

УДК 541.64 : 542.952

О РОЛИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПРИ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ГЕТЕРОЦИКЛОВ

*Б. А. Розенберг, А. И. Ефремова, Н. С. Ениколопян*

При исследовании гомополимеризации 1,3-диоксолана [1] мы обнаружили, что образующиеся макромолекулы способны реагировать с растущими активными центрами с образованием полимерных комплексов типа оксониевых ионов. Реакционная способность последних значительно отличается от реакционной способности исходных растущих активных центров, что приводит к существенным особенностям в кинетике полимеризации. Следовало ожидать, что аналогичное явление должно наблюдаться и при совместной полимеризации гетероциклов, причем в реакцию с каждым из активных растущих центров в сополимеризационной системе должны вступать как «свои», так и «чужие» макромолекулы или фрагменты макромолекул с образованием соответствующих «полимерных» оксониевых ионов.

Цель данной работы — экспериментальное выяснение роли образующихся макромолекул при катионной сополимеризации простых циклических эфиров и циклических ацеталей, механизм сополимеризации которых на примере системы тетрагидрофуран (ТГФ) — диоксолан (ДО) уже хорошо изучен [2—4]. Наиболее отчетливо влияние макромолекул можно проследить при осуществлении полимеризации одного мономера в присутствии другого уже сформированного гомополимера.

Была изучена кинетика полимеризации ТГФ в присутствии полидиоксолана (ПДО) и полимеризация ДО в присутствии добавок политетратиометиленоксида (ПТМО). Параллельно с целью более детального исследования механизма влияния «чужих» макромолекул была исследована кинетика полимеризации этих мономеров в присутствии низкомолекулярных аналогов полимерных цепей — метилаля и диэтилового эфира. Это дало возможность провести исследование при значительно более широком варьировании начальных условий и выявить эффекты, недоступные для прямого наблюдения при использовании полимерных добавок, поскольку в этом случае возникают технические трудности, связанные с ограниченной растворимостью полимера и с высокой начальной вязкостью реакционных растворов.

В качестве катализатора полимеризации был использован триэтилоксонийгексахлорантимонат (ТЭОГХ).

Экспериментальная часть

Мономеры и добавки, тщательно очищенные в первую очередь от следов воды, использовали хроматографически чистыми.

ТЭОГХ синтезировали по методике, описанной в работе [5]. ТГФ очищали по методике, приведенной в работе [5]. Аналогичным образом были очищены ДО, метилаль и диэтиловый эфир.

ПТМО, используемый в качестве добавки, получали блочной полимеризацией ТГФ с концентрацией катализатора  $c_0 = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Все операции по взвешиванию и дозировке «живого» полимера проводили в атмосфере сухого аргона. Аналогичным образом получали и дозировали «живой» ПДО. Специальными опытами было показано, что использованные количества добавок «живого» полимера не влияют на кинетику полимеризации, поскольку концентрация катализатора в опытах намного превышала концентрацию вводимых с полимером «живых» цепей. Отметим, что попытки использовать переосажденные и высушенные в вакууме по-

