

УДК 541(64+127):547.422

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИОКСОЛАНА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

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

Газохроматографическим методом изучена кинетика полимеризации диоксолана в присутствии метилформиата и этилацетата. На основании анализа молекулярных весов и состава полученных полимеров сделан вывод о том, что метилформиат является передатчиком цепи, тогда как этилацетат является не только передатчиком, но и сомономером. Описана кинетическая схема полимеризации диоксолана в присутствии добавок сложных эфиров, определены константы скорости протекающих реакций при 50°.

При исследовании катионной полимеризации тетрагидрофурана в присутствии добавок сложных эфиров было показано [1], что последние могут выступать не только в качестве агентов передачи цепи, но и в качестве сомономеров.

Представляло интерес выяснить роль добавок сложных эфиров при полимеризации циклических ацеталей. С этой целью в настоящей работе изучена кинетика полимеризации диоксолана в растворе в бензоле под действием SnCl_4 в присутствии метилформиата и этилацетата.

Экспериментальная часть

Диоксолан, синтезированный по методике [2], многократно сушили кипячением над гидридом кальция и затем обрабатывали в вакууме сплавом К – Na. Мономер хранили в вакууме над сплавом К – Na.

Катализатор SnCl_4 перегоняли в вакууме над фосфорным ангидридом и дозировали в тонкостенные стеклянные шарики.

Бензол многократно промывали концентрированной серной кислотой до исчезновения желтой окраски и далее дистиллированной водой, затем несколько раз сушили кипячением над гидридом кальция и окончательно обрабатывали над сплавом К – Na в вакууме.

Метилформиат предварительно очищали промыванием равным объемом 5%-ного раствора соды, сушили CaCl_2 , перегоняли над P_2O_5 , окончательно переконденсировали в вакууме над P_2O_5 и хранили над P_2O_5 .

Этилацетат многократно промывали конц. K_2CO_3 дистиллированной водой, последовательно сушили при кипячении над безводным K_2CO_3 , а затем над P_2O_5 и перегоняли. Окончательную очистку осуществляли в вакууме переконденсацией над P_2O_5 .

Диоксолан, метилформиат или этилацетат и бензол в вакууме конденсировали в мерник, где разбивали шарик с катализатором. Реакционную смесь быстро разливали по ампулам, которые охлаждали до температуры жидкого азота и отпайвали. Начало опыта отсчитывали с момента внесения реакционных ампул в термостат. Полимеризацию изучали газохроматографически на приборе «Цвет-4» с колонкой 150 см и жидкой фазой апиезон (15%) на целите-545. Температура анализа 60°, скорость газа-носителя 30 см³/мин.

Среднечисленные молекулярные веса определяли эбуллиоскопически; МВР определяли на гель-хроматографе фирмы «Waters» по калибровочным кривым полистирола *.

* Авторы выражают глубокую благодарность Г. М. Казаряну за помощь в определении молекулярных весов образцов полидиоксолана.

Результаты и их обсуждение

Полимеризация диоксолана в присутствии метилформиата. Изменение начальной концентрации метилформиата практически не влияет на скорость полимеризации диоксолана (рис. 1). При этом равновесные концентрации метилформиата не зависят от начальной концентрации катализатора и диоксолана (рис. 1, б), а являются лишь линейной функцией начальной концентрации добавки (рис. 2, а).

