

УДК 541.64:546.422

**КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИОКСОЛАНА
В ПРИСУТСТВИИ МЕТИЛАЛЯ**

***A. O. Тоноян, С. П. Давтян, С. Л. Мкртычян,
Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян***

Полимеризация гетероциклов в присутствии различных низкомолекулярных агентов передачи цепи приводит к получению гетероцепных полимеров с заданными концевыми группами, что в целом ряде случаев является весьма важным с практической точки зрения. В случае полимеризации тетрагидрофурана в присутствии добавок алифатических ангидридов было показано, что полимеризация сопровождается полным расходованием передатчика в системе [1, 2]. Исходя из аналогичного предположения, были рассчитаны относительные константы передачи цепи на линейные ацетали и при полимеризации циклических ацеталей [3–5]. Однако из общих соображений следовало ожидать, что в последнем случае реакция передачи цепи должна носить обратимый характер.

Цель данной работы — исследование кинетики и механизма полимеризации циклических ацеталей в присутствии добавок линейных ацеталей на примере полимеризации диоксолана в присутствии метилаля. В качестве основного метода исследования кинетики полимеризации использован газохроматографический метод анализа, который дает возможность одновременно следить как за расходом мономера, так и передатчика в реакционной системе.

Экспериментальная часть

Диоксолан синтезировали по методу, описанному в работе [6]. Диоксолан и метилаль несколько раз кипятили над натрием с последующей перегонкой над гидридом кальция. Бензоль несколько раз промывали последовательно концентрированной серной кислотой и водой до исчезновения желтой окраски, затем сушили над натрием и окончательно перегоняли над гидридом кальция. SnCl_4 перегоняли в вакууме над фосфорным ангидридом. Все использованные исходные реагенты были хроматографически чисты.

Заполнение реакционных сосудов проводили в аргонном боксе. Начало опытов отсчитывали с момента внесения в реакционную смесь катализатора. Пробы отбирали через определенные промежутки времени. После прибавления ингибитора (пиридина) пробы анализировали газохроматографически на колонке, заполненной апизоном (25%), нанесенным на целит-545. Для количественного анализа использовали метод внутреннего стандарта (бензол).

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые расходования диоксолана и метилаля при изменении исходной концентрации мономера M_0 , катализатора c_0 и передатчика x_0 представлены на рис. 1.

Наблюдается первый порядок реакции полимеризации по мономеру (рис. 2, a). Линейная зависимость начальной скорости расходования диоксолана от концентрации катализатора указывает на первый порядок реак-