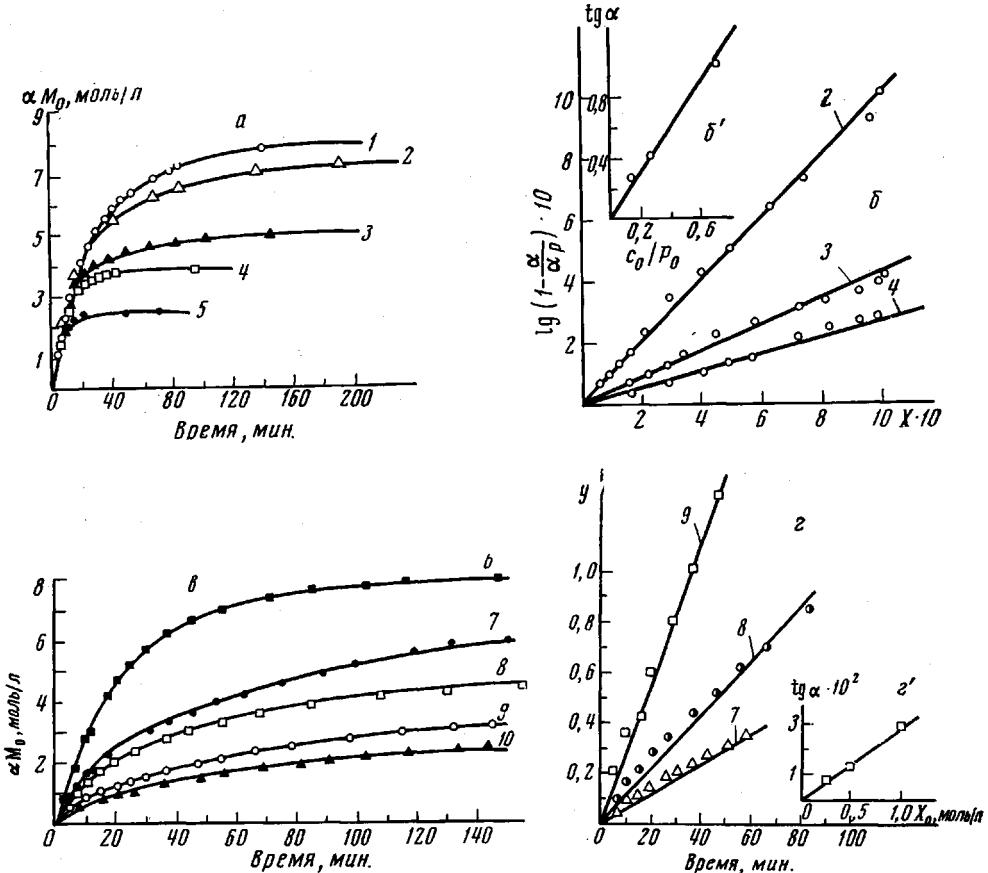


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ТГФ ( $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 40°) в присутствии добавок, моль/л:

а, б — ПДО: 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,025; 4 — 0,05; 5 — 0,2; 6, г — метилалея: 6 — 0; 7 — 0,25; 8 — 0,5; 9 — 1,0; 10 — 1,5; 6 — в координатах уравнения (3), г — уравнения (16), δ', ε' — зависимость  $\text{tg } \alpha$  от  $X_0$

лимеры были неудачными, поскольку не удалось добиться воспроизводимости, а наблюдаемые эффекты ингибирования скорости полимеризации намного превышали аналогичные эффекты для добавок «живых» полимеров, что свидетельствует о наличии в переосажденных полимерах неконтролируемых количеств примесей.

Заполнение реакционных сосудов и контроль кинетики полимеризации описаны в работе [5]. Полимеризацию останавливали добавлением 1%-ного раствора дифениламина в диэтиловом эфире. Реакционную смесь анализировали на хроматографе с ионизационно-пламенным детектором типа ДИП-1. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-4А. Для снятия спектров использовали цельнопаянную терmostатированную цилиндрическую кварцевую кювету, заполнение которой производили на вакуумной установке.

### Результаты и их обсуждение

**Полимеризация ТГФ в присутствии добавок ПДО.** На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации ТГФ в присутствии добавок ПДО. Обращают внимание следующие особенности этих кривых. Во-первых, даже при незначительном количестве добавки ПДО выход ПТМО стремится к некоторому предельному значению, причем, чем выше концентрация добавки, тем ниже предельный выход полимера. Во-вторых, начальная скорость полимеризации практически не изменяется при варьировании концентрации добавок ПДО от 0,01 до 0,2 моль/л. Более того, скорость полимеризации на значительном интервале кинетической кривой в присутствии добавки остается такой же, как и при гомополимеризации.

Наблюдаемые кинетические особенности полимеризации ТГФ в присутствии добавок ПДО становятся понятными, если учесть, что концентрация добавок ПДО ниже равновесной концентрации ДО при данной температуре. Это означает, что должна происходить деполимеризация активных цепей ПДО, образовавшихся в результате передачи растущих цепей ПТМО на молекулу ПДО с последующим ее разрывом. Факт деполимеризации ПДО был установлен экспериментально. Так, для опыта, приведенного на кривой 5 рис. 1, концентрация ДО в реакционной смеси через 1 час составляла 0,15 моль/л (75% от исходной концентрации ПДО).

Таким образом, падение скорости полимеризации ТГФ в присутствии добавок ПДО происходит в результате гибели растущих активных центров при их взаимодействии как с ПДО, так и с образующимся ДО. Отсутствие влияния добавок ПДО на первой стадии полимеризации ТГФ может быть, очевидно, связано с тем обстоятельством, что на этой стадии реакции гибель активных растущих центров происходит главным образом за счет их взаимодействия с ПДО. Нетрудно видеть, что при концентрации растущих цепей  $c_0 = 7 \cdot 10^{-3}$  моль/л и концентрации цепей ПДО  $n = 0,74 - 15 \cdot 10^{-6}$  моль/л расходом растущих цепей, необходимых для практически полной деполимеризации добавок ПДО, можно пренебречь. Действительно, при расходе  $n$  растущих активных центров должно деполимеризоваться  $P/2$  ПДО,  $2n - 3P/4$ ,  $3n - 7P/8$ ,  $4n - 15P/16$ , т. е. при этом происходит практически полная деполимеризация ПДО, где  $P$  — концентрация мономерных звеньев в «мертвых» макромолекулах ПДО. Но поскольку  $4n \ll c_0$ , то сделанное выше предположение о механизме влияния добавок ПДО на первой стадии полимеризации ТГФ должно быть справедливым. При этом следует иметь в виду, что на самом деле полной деполимеризации ПДО на этой стадии процесса полимеризации не происходит, и глубина полимеризации  $\alpha$  определяется начальной концентрацией добавки.

