каких значениях  $\alpha$  и  $k_1/k_2$  не может быть больше скорости реакции в первом слое.

4. В случае реакции второго порядка при  $\alpha > 1$  наблюдается экстремальная зависимость общей скорости реакции от относительного объема обогащенного мономером слоя, причем максимальная величина скорости оказывается больше, чем скорость реакции в каждом из слоев при одной и той же начальной концентрации реагирующего вещества.

5. Полученные закономерности подтверждаются при изучении катионной полимеризации триоксана и диоксалана в неполярных растворителях с добавками сильнонаполярных циклических карбонатов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18 VI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Вольфсон, Г. В. Ракова, Н. А. Рафаевич, О. П. Рокачевская, О. Б. Саламатина, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 194, 5, 1970.

### KINETIC PECULIARITIES OF REACTIONS IN MEDIA SEPARATING INTO LAYERS

O. B. Salamatina, E. V. Prut, N. A. Rafaevich,  
N. S. Enikolopyan

#### Summary

It is shown that cationic polymerization of trioxane and dioxolane in nonpolar solvents with additions of strongly polar cyclic carbonates involves an anomalous rate increase as compared with the polymerization rate in each of these solvents. To explain this phenomenon a kinetic scheme of the reaction occurring in a two-phase system is examined. It is shown that the overall reaction rate depends on the relative volume of the layer enriched in the reactant and on its distribution coefficient. For a first order reaction, at the distribution coefficient  $\alpha \gg 1$  and the ratio of the reaction rate constants in the layers  $k_1/k_2 > 1$ , already at a small relative volume of the layer enriched in the reactant the overall reaction rate is much higher than the reaction rate in the second solvent at the same initial reactant concentration, but not at any values of  $\alpha$  and  $k_1/k_2$  whatever can it exceed the reaction rate in the first layer. For a second order reaction, at  $\alpha > 1$  the dependence of the overall reaction rate on the relative volume of the layer enriched in monomer is extremal, the maximum rate being larger than the reaction rate in each of the layers at the same initial reactant concentration.