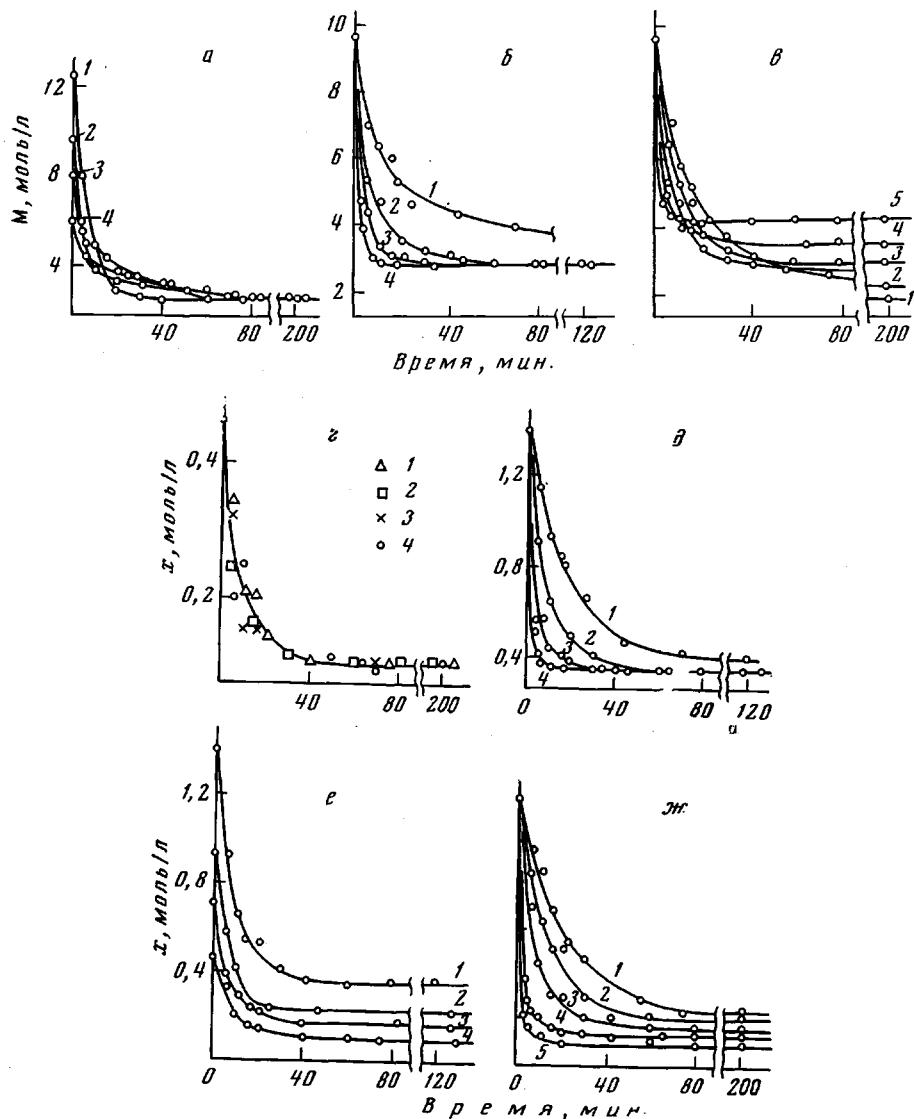


Рис. 1. Кинетические кривые расходования диоксолана (*a*, *b*, *c*) и метилала (*d*, *e*, *f*, *ж*).
 $x_0 = 0,46$, $c_0 = 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $M_0 = 12,6$ (1), 9,62 (2), 8,0 (3) и 6,0 (4) моль/л, 50° (*a*, *c*);
 $M_0 = 8,62$, $x_0 = 1,4$ моль/л, $c_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ (1), $8 \cdot 10^{-2}$ (2), $9,7 \cdot 10^{-2}$ (3) и $1,5 \cdot 10^{-1}$ (4) моль/л, 50° (*b*, *d*); $M_0 = 8,62$, $c_0 = 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $x_0 = 1,4$ (1), 0,9 (2), 0,7 (3) и 0,46 (4) моль/л, 50° (*e*);
 $M_0 = 8,62$, $x_0 = 1,4$, $c_0 = 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л при 31 (1), 41 (2), 50 (3), 60 (4) и 70° (5) (*f*, *ж*)

ции полимеризации по катализатору (рис. 2, б). Первый порядок по передатчику и катализатору имеет также реакция передачи цепи (рис. 2, в, г).

Как известно, диоксолан полимеризуется обратимо. Равновесные концентрации диоксолана M_p , полученные при 31; 41; 50; 60 и 70°, равны 1,7; 2,05; 2,75; 3,5 и 4,05 моль/л соответственно.

На основании зависимости равновесной концентрации мономера от температуры были рассчитаны значения энталпии и энтропии $\Delta H^\circ = -4600$ ккал/моль и $\Delta S^\circ = -17,6$ ккал/моль·град, которые находятся в удовлетворительном согласии с данными [7]. Предельная температура полимеризации, рассчитанная из этих данных, равна 152°. Как видно из рис. 1, расходование метилала протекает без индукционного периода с постепенно понижающейся скоростью до некоторого предельного

значения, причем предельная концентрация метилаля не зависит ни от концентрации мономера, ни от концентрации катализатора. Проведение полимеризации при различных исходных концентрациях метилаля показало, что при данной температуре предельная концентрация зависит линейно лишь от начальной концентрации метилаля (рис. 3).