Дополнительную информацию о механизме исследуемой реакции можно получить, изучая изменение в ходе полимеризации оптической плотности полосы поглощения с максимумом  $\lambda = 272$  мкм, которая, как показано в работе [6], характеризует растущие политетрафениленоксидные ионные пары. Добавка ДО и ПДО приводит к падению оптической плотности полосы с максимумом поглощения  $\lambda = 272$  мкм, причем характерно то обстоятельство, что оптическая плотность падает не до нуля, а лишь до некоторого определенного значения. Следовало предположить, что наблюдавшиеся пределы не являются истинными и полимеризация ТГФ должна продолжаться с весьма низкой скоростью вплоть до достижения равновесия. Это предположение было подтверждено экспериментально. Механизм этого процесса будет обсужден в следующем разделе работы.

Таким образом, кинетика полимеризации ТГФ в присутствии добавок ПДО с концентрацией ниже равновесной концентрации ДО вплоть до предельного выхода полимера может быть описана следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} dD/dt &= k_d P_1^* - k_2 R^* D \\ dR^*/dt &= -[k_1(P_0 - D) + k_2 D] R^* \\ da/dt &= k_p R^*(\alpha_p - \alpha) \\ P_0 &= P_1^* + P + D \\ c_0 &= R^* + P^*, \end{aligned} \tag{1}$$

где  $P_1^*$  — концентрация мономерных звеньев в «живых» макромолекулах ПДО,  $D$  — концентрация мономерного диоксолана,  $R^*$  и  $P^*$  — концентрации растущих ПТМО- и «живых» ПДО-цепей,  $\alpha$  и  $\alpha_p$  — текущая и равновесная глубина превращения ТГФ,  $c_0$  и  $P_0$  — начальные концентрации катализатора и добавки ПДО,  $k_1$  — константа скорости расщепления молекул ПДО,  $k_2$  — константа скорости перекрестного роста ДО,  $k_p$  — константа

та скорости роста ПТМО-цепей,  $k_d$  — константа скорости деполимеризации ПДО.

Решение системы уравнений (1) приводит к весьма сложным выражениям, которые невозможно проверить экспериментально. Разумно предположить, что взаимодействие растущего политетраметиленоксидного иона с молекулами ПДО и ДО протекает с близкими скоростями. Тогда уравнение для глубины превращения ТГФ можно записать так

$$\frac{da}{dt} = k_p c_0 (a_p - a) e^{-k_2 P_0 t}, \quad (2)$$

решение которого дает

$$-\ln(1 - a/a_p) = \frac{k_p c_0}{k_2 P_0} (1 - e^{-k_2 P_0 t}) \quad (3)$$

При  $t \rightarrow \infty$  уравнение (3) имеет вид

$$-\ln(1 - a_\infty / a_p) = k_p c_0 / k_2 P_0, \quad (4)$$

где  $a_\infty$  — предельная глубина превращения ТГФ. Экспериментальные данные, обработанные в соответствии с уравнением (4), представлены на рис. 2. Значение  $k_p/k_2$  при  $40^\circ$  равно 3,7, откуда  $k_2 = 3 \cdot 10^{-2}$  л/моль·сек ( $k_p = 0,11$  л/моль·сек).

Зная величину  $k_2$ , можно полностью описать кинетику полимеризации ТГФ в присутствии добавок ПДО. На рис. 1, б приведены кинетические кривые зависимости  $-\lg(1 - a/a_p)$  от  $(1 - e^{-k_2 P_0 t}) = x$  (уравнение (3)). Видно, что кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнением (3), причем в соответствии с этим уравнением тангенсы углов наклона прямых линейно зависят от  $c_0/P_0$  (рис. 1, б') и полученное из графика значение  $k_p/k_2 = 3,5$  хорошо согласуется с аналогичным значением, полученным по предельным величинам выхода ПТМО при различных начальных концентрациях добавки ПДО (рис. 2).

В заключение этой части работы следует отметить, что из-за экспериментальных трудностей нам не удалось изучить полимеризацию ТГФ в присутствии достаточно больших концентраций добавок ПДО, что не дало возможности более детально изучить процесс передачи растущей цепи на молекулу ПДО. С этой целью была изучена полимеризация ТГФ в присутствии низкомолекулярного аналога ПДО — метилаля.

**Полимеризация ТГФ в присутствии добавок метилаля.** Как и в предыдущем случае, полимеризация ТГФ в присутствии добавок метилаля доходит до некоторой предельной конверсии, выше которой полимеризация продолжается с очень низкой скоростью вплоть до равновесия. Величина предельной конверсии мономера уменьшается с увеличением концентрации метилаля (рис. 1, в). Однако если в предыдущем случае не удалось выяснить влияния добавок ПДО на начальную скорость полимеризации ТГФ, то в случае добавок метилаля (0,25—1,5 моль/л) это влияние очевидно (рис. 1, в), что может быть объяснено, с одной стороны, большей основностью метилаля [7], с другой — более высокой концентрацией добавки.