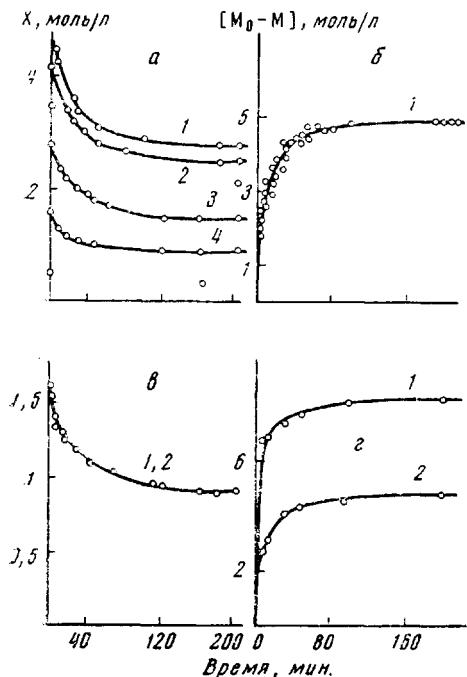


Рис. 1

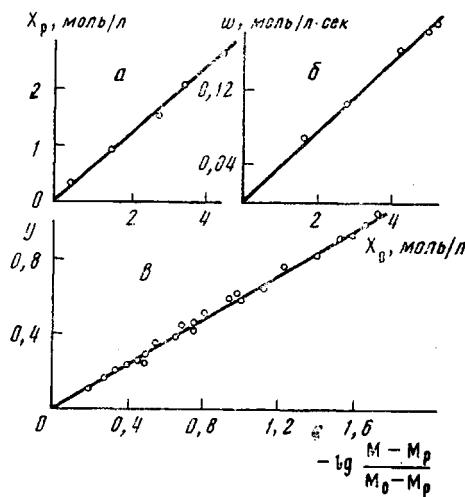
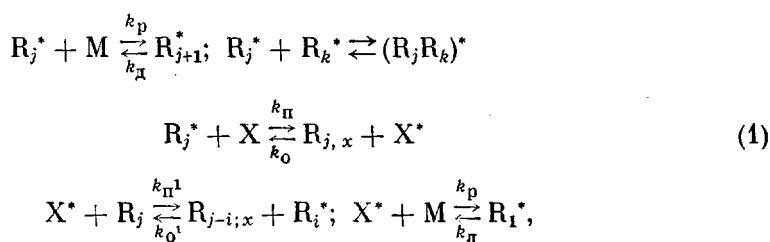


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые расходования метилформиата X (а, в) и накопления полидиоксолана (б, г) при $c_0=0,06$ моль/л:
а, б — $M_0=7,56$ моль/л; $X=5,0$ (1); 4,2 (2); 3,1 (3) и 1,6 моль/л (4); в, г — $X_0=1,55$ моль/л; $M_0=10,6$ (1) и 7,6 моль/л (2)

Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации (а) и начальной скорости расходования метилформиата от его начальной концентрации (б) и прямая, рассчитанная по выражению (3) (в)

Полученные данные свидетельствуют об обратном характере расходования метилформиата, и кинетическую схему процесса в рассматриваемом случае как и в работе [3] можно записать следующим образом:



где M — мономер, R_j^* — растущие активные j -меры, X — метилформиат, X^* и $(R_j R_k)^*$ — активный осколок метилформиата и комплексы макромолекул с растущими активными центрами; k_p , k_d , k_n , k_o — константы скоростей роста, деполимеризации, передачи и обрыва цепи соответственно.

Как было показано ранее [3], анализ схемы (1) приводит к следующим выражениям:

$$w = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0} = -k_n c_0 X_0 \quad (2)$$

$$y = \lg \frac{X - \frac{2\eta a}{\varepsilon + 2\eta a} X_0}{X_0 \left(1 - \frac{2\eta a}{\varepsilon + 2\eta a} \right)} = (\varepsilon + 2\eta a) \lg \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_p} \right) \quad (3)$$

$$X_{t \rightarrow \infty} = \frac{2\eta a}{\varepsilon + 2\eta a} X_0 \quad (4)$$

$$k_1 = \frac{k_n}{k_o} = \frac{2(X_0 - X_p)}{X_p} a \quad (5)$$

$$k_2 = \frac{k_n'}{k_o'} = \frac{2(X_0 - X_p)}{\alpha_p M_0} \frac{1}{a}, \quad (6)$$

где w_i — начальная скорость расходования метилформиата, X_0 , c_0 — начальная концентрация метилформиата и катализатора, X и α — текущая концентрация метилформиата и глубина превращения, X_p и α_p — равновесные значения концентрации передатчика и глубины превращения, $\varepsilon = k_n/k_p$, $\eta = k_n'/k_p$, a — постоянная величина.

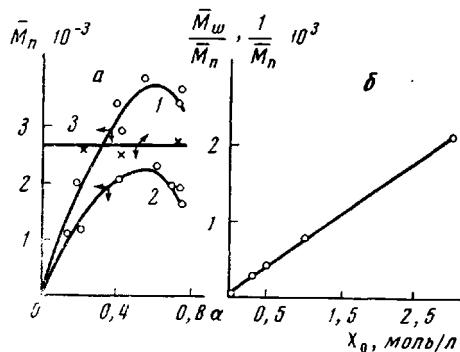


Рис. 3. а — Изменение среднечисленных молекулярных весов (1, 2) и отношения M_w/M_n (3) с глубиной полимеризации. $M_0=10,6$; $c_0=8 \cdot 10^{-2}$; $X_0=0,18$ (1) и $0,535$ моль/л (2); сплошные линии — вычислено по выражению (8); точки — экспериментальные данные; б — прямая, полученная по выражению (9)