Полученные данные свидетельствуют в пользу обратимости реакции передачи активной полидиоксолановой цепи через атом кислорода метилаля. Для прямого доказательства указанного равновесия между полимерным активным центром и передатчиком были поставлены специальные опыты. В раствор полидиоксолана, содержащего известное количество метоксильных концевых групп, вводили катализатор. Хроматографический

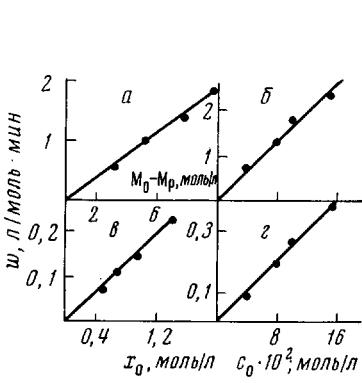


Рис. 2

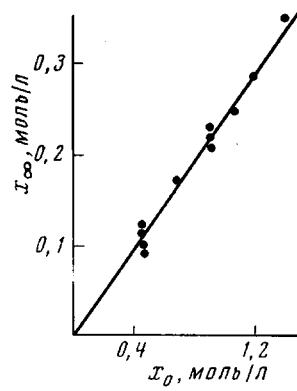


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость начальных скоростей расходования диоксолана (а, б) и метилаля (в, г) от их исходных концентраций (а, в) и от концентрации катализатора (б, г), 50°

Рис. 3. Зависимость равновесных концентраций метилаля x_∞ от начальных x_0 , 50°

анализ показал, что со временем наблюдается накопление метилаля, причем равновесная концентрация последнего равна таковой при проведении полимеризации диоксолана в присутствии метилаля при соответствующей начальной концентрации передатчика (рис. 3). В пользу обратимости реакции передачи цепи свидетельствуют также данные работ [8, 9] и приведенное ниже исследование температурной зависимости равновесной концентрации метилаля.

Кинетика полимеризации диоксолана в присутствии добавок метилаля описывается следующим уравнением:

$$d\alpha / dt = k_p R^* (\alpha_p - \alpha), \quad (1)$$

где α и α_p — текущая и равновесная глубина полимеризации, R^* — концентрация активных центров, определяемая согласно [11], k_p — константа скорости роста цепи.

Как и следовало ожидать, изменение начальной концентрации диоксолана практически не влияет на скорость расходования метилаля (рис. 1).

Среднечисленный молекулярный вес полидиоксолана при равновесии, определенный методом измерения тепловых эффектов конденсации [10], хорошо согласуется с теоретически рассчитанным по выражению

$$\bar{M}_n = \alpha_p M_0 \cdot M / [c_0 + (x_0 - x_\infty)], \quad (2)$$

где \bar{M}_n — среднечисленный молекулярный вес, $\alpha_p M_0$ — выход полимера при равновесии, c_0 — начальная концентрация катализатора, x_0 , x_∞ — начальная и равновесная концентрации метилаля, M — молекулярный вес диоксолана.

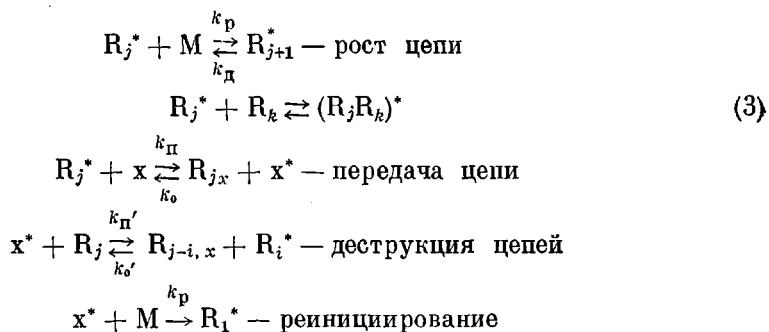
Температура реакции влияет как на начальные скорости расходования диоксолана и метилаля, так и на их равновесные концентрации (рис. 1, в, ж), при этом с повышением температуры значение равновесной концентрации метилаля уменьшается.