Таким образом, механизм полимеризации ТГФ в присутствии добавок метилаля до предельных конверсий может быть описан в виде схемы

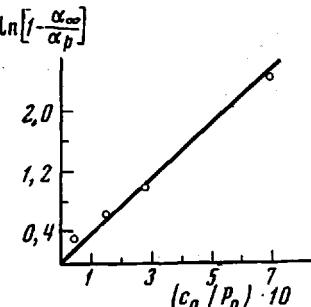
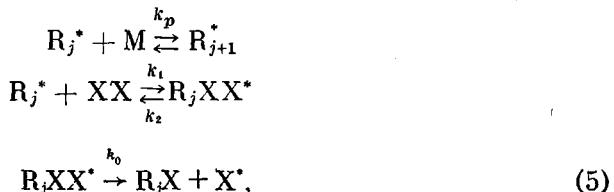
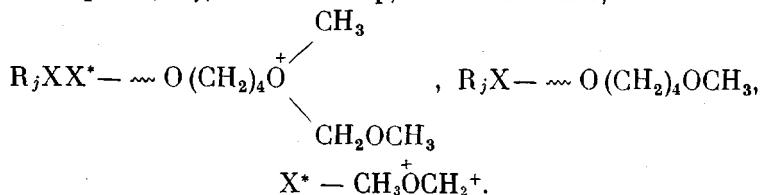


Рис. 2. Зависимость предельной глубины превращения ТГФ от начальной концентрации добавки ПДО в координатах уравнения (4)

где  $R_jX^*$  — растущий политетраметиленоксидный активный центр со степенью полимеризации  $j$ ,  $M$  — мономер,  $XX$  — метилаль,



Эту схему следует дополнить реакциями

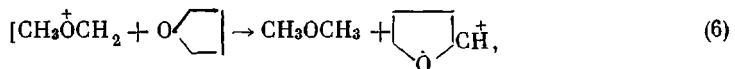


т. е. образующийся в результате акта реинициирования (5') активный центр  $XM_1^*$  при взаимодействии с мономером, как было показано ранее [2], не способен к дальнейшей полимеризации ТГФ (5''), при этом имеют место лишь реакции обмена (5''').

Согласно схеме (5), максимальный расход метилаля в процессе полимеризации не может превышать величину, равную начальной концентрации катализатора. Однако было обнаружено, что молекулярный вес полимера монотонно падает от 7750 до 2700 с увеличением добавки метилаля от 0,25 до 1,5 моль/л и, что самое важное, величины степеней полимеризации в 5—7 раз ниже, чем расчетная степень полимеризации ПТМО  $(\bar{P}_{\text{расч}} = \frac{aM_0}{c_0})$ .

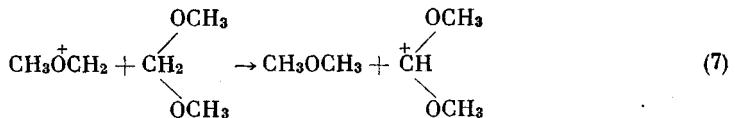
Наблюдаемое падение молекулярных весов полимеров, полученных в присутствии добавок метилаля, может быть вызвано либо примесями, содержащимися в метилале, что при описанном способе очистки метилаля следует считать крайне маловероятным, либо сам метилаль может служить в качестве передатчика цепи.

Одним из возможных механизмов реинициирования цепи является отрыв гидрид-иона карбоксониевым ионом от молекулы ТГФ



Возможность протекания указанной реакции была доказана при исследовании модельной реакции специально синтезированного метоксиметилгексахлорантимоната с ТГФ. Заметим, что катион  $\begin{array}{c} \diagup \\ \square \end{array} \overset{+}{C}H$  способен инициировать полимеризацию ТГФ [8].

Не следует исключать также возможность реинициирования по следующему пути:



когда донором гидрид-иона может выступать сама молекула метилаля, что также было подтверждено экспериментально при взаимодействии метоксиметилгексахлорантимоната с метилалем. Ранее [9] нами было показано также, что диаллоксикарбониевый ион может инициировать полимеризацию ТГФ.

Весьма вероятно, что реакции типа (6) и (7) имеют место и при совместной полимеризации ТГФ и ДО, как это предполагается и в работе [4], причем в качестве донора гидрид-иона могут выступать все компоненты

реакционной системы (мономеры и полимеры). Именно эти реакции ответственны за медленную стадию полимеризации ТГФ в присутствии ДО, ПДО или метилаля.

Из этого факта вытекают два важных следствия о характере равновесия в сополимеризационной системе и об образующихся продуктах.

1. Равновесные концентрации мономеров при совместной полимеризации ТГФ и ДО не должны отличаться от таковых при их раздельной полимеризации, что действительно имеет место [2, 4].

