

Доказательством протекания описанных процессов и строения полученных соединений служат данные ИК-спектрометрического, элементного, хроматографического анализа и сравнение их с данными, полученными при изучении термических превращений модельных соединений (схема (2), рис. 2).

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
12 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

- И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Л. Д. Дерюгина, Докл. АН СССР, 201, 850, 1971.
- V. H. Debig, M. Ploehky, M. Sander, Angew. Makromolek. Chem., 32, 131, 1973.
- И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, В. Н. Ярош, В. И. Берендейев, Н. Н. Вознесенская, Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 779, 1974.
- Н. Н. Вознесенская, В. Н. Ярош, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А18, 140, 1976.
- В. Н. Ярош, Н. Н. Вознесенская, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А18, 1360, 1976.
- Н. Н. Вознесенская, В. Н. Ярош, А. Н. Флерова, Е. Л. Зайцева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, А. Я. Чернихов, В. А. Исаева, Авт. свид. 525716, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 31, 66.
- G. Rabilloud, B. Sillon, G. de Gaundemaris, Makromolek. Chem., 108, 18, 1967.

УДК 541(64+127):547.431.2:546.811

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ХЛОРНОГО ОЛОВА

Владимирова Л. Г., Хайкин С. Я., Павлюченко В. Н.,
Ивичев С. С., Балаев Г. А., Соколов В. Н.

Ранее [1] нами было показано, что кинетика олигомеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) в бензоле на эфирате BF_3 имеет нестационарный характер и может быть описана вплоть до высоких степеней превращения мономера в олигомер единственным уравнением

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = Kc_0 \ln(\alpha t + 1), \quad (1)$$

где $[M]_0$ и $[M]$ — начальная и текущая концентрации ЭХГ, c_0 — концентрация катализатора, t — время, сек., K и α — постоянные.

Анализ уравнения (1) показывает, что нестационарность процесса обусловлена быстрой гибелью активных центров (АЦ), концентрация которых во времени изменяется в соответствии с уравнением

$$[\text{АЦ}] = K/k_p c_0 \frac{\alpha}{\alpha t + 1} \quad (2)$$

где k_p — константа скорости роста цепи.

Ввиду того что вопрос о возможности распространения уравнений (1) и (2) на другие однотипные системы не решен, принципиальное значение приобретает проблема определения в реакционной смеси концентрации АЦ. Установление характера ее изменения во времени может служить прямым экспериментальным подтверждением выведенных закономерностей и позволяет сделать обоснованные выводы о протекании отдельных элементарных реакций олигомеризации.

С этой целью в настоящей работе нами проведено детальное исследование кинетики олигомеризации ЭХГ на SnCl_4 при одновременном опреде-

лении в реакционной системе АЦ. Выбор в качестве катализатора SnCl_4 имеет определенные преимущества перед применением эфирата BF_3 , поскольку отсутствие в системе диэтилового эфира исключает реакцию передачи цепи на него и соответственно возможную дезактивацию растворенных цепей [2].

Олигомеризацию ЭХГ на SnCl_4 проводили при 22° в бензоле. SnCl_4 после кипячения над пятиокисью фосфора перегоняли в токе сухого аргона, отбирая фракцию, кипящую при 113° . Методика кинетического исследования олигомеризации, определение молекулярных масс олигомеров, а также способы очистки ЭХГ, бензола и их характеристики даны в [1].

[АЦ] при олигомеризации ЭХГ определяли по методу, основанному на использовании эффективного стоппера катионной олигомеризации – фенолята натрия, с последующим определением количества феноксильных групп, связанных с олигомером. Выбор указанного стоппера был обусловлен его индифферентностью по отношению к ЭХГ [3]. Синтез фенолята натрия, остановку реакции и удаление непрореагировавшего стоппера из реакционной смеси проводили в соответствии с методикой, разработанной Саегусой и сотр. [3]. Измерение концентрации связанных феноксильных групп осуществляли двумя независимыми методами – радиоизотопным и спектрофотометрическим. В первом методе использовали фенолят натрия, меченный радиоактивным изотопом C^{14} , а радиоактивность выделенных олигомеров измеряли на β -спектрометре SL-33 «Интертекник» (Франция), применяя в качестве сцинтиллятора (2,5-дифенилоксазол) в толуоле (4 г/л). Спектрофотометрическое определение феноксильных групп проводили по полосе с $\lambda_{\text{макс}} = 272 \text{ нм}$ на приборе EPS-3T фирмы Hitachi (Япония). Калибровку выполняли по фенетолу.

Обработанные кинетические данные по олигомеризации ЭХГ на SnCl_4 в бензоле (рис. 1, табл. 1) показывают полную применимость уравнения (1) для описания кинетики реакции в указанной системе. Численные

Таблица 1

Кинетические данные по олигомеризации ЭХГ на SnCl_4 при $t=500$ сек.