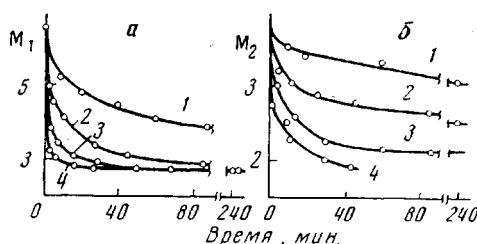


Рис. 4. Кинетические кривые расходования диоксолана (M_1) (а) и этилацетата (M_2) (б) при $M_1^0=6,56$ и $M_2^0=3,7$ моль/л, $c_0 \cdot 10^2$, моль/л; 1 — 2,7; 2 — 4; 3 — 6,9; 4 — 18,3

Как видно из рис. 2, указанные выражения хорошо описывают кинетические кривые; по данным рис. 1 определены значения ε и $2\eta a$ при 50° : $\varepsilon=0,27$, $2\eta a=0,33$. Из этих значений, учитывая, что $k_p=0,038$ л/моль·сек [2], вычислены k_n и k_o , которые равны $1,1 \cdot 10^{-3}$ и $1,3 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек соответственно.

По выражениям (5) и (6), из данных рис. 1, 2 определены также $k_1/a=k_1^{\text{сп}}$ и $k_2 \cdot a=k_2 \cdot a=k_2^{\text{сп}}$, значения которых при 50° равны: $k_1^{\text{сп}}=1,52$, $k_2^{\text{сп}}=0,2$.

Большую информацию о кинетике и механизме полимеризации можно получить при исследовании характера МВР и закономерностей изменения молекулярных весов образовавшегося полимера.

Характер изменения молекулярного веса, приведенный на рис. 3, был получен ранее [3] при теоретическом рассмотрении характера изменения МВР и молекулярных весов по схеме (1). Экстремальный характер зависимости

молекулярных весов от глубины полимеризации связан либо с протеканием деструктивных реакций, либо с протеканием реакции передачи цепи [4]. Тот факт, что отношение \bar{M}_w/\bar{M}_n остается равным двум до конца полимеризации (рис. 3, кривая 3), свидетельствует в пользу того, что наряду с реакцией передачи цепи протекают и деструктивные реакции.

Значения среднечисленных молекулярных весов при равновесии при различных исходных концентрациях метилформиата представлены ниже ($c_0=0,06$; $M_0=10,6$ моль/л).

$\frac{X_0}{M_n}$, моль/л	0,02	0,30	0,50	1,00	3,00
	9000	3100	2100	1300	450

Среднечисленный молекулярный вес из схемы (1) можно представить следующим образом:

$$\bar{M}_n = \frac{\alpha M_0}{c_0 + X_0 - X} m, \quad (7)$$

где m — молекулярный вес диоксолана. Выражение (7) с учетом уравнения (3) можно переписать

$$\bar{M}_n = \frac{\alpha M_0 m}{c_0 + X_0 \left(1 - \frac{2\eta a}{\varepsilon + 2\eta a} \right) \left[1 - \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_p} \right)^{\varepsilon + 2\eta a} \right]} \quad (8)$$

При $t \rightarrow \infty$ уравнение (8) примет вид

$$\bar{M}_n^{t \rightarrow \infty} = \frac{\alpha_p M_0 m}{c_0 + X_0 \left(1 - \frac{2\eta a}{\varepsilon + 2\eta a} \right)} \quad (9)$$

Как видно из рис. 3 (кривые 2 и 3), наблюдается довольно хорошее совпадение между молекулярными весами, определенными экспериментально (точки) и вычисленными по уравнению (8) (сплошная линия). Из выражения (9) следует, что должна наблюдаться также линейная зависимость между величинами $1/\bar{M}_n^{t \rightarrow \infty}$ и X_0 , что действительно имеет место (рис. 3, б).

Полимеризация диоксолана в присутствии этилацетата. Увеличение начальной концентрации катализатора (SnCl_4) (рис. 4) приводит к увеличению скорости расходования как диоксолана, так и этилацетата. При этом с возрастанием начальной концентрации катализатора доля израсходованного этилацетата растет. Добавки этилацетата вызывают существенное изменение кинетики полимеризации диоксолана. Скорость полимеризации диоксолана (рис. 5, а, б) в данном случае зависит от начальной концентрации этилацетата и возрастает с увеличением количества добавки. В свою очередь увеличение начальной концентрации диоксолана приводит к повышению скорости расходования как самого мономера, так и этилацетата (рис. 5, в, г).