2. ТГФ, расходуемый на первой стадии сополимеризации, должен входить в состав блок-сополимера [2], а на поздних стадиях должен образовываться гомополимер ПТМО. Косвенным подтверждением последнего могут служить опыты, приведенные в работе [3], в которых ДО был за-полимеризован до равновесия, и к этой системе был добавлен ТГФ при концентрации выше равновесной. После суточного выдерживания реакционной смеси был выделен ПДО.

ДО должен входить в состав блок-сополимера, а при весьма высоких начальных концентрациях ДО, существенно превышающих концентрацию ТГФ, может образовываться небольшое количество гомополимера [2].

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что кинетика полимеризации ТГФ в присутствии добавок метилаля вплоть до предельных конверсий будет определяться лишь реакциями, показанными на схеме (5).

Из схемы видно, что при условии  $k_0 \ll k_2$

$$\lg(1 - \alpha_x) = (k_1 / k_p) \lg(1 - \alpha / \alpha_p), \quad (8)$$

где  $\alpha_x$  — глубина превращения метилаля. Величину  $\alpha_x$  можно оценить из экспериментальных значений молекулярных весов

$$\alpha_x = (1 / X_0) (aM_0 / \bar{P}_n - c_0) \quad (9)$$

Экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (8) (рис. 3). Величина  $k_1$  при  $40^\circ$  составляет  $1 \cdot 10^{-2}$  л/моль·сек.

Из схемы (5) следует также, что при условии стационарности ( $d \sum R_i XX^* / dt = 0$ ) и с учетом того, что  $X_0 \gg c_0$

$$\sum_1^{\infty} R_i = c_0 \frac{1}{1 + k_1 X_0 / (k_2 + k_0)} e^{-\frac{k_1 k_0 X_0}{k_2 + k_0} t} \quad (10)$$

Тогда выражение для скорости полимеризации можно записать в виде

$$da/dt = k_p \frac{1}{1 + k_1 X_0 / (k_2 + k_0)} c_0 e^{-\frac{k_1 k_0 X_0}{k_2 + k_0} t} (\alpha_p - \alpha) \quad (11)$$

и после интегрирования

$$-\ln(1 - \alpha/\alpha_p) = \frac{k_p c_0}{(1 + k_1 X_0 / (k_2 + k_0)) k_1 k_0 X_0 / (k_2 + k_0)} (1 - e^{-\frac{k_1 k_0 X_0}{k_2 + k_0} t}) \quad (12)$$

При  $t \rightarrow \infty$  уравнение (12) преобразуется в

$$-\ln(1 - \alpha_{\infty}/\alpha_p) = \frac{k_p c_0}{(1 + k_1 X_0 / (k_2 + k_0)) k_1 k_0 X_0 / (k_2 + k_0)} \quad (13)$$

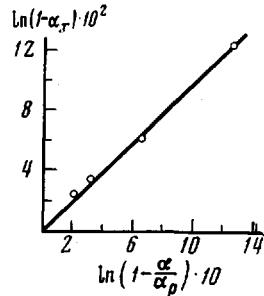


Рис. 3. Зависимость глубины расходования метилаля от глубины полимеризации ТГФ в координатах уравнения (8)

Уравнение (11) при  $t \rightarrow 0$  можно переписать в виде

$$(da/dt)_0 = k_p \frac{1}{1 + k_1 X_0 / (k_2 + k_0)} c_0 a_p \quad (14)$$

После некоторых простых преобразований уравнение (14) можно записать в виде, удобном для экспериментальной проверки

$$\frac{V_0}{W_0} \cdot \frac{a_p' M_0'}{a_p M_0} = 1 + \frac{k_1}{k_2 + k_0} X_0, \quad (15)$$

где  $a_p' M_0'$  и  $a_p M_0$  — выход полимера при равновесии в присутствии и в отсутствие добавки соответственно;  $(da/dt)_0 \equiv W_0$  и  $k_p c_0 a_p \equiv V_0$ .

По уравнению (15) по депрессии начальных скоростей полимеризации ТГФ в присутствии добавки метилала можно вычислить соотношение кон-

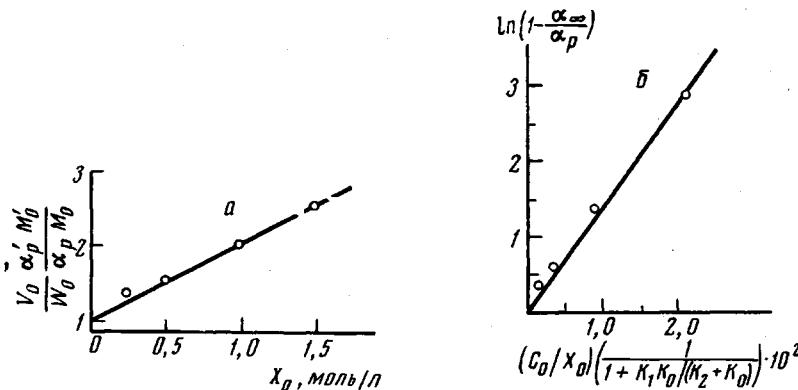


Рис. 4. Влияние добавки метилала на начальную скорость полимеризации ТГФ (уравнение (15)) (а) и на «предельное» превращение ТГФ (уравнение (13)) (б)