Ниже приведен молекулярный вес полидиоксолана при равновесии ($c_0 = 8 \cdot 10^{-2}$, $M_0 = 9,6$ моль / л; 50°).

x_0 , моль/л	1,4	0,92	0,7	0,46
\overline{M}_n эксп	400	600	800	1200
\overline{M}_n расч	400	650	800	1100

Значения равновесных концентраций метилаля при различных температурах проверены для одного и того же опыта. После наступления полимеризационно-деполимеризационного равновесия температуру реакции варьировали, при этом равновесные концентрации метилаля изменялись в полном соответствии с этими же значениями, определенными из различных опытов (рис. 1, в, ж). Значения равновесных концентраций метилаля при 31; 41; 50; 60 и 70° равны 0,43; 0,4; 0,35; 0,32; 0,28 моль / л ($x_0 = 1,4$ моль / л) соответственно.

Таким образом, исходя из полученных закономерностей и из данных работ [11], процесс полимеризации диоксолана в присутствии метилаля можно представить следующей кинетической схемой:



Здесь R_j^* — растущие активные центры; x^* , $(R_j R_k)^*$ — активный осколок передатчика и комплексы макромолекул с растущими активными центрами (индексы внизу обозначают степень полимеризации); M — текущая концентрация мономера.

Дифференциальные уравнения, описывающие рассматриваемый процесс по схеме (3) с учетом очевидного соотношения $R_x = 2(x_0 - x)$, можно записать следующим образом.

$$dM / dt = -k_p R^*(M - M_p) \quad (4)$$

$$dx / dt = k_{\Pi} R^* x + 2k_0 x^* (x_0 - x) \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
 dx^* / dt = k_{\Pi} R^* x - 2k_0 x^* (x_0 - x) - k_{\Pi'} x^* (M_0 - M) + \\
 + 2k_0' R^* (x_0 - x) - k_p x^* M \quad (6)
 \end{aligned}$$

Из уравнений (4) и (5) следует, что при $t \rightarrow 0$

$$(dM / dt)_{t=0} = W_0 = -k_p c_0 (M_0 - M_p) \quad (7)$$

$$(dx / dt)_{t=0} = W_1 = -k_{\Pi} c_0 x_0, \quad (8)$$

что согласуется с полученными экспериментальными данными (рис. 2).

Деля уравнение (5) на (4), получим

$$dx/dM = \varepsilon \frac{x}{M - M_p} - 2\eta \frac{x_0 - x}{M - M_p} \frac{x^*}{x_p}, \quad (9)$$

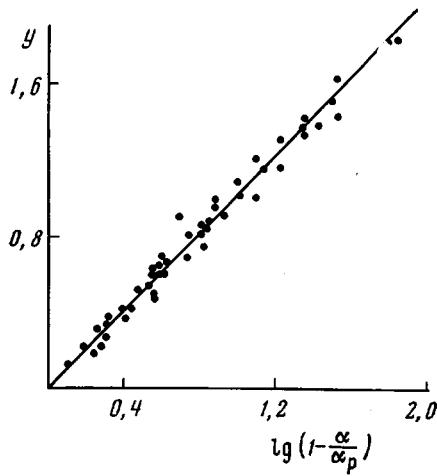


Рис. 4

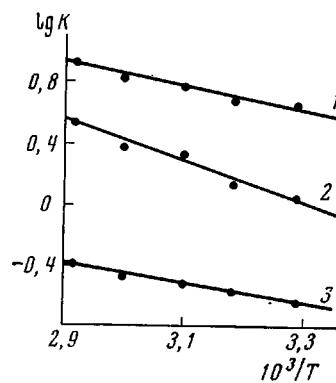


Рис. 5

Рис. 4. Прямая, рассчитанная по выражению (11)

Рис. 5. Зависимость $\lg K_1^{3\Phi}$ (1), $\lg K_2^{3\Phi}$ (2) и $\lg K_1^{3\Phi} K_2^{3\Phi}$ (3) от $1/T$

где $\varepsilon = k_n / k_p$ и $\eta = k_o / k_p$ — отношение константы скорости передачи цепи k_n и деструкции цепей k_o к константе скорости роста цепи соответственно.