Доля израсходованного этилацетата возрастает с увеличением начальной концентрации диоксолана и этилацетата:

M_1^0 , моль/л	6,56	6,56	6,56	6,56	6,56	7,5	8,5	6,56
$c_0 \cdot 10^2$, моль/л	2,7	4,0	6,9	18,3	4,0	4,0	9,0	4,0
M_2^0 , моль/л	3,7	3,7	3,7	3,7	1,8	1,8	1,8	4,9
$(M_2^0 - M_2^\infty)$, моль/л	0,7	1,2	1,6	1,9	0,2	0,6	0,9	1,6

Число полимерных цепей, оцененное по экспериментальным значениям среднечисленного молекулярного веса и выхода полимера, при $c_0=0,04$ моль/л, значительно ниже аналогичной величины, оцененной по расходу этилацетата.

M_1^0 , моль/л	6,56	6,56	6,56	6,56	7,5	8,5
M_2^0 , моль/л	4,9	3,7	1,8	1,07	1,8	1,8
\bar{M}_n	4100	9300	4600	4900	4500	4300

Это означает, что этилацетат расходуется не только на реакцию передачи цепи, но и в каком-то другом процессе. Разумно предположить, что этилацетат может участвовать в данном процессе в качестве сомономера. В этом случае весь израсходованный этилацетат должен был войти в состав образующегося полимера. Действительно, было обнаружено, что вы-

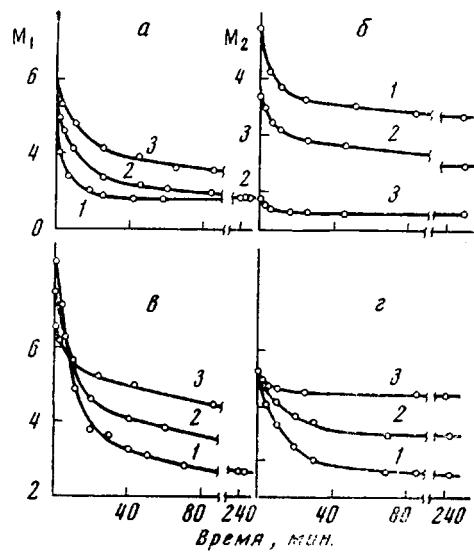


Рис. 5

Рис. 5. Изменение концентрации диоксолана (*a*, *b*) и этилацетата (*c*, *d*) в процессе полимеризации при $c_0 = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л:

a, *b* — количество этилацетата: 1 — 1,8; 2 — 3,7; 3 — 4,9 моль/л; $M_1^0 = 6,56$ моль/л; *c*, *d* — $M_2^0 = 1,8$ моль/л; $M_1^0 = 6,56$ (1); 7,56 (2) и 8,5 моль/л (3)

Рис. 6. Зависимость среднечисленного молекулярного веса от выхода сополимера (*a*) и прямая, вычисленная по выражению (14') (*b*)

$$\text{Рис. 7. Зависимость } \lg y' \text{ от } \lg \frac{M_1}{M_1^0}$$

ход полимера практически равен сумме расходованных количеств диоксолана и этилацетата. В случае сополимеризации среднечисленный молекулярный вес можно представить следующим образом:

$$\bar{M}_n = \frac{(M_1^0 - M_1) + (M_2^0 - M_2)}{c_0 + M_{2n}}, \quad (10)$$

где $(M_1^0 - M_1)$ и $(M_2^0 - M_2)$ — количества израсходованного диоксолана и этилацетата соответственно, c_0 — начальная концентрация катализатора, а M_{2n} — количество этилацетата, израсходованного только на реакцию передачи цепи.

По выражению (10) и по данным рис. 5 можно определить количество этилацетата, израсходованного на передачу цепи M_{2n} и на сополимериза-

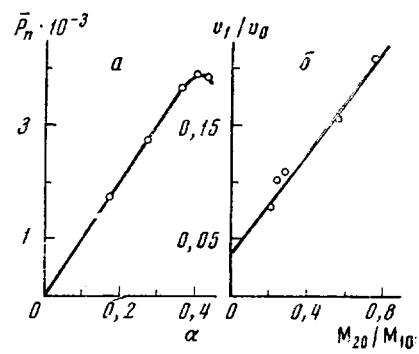


Рис. 6

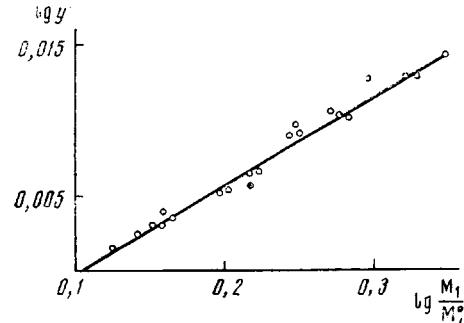


Рис. 7

цию M_{2c} . Эти данные при $c_0=0,04$ моль/л и 50° представлены ниже.