stant скоростей  $k_1 / (k_2 + k_0)$ . Как видно из рис. 4а, в соответствии с ожидаемым, график зависимости  $V_0 / W_0 \cdot a_p' M_0' / a_p M_0$  от  $X_0$  представляет собой прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, равный единице. Соотношение  $k_1 / (k_2 + k_0)$  при  $40^\circ$  равно  $1,07 \text{ л/моль}$ .

Значение  $k_0$  может быть вычислено по уравнению (12). Как видно из рис. 4, б, зависимость  $- \ln(1 - a_\infty/a_p)$  от  $c_0/X_0 \cdot 1 / \left(1 + \frac{k_1}{k_2 + k_0} X_0\right)$

в соответствии с уравнением (12) представляет собой прямую линию, идущую из начала координат. Тангенс угла наклона этой прямой дает значение  $k_p / k_0 \cdot (k_2 + k_0) / k_1 = 1,4 \cdot 10^2$ . Зная величины  $k_1 / (k_2 + k_0)$ ,  $k_p$  и  $k_1$ , можно рассчитать значения  $k_0$  и  $k_2$ :  $k_0 = 7 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_2 = 0,87 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$ , что соответствует предположению, сделанному при определении  $k_1$ .

Наконец, представляет интерес полное описание кинетических кривых полимеризации ТГФ в присутствии добавок метилала с помощью вычисленных констант скоростей элементарных актов. С этой целью преобразуем уравнение (12) к виду, удобному для экспериментальной проверки

$$y = -\ln \left[ 1 + \left( 1 + \frac{k_1 X_0}{k_2 + k_0} \right) \frac{k_1 k_0 X_0}{k_p c_0 (k_2 + k_0)} \ln \left( 1 - \frac{a}{a_p} \right) \right] = \frac{k_1 k_0 X_0}{k_2 + k_0} t \quad (16)$$

На рис. 1, г представлены кинетические кривые в координатах уравнения (16). Кривые удовлетворительно спрямляются в указанных координатах, причем тангенсы углов наклона этих прямых в соответствии с уравнением (16) линейно зависят от  $X_0$ , т. е. тангенс угла наклона прямой  $\tan \alpha = X_0$  (рис. 4, б), равный  $k_1 k_0 / (k_2 + k_0)$ , удовлетворительно согла-

суется со значением этой комбинации констант, используемой при построении кинетических кривых по уравнению (16) и найденной независимым путем.

**Полимеризация ДО в присутствии добавок ПТМО.** На рис. 5, а приведены кинетические кривые полимеризации ДО в присутствии добавок ПТМО. При варьировании концентрации добавок полимера в интервале 0,04—0,8 моль/л кинетические кривые полимеризации ДО практически совпадают с кинетической кривой гомополимеризации ДО. Поскольку дальнейшее увеличение концентрации добавки ПТМО весьма затруднительно, ниже приведены результаты исследования полимеризации ДО с низкомолекулярной моделью ПТМО — диэтиловым эфирем.

**Полимеризация ДО в присутствии добавок диэтилового эфира.** Кинетические кривые полимеризации ДО в присутствии добавок диэтилового эфира представлены на рис. 5, б. С увеличением добавки эфира наблюда-