Из уравнения (6) следует, что при условии стационарности $dx^*/dt = 0$ отношение x^*/R^* можно выразить следующим образом

$$x^*/R^* = \frac{2k_o(x_0 - x) + k_n x}{2k_o'(x_0 - x) + k_n'(M_0 - M) + k_p M} \quad (10)$$

Предположим, что отношение x^*/R^* независимо от начальной концентрации катализатора и метилаля при данной температуре остается постоянным по ходу реакции. С учетом того, что $a \equiv x^*/R^* = \text{const}$, уравнение (9) при $t = 0$, $M = M_0$, $x = x_0$ можно записать в виде

$$y = \lg \frac{x - \frac{2\eta a}{\varepsilon + 2\eta a} x_0}{x_0 \left(1 - \frac{2\eta a}{\varepsilon + 2\eta a}\right)} = (\varepsilon + 2\eta a) \lg(1 - \alpha/\alpha_p) \quad (11)$$

При $t \rightarrow \infty$ выражение (11) преобразуется в

$$x_{t \rightarrow \infty} = \frac{2\eta a}{\varepsilon + 2\eta a} x_0 \quad (12)$$

На рис. 4 приведена прямая, рассчитанная по уравнению (11) для всех опытов, проведенных при 50° , при различных начальных концентрациях мономера, катализатора и передатчика.

Как следует из рис. 1, в, ж, зависимость (12) также хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Значения величины $\varepsilon + 2\eta a$ и $2\eta a / (\varepsilon + 2\eta a)$, определенные по выражениям (11) и (12) (рис. 3, 4), при 50° составляют 1 и 0,24 соответственно. Величина ε , оцененная по начальным скоростям расходования метилаля и диоксолана по выражениям (7) и (8) в зависимости от начальной концентрации метилаля, диоксолана и катализатора (рис. 2), составляет 0,74 и совпадает с величиной, вычисленной по выражениям (11) и (12), что свидетельствует о справедливости сделанного предположения о постоянстве x^*/R^* в ходе реакции.

Константы скоростей реакций рассматриваемой схемы, рассчитанные при различных температурах по начальным скоростям, по равновесным

Таблица 1

Значения кинетических параметров при различных температурах

Константы	Температура, °C					E_a , ккал/моль	A , л/моль·сек
	31	41	50	60	70		
k_p	0,018	0,024	0,038	0,063	0,42	11,9	$2 \cdot 10^6$
k_d	0,023	0,05	0,105	0,216	11	16,5	$4,2 \cdot 10^{10}$
k_u	0,011	0,0145	0,032	0,061	901'0	14,4	$3,3 \cdot 10^8$
$k_o^{\text{аф}}$	0,0046	0,0064	0,0105	0,018	0,026	11,9	$2,3 \cdot 10^6$

Таблица 2

Значения $K_1^{\text{аф}}$ и $K_2^{\text{аф}}$ при разных температурах

Константы	Температура, °C				
	31	41	50	60	70
$K_1^{\text{аф}}$	4,36	5,0	6,24	6,9	8
$K_2^{\text{аф}}$	0,1	0,15	0,2	0,27	0,31

значениям концентрации диоксолана и по выражениям (11) и (12), представлены в табл. 1. Здесь же приведены величины энергий активации E_a и предэкспонентов A этих констант скоростей.

Исходя из уравнений (5) и (6), константы равновесия реакции передачи цепи и деструкции цепей можно представить следующими выражениями:

$$K_1 = \frac{k_u}{k_o} = 2 \frac{x_0 - x_\infty}{x_\infty} a \quad (13)$$

$$K_2 = \frac{k_u'}{k_o'} = 2 \frac{x_0 - x_\infty}{\alpha_p M_0} \frac{1}{a} \quad (14)$$

Из данных рис. 4, в, ж по выражениям (13) и (14) определены значения эффективных равновесных констант $K_1^{\text{аф}} = K_1/a$ и $K_2^{\text{аф}} = K_2 a$ (табл. 2).