M_{10} , моль/л	5,56	5,56	5,56	7,5	8,5
M_{20} , моль/л	4,9	3,7	1,8	1,8	1,8
M_{2c} , моль/л	4,5	1,25	0,19	0,55	0,83
M_{2n} , моль/л	0,112	0,094	0,021	0,05	0,07

Видно, что увеличение начальной концентрации этилацетата и диоксолана вызывает увеличение расхода этилацетата как передатчика, так и сомономера.

Сопоставление величин M_{2n} и M_{2c} показывает, что скорость передачи цепи низка и что этилацетат является плохим агентом передачи цепи (рис. 6, a).

В соответствии с предположением о том, что этилацетат с одной стороны является передатчиком, а с другой стороны — сомономером, кинетику полимеризации диоксолана в присутствии этилацетата можно представить следующими уравнениями:

$$\frac{dM_1}{dt} = -k_p M_1 \cdot M_1 - k_2 M_2 \cdot M_1 \quad (11)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = -k_{12} M_1 \cdot M_2 - k_n M_1 \cdot M_2 \quad (12)$$

$$\frac{dM_2 \cdot}{dt} = k_{12} M_1 \cdot M_2 + k_n M_1 \cdot M_2 - k_1 M_2 \cdot M_1, \quad (13)$$

где k_{12} , k_{21} — константы скоростей перекрестного роста цепей, k_1 — константа скорости реинициирования цепей, M_1^* , M_2^* — активные растущие макромолекулы.

С учетом стационарности активных центров, уравнения (11) и (12) можно переписать следующим образом:

$$\frac{dM_2}{dM_1} = \frac{k_{12} + k_n}{k_p} \frac{M_2}{M_1} + \frac{k_1}{k_{21}} \quad (14)$$

При $t \rightarrow 0$ выражение (13) преобразуется к виду

$$\left(\frac{dM_2}{dM_1} \right)_{t=0} = \frac{v_1}{v_0} = \frac{k_{12} + k_n}{k_p} \frac{M_{20}}{M_{10}} + \frac{k_1}{k_{21}}, \quad (14')$$

где v_1 и v_0 — начальные скорости расходования этилацетата и диоксолана соответственно.

Исходя из уравнения (13), получим

$$\lg y' = \lg \frac{\frac{M_2 - \frac{\lambda}{1-\xi} M_1}{M_{20} - \frac{\lambda}{1-\xi} M_{10}^0}}{\frac{M_2 - \frac{\lambda}{1-\xi} M_1}{M_1}} = \lambda \lg \frac{M}{M_0}, \quad (15)$$

где $\lambda = k_1/k_{21}$ и $\xi = (k_{21} + k_n)/k_p$.

Как видно рис. 6, б и 7, выражениями (14') и (15) хорошо описывают экспериментальные кривые полимеризации диоксолана в присутствии этилацетата (рис. 4 и 5) до довольно больших глубин полимеризации.

Значения величин k_1/k_{12} и $(k_{21} + k_n)/k_p$, вычисленные по зависимостям (14') и (15), составляют 0,05 и 0,23 соответственно. Если принять $k_p = 0,038$ при 50° [2], то $k_n + k_{12} = 0,087$.

По приведенным выше данным можно определить также отдельно k_n и k_{12} . Очевидно, что $dM_{2c}/dt = k_{12}M_1 \cdot M_2$; $dM_{2n}/dt = k_n M_1 \cdot M_2$, или $M_{2c}/M_{2n} = k_{12}/k_n$.

Учитывая величины M_{2c} и M_{2n} $k_{12}=0,08$ и $k_n=0,0067$ л/моль·сек.

Таким образом, добавки сложных эфиров могут выступать при катионной полимеризации простых циклических эфиров и ацеталей не только как агенты передачи цепи, но и как сомономеры, причем химическое строение сложных эфиров является определяющим фактором в их относительной реакционной способности в этих реакциях.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A14, 756, 1972.
2. J. Clerke, J. Chem. Soc., 101, 1788, 1912.
3. А. О. Тоноян, С. П. Дастан, С. Л. Мкртчян, Е. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A15, 1847, 1973.
4. С. П. Дастан, Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, А. И. Прихоженко, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A13, 1630, 1971.
5. А. О. Тоноян, С. П. Дастан, Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 193, 863, 1970.
6. Л. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 7, 1866, 1965.