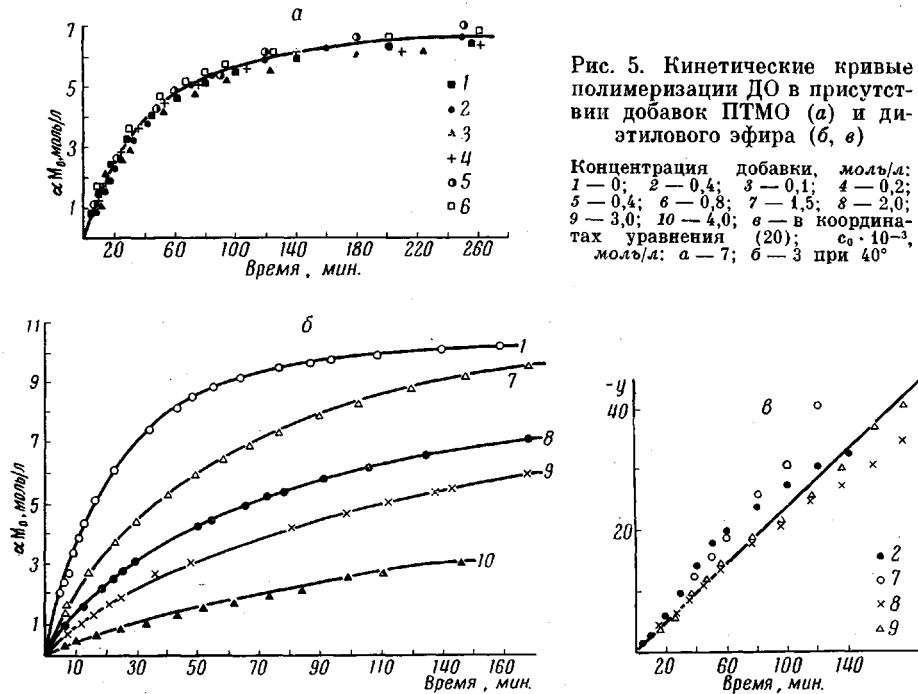


Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации ДО в присутствии добавок ПТМО (а) и диэтилового эфира (б, в)

Концентрация добавки, моль/л:  
 1 — 0; 2 — 0,4; 3 — 0,1; 4 — 0,2;  
 5 — 0,4; 6 — 0,8; 7 — 1,5; 8 — 2,0;  
 9 — 3,0; 10 — 4,0; в — в координатах уравнения (20);  $c_0 \cdot 10^{-3}$ ,  
 моль/л: а — 7; б — 3 при 40°

ется снижение начальной скорости полимеризации ДО, но в исследуемом интервале добавок эфира (1,5—4 моль/л) полимеризация доходит до равновесия.

С учетом дезактивации активных растущих центров при их взаимодействии с образующимися макромолекулами [1] механизм полимеризации ДО в присутствии добавок эфира можно описать следующей схемой:



где Е — эфир, Р — полимер,  $k_1$  и  $k_2$  — константы равновесия соответствующих реакций,  $k_p$  — константа скорости роста цепи.

Вполне согласно схемой (17) находится наблюдаемое нами отсутствие расходования эфира ( $E_0 \gg c_0$ ) в процессе полимеризации (рис. 6) и отсутствие влияния добавки эфира на молекулярный вес образующегося полимера.

Из схемы (17) следует, что при условии, что  $R_pP^*$  и  $R_pE^*$  неактивны к дальнейшей полимеризации и равновесие в реакциях, приводящих к образованию этих форм активных центров, устанавливается быстро, выражение для скорости полимеризации может быть записано следующим образом:

$$\frac{da}{dt} = \frac{k_p}{1 + k_1 a M_0 + k_2 E_0} c_0 (a_p - a) \quad (18)$$

При  $t \rightarrow 0$  это уравнение может быть приведено к уравнению (19) по форме, совпадающему с уравнением (15)

$$\frac{V_0}{W_0} \cdot \frac{a_p' M_0'}{a_p M_0} = 1 + k_2 E_0, \quad (19)$$

опытная проверка которого представлена на рис. 7. Видно, что экспериментальные результаты хорошо описываются уравнением (19). Константа равновесия  $k_2 = 0,89 \text{ л / моль}$ .

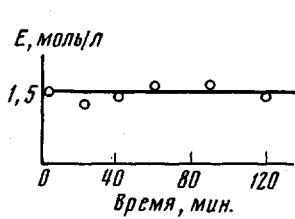


Рис. 6

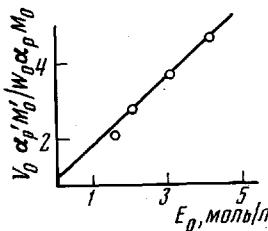


Рис. 7

Рис. 6. Изменение концентрации диэтилового эфира в ходе полимеризации ДО при 40°;  $c_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $E_0 = 1,5$ ,  $M_0 = 12,1$  моль/л

Рис. 7. Влияние добавки диэтилового эфира на начальную скорость полимеризации ДО

Зная величину  $k_2$  и  $k_1$  [1], можно описать кинетику полимеризации ДО в присутствии добавок эфира. Интегрирование уравнения (18) приводит к следующему выражению:

$$y = -a M_0 - (\beta + a_p M_0) \ln \left( 1 - \frac{a}{a_p} \right) = \gamma t, \quad (20)$$

где

$$\beta = \frac{1 + k_2 E_0}{k_1}; \quad \gamma = \frac{k_p}{k_1} c_0$$

На рис. 5, в приведены экспериментальные кинетические кривые в координатах уравнения (20). Видно, что все экспериментальные кинетические кривые полимеризации ДО в присутствии добавок эфира с некоторым разбросом описываются этим уравнением. Найденное из рис. 5, в значение величины  $\gamma$  совпадает с ожидаемым ее значением [1].