Полученные значения констант $K_1^{\text{аф}}$ и $K_2^{\text{аф}}$ хорошо спроямляются в координатах $\lg K^{\text{аф}} - 1/I$ (рис. 5), что свидетельствует о слабой зависимости величины a от температуры.

Из рис. 5 определены истинные значения энталпии и эффективные значения энтропии для реакции передачи цепи и деструкции цепей, равные соответственно

$$\Delta H_1^\circ = -3680 \text{ кал/моль}, \Delta S_1^{\text{аф}} = \Delta S_1^{\text{ист}} + R \ln a = -15 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

$$\Delta H_2^\circ = -2850 \text{ кал/моль}, \Delta S_2^{\text{аф}} = \Delta S_2^{\text{ист}} - R \ln a = -6,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

На рис. 5 приведена также прямая для произведения констант $K_1^{\text{аф}} K_2^{\text{аф}}$, откуда определены истинные значения величин энталпии и энтропии, равные:

$$\Delta H_3^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = -6250 \text{ кал/моль}$$

$$\Delta S_3^\circ = \Delta S_1^{\text{ист}} + \Delta S_2^{\text{ист}} = -20,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

Как следует из полученных значений в соответствии с ожидаемым ΔH_3° действительно близко к $\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$. Близость значений ΔS_3° сумме $\Delta S_1^{\text{аф}} + \Delta S_2^{\text{аф}}$ означает, что найденные эффективные значения энтропии этих реакций близки к истинным.

Выходы

1. Газохроматографически изучена кинетика полимеризации 1,3-диоксолана в присутствии метилала и на основании этих данных доказано, что реакция передачи цепи на метилаль является обратимой.

2. Показано, что полученные экспериментальные данные хорошо описываются в рамках предложенного механизма с учетом обратимости реакции передачи цепи на метилаль.

3. Определены основные кинетические и термодинамические параметры протекающих реакций.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Розенберг, Т. И. Пономарева, Л. Д. Наркевич, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **175**, 365, 1967.
2. N. I. Vasilev, L. M. Valkova, V. I. Irjak, G. V. Korolev, L. D. Narkevich, T. I. Ponomareva, B. A. Rosenberg, A. A. Schaginjan, N. S. Enikolopjan, J. Polymer Sci., **C22**, 679, 1969.
3. V. Jaacks, W. Kern, Makromolek. Chem., **83**, 71, 1965.
4. W. Kern, V. Jaacks, H. Bödiger, Makromolek. Chem., **83**, 56, 1965.
5. Н. И. Васильев, В. И. Иржак, Г. Ф. Телегин, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **146**, 831, 1967.
6. J. Clerce, J. Chem. Soc., **101**, 1804, 1912.
7. Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг, В. А. Попомаренко, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **A11**, 200, 1969.
8. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **186**, 3, 1969.
9. Н. А. Абрамян, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **A9**, 2105, 1967.
10. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, Г. С. Энтелис, Высокомолек. соед., **A12**, 2754, 1970.
11. А. И. Ефремова, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **195**, 129, 1970.

POLYMERIZATION KINETICS OF 1,3-DIOXOLANE IN THE PRESENCE OF METHYLAL

*A. O. Tonoyan, S. P. Davtyan, S. L. Mkrtchyan,
B. A. Rozenberg, N. S. Enikolopyan*

Summary

The polymerization kinetics of 1,3-dioxolane in the presence of methylal have been studied by gas chromatography. The chain transfer reaction has been proved to be a reversible one. A mechanism of polymerization of 1,3-dioxolane in the presence of methylal is suggested and it is shown that the experimental data are well described on its basis. The main kinetic and thermodynamic parameters of the occurring reactions have been determined.