Покажем теперь, что сделанное выше предположение о возможности пренебречь вкладом реакции роста цепи на активных центрах типа  $R_pE^*$  в общую скорость процесса полимеризации справедливо. Нетрудно показать, что при учете этой реакции уравнение, описывающее кинетику полимеризации, в интегральной форме имело бы вид, совпадающий с уравнением (20), но параметр  $\gamma$  был бы равен

$$\gamma = \frac{k_p}{k_1} c_0 \left( 1 + \frac{k_p'}{k_p} k_2 E_0 \right), \quad (21)$$

где  $k_p'$  — константа скорости роста на активных центрах типа  $R_pE^*$ . Отсутствие зависимости  $\gamma$  от  $E_0$  означает, что  $k_p' \ll k_p$ . Заметим, что этот вывод

может быть сделан и на основании простых структурных соображений о соотношении реакционной способности катионов  $R_1^+$  и  $R_2E^*$ .

Таким образом, изложенные выше результаты исследования однозначно показывают, что образующиеся в процессе совместной полимеризации ДО и ТГФ макромолекулы вступают в донорно-акцепторное взаимодействие со всеми электроноакцепторными молекулами в системе; это приводит к изменению концентрации активных центров в ходе полимеризации и их реакционной способности, что и определяет кинетические особенности данной реакции.

Мы полагаем, что этот вывод должен иметь общее значение для процессов ионной полимеризации гетероциклов. Влияние образующихся макромолекул на процесс раздельной и совместной полимеризации гетероциклов будет проявляться в тем большей мере, чем выше электронодонорный характер гетероатомов в цепи полимера. Отметим, что в случае анионной полимеризации влияние макромолекул будет проявляться через сольватацию противоиона — катиона.

Реакции макромолекул в ходе образования гетероцепных сополимеров в значительной мере определяют также и характер распределения мономеров в сополимере и МВР образующихся полимеров. Этот вопрос был подробно рассмотрен нами ранее [10—12].

В заключение отметим, что ионная сополимеризация гетероциклов, как правило, не может быть описана обычными простыми закономерностями совместной полимеризации [13]. Необходимо с большой осторожностью относиться к опубликованным в литературе значениям относительных констант сополимеризации гетероциклов, поскольку эти данные были получены без учета реакций активных растущих центров с макромолекулами.

В каждом конкретном случае для определения относительной реакционноспособности мономеров необходимо детальное изучение механизма совместной полимеризации гетероциклов с обязательным учетом реакций образующихся макромолекул.

Авторы выражают благодарность Б. А. Комарову за помощь в экспериментальной части работы.

## Выводы

1. Изучена кинетика и механизм следующих реакций, моделирующих влияние полимера на процесс совместной полимеризации тетрагидрофурана с диоксоланом: а) полимеризации тетрагидрофурана в присутствии добавок полидиоксолана и метилала, б) полимеризации диоксолана в присутствии добавок политетраметиленоксида и диэтилового эфира. Определены константы скоростей элементарных актов и константы равновесия перечисленных выше реакций при 40°.

2. Показано, что при совместной полимеризации гетероциклов образующиеся макромолекулы реагируют со всеми типами активных центров, которые имеются в реакционной системе, образуя, как правило, значительно менее реакционноспособные к дальнейшей полимеризации активные центры.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 III 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Розенберг, А. И. Ефремова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 195, 129, 1970.
2. А. И. Ефремова, Т. И. Пономарева, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 190, 872, 1970.
3. Е. Б. Людвиг, З. Н. Нысенко, А. К. Хомяков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 186, 1351, 1969.

4. Y. Yamashita S. Kozawa, K. Chiba, M. Okada, Makromolek. Chem., 135, 75, 1970.
5. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2030, 1964.
6. Е. Б. Людвиг, Е. Л. Берман, В. А. Пономаренко, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 182, 108, 1968.
7. Н. И. Васильев, В. П. Волков, В. И. Иржак, Г. Ф. Телегин, Н. С. Ениколопян, Кинетика и катализ, 11, 579, 1970.
8. R. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, Advances Polymer Sci., 4, 528, 1967.
9. Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A11, 2330, 1969.
10. Б. А. Розенберг, А. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Успехи химии, 35, 714, 1966.
11. С. П. Давтян, Диссертация, 1970.
12. Н. С. Ениколопян, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, изд-во «Наука», 1966, стр. 431.
13. Д. Хэм, Сополимеризация, изд-во «Химия», 1971, стр. 11.

---

## ON THE ROLE OF MACROMOLECULES IN COPOLYMERIZATION OF HETEROCYCLES

*B. A. Rozenberg, A. I. Efremova, N. S. Enikolopyan*

### Summary

A study has been made of the kinetics and mechanism of the following reactions modeling the influence of polymer on the copolymerization of tetrahydrofuran with dioxolane: a) polymerization of tetrahydrofuran in the presence of polydioxolane and methylal; b) polymerization of dioxolane in the presence of poly(tetramethylene oxide) and diethyl ether additions. The kinetic parameters of the reactions studied have been determined. In copolymerization of heterocycles the macromolecules formed react with all types of active sites present in the reaction medium to form, as a rule, active sites with a considerably lower ability for further polymerization.

---