$[M]_0$	$c_0 \cdot 10^2$	$[M]$	$\lg ([M]_0/[M])$	
			эксперимент	вычислено
0,60	10,0	0,32	0,33	0,30
0,60	13,0	0,25	0,38	0,39
0,90	13,0	0,39	0,36	0,39
0,90	4,5	0,68	0,12	0,14
1,20	3,0	1,04	0,06	0,09
1,60	6,5	0,98	0,21	0,20

значения постоянной K ($1,1 \text{ л/моль}$), рассчитанные на основании зависимостей, представленных на рис. 1, и использованные при вычислении величин $\lg ([M]_0/[M])$, указывают на то, что скорость олигомеризации ЭХГ на SnCl_4 несколько ниже, чем в присутствии эфирата BF_3 ($K=3,8 \text{ л/моль}$, растворитель бензол) [1].

Следует заметить, что в уравнение (1) входит также постоянная α , которая при расчете кинетических параметров в предыдущей работе [1] была принята равной 1 сек^{-1} . Возможна более точная оценка ее величины путем приведения уравнения (1) к виду

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = K c_0 (\ln \alpha + \ln t), \quad (3)$$

что допустимо при достаточно больших временах (при $t \gg 1/\alpha$). Отсюда очевидно, что построение экспериментальных кинетических кривых в координатах $\ln ([M]_0/[M]) - \ln t$ и их экстраполяция от больших времен до пересечения с осью абсцисс дает величину $(-\ln \alpha)$. Вычисленное таким образом и использованное в настоящей работе значение α равно $0,50 \pm 0,25 \text{ сек}^{-1}$.

Переходя к рассмотрению данных по [АЦ] в реакционной системе и обсуждению причин нестационарности, отметим, что, так же как и в присутствии эфирата BF_3 , [1], молекулярная масса образующегося олигомера во времени практически не изменяется (табл. 2), и на одной молекуле SnCl_4 при полном превращении мономера в олигомер образуется несколько макромолекул полизэпихлоргидрина, что указывает на интенсивно протекающие процессы передачи цепи при олигомеризации ЭХГ. Констан-

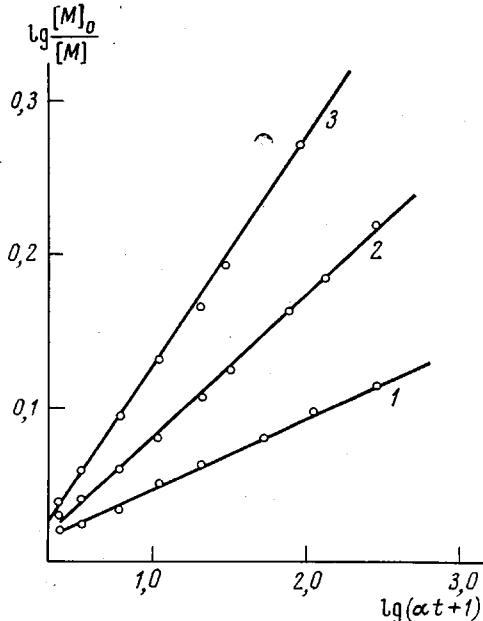


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические зависимости олигомеризации ЭХГ в присутствии SnCl_4 ; $[M]_0=1,0$ (1, 3)
и 1,5 моль/л (2); $c_0=0,04$
(1); 0,07 (2); 0,12 моль/л
(3)

Рис. 2. Линеаризованная зависимость изменения [АЦ] во времени. Данные получены радиоизотопным (1) и спектрофотометрическим методами (2). $[M]_0=2,0$; $c_0=0,05$ моль/л

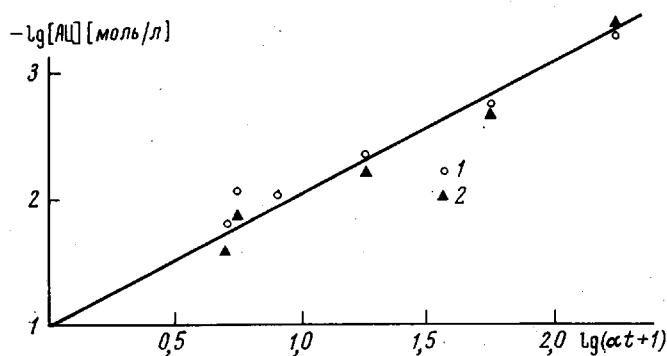


Рис. 2

та роста цепи, рассчитанная на основании экспериментальных значений [АЦ] (табл. 2), имеет величину, характерную для систем, полимеризующихся на активных центрах типа ионных пар. Учитывая, что величина k_p и молекулярная масса олигомера остаются практически постоянными во времени, можно полагать, что природа активного центра или соотношение концентрации активных состояний, различающихся по реакционной способности, в ходе процесса не изменяются.

Как видно из табл. 2, [АЦ] довольно быстро уменьшается во времени, при этом результаты, полученные по двум различным методикам, удовлетворительно согласуются. Особый интерес представляет экспериментальная проверка закона изменения АЦ (уравнение (2)), выведенного из данных

по кинетике олигомеризации. Для удобства представления экспериментальных результатов представим уравнение (2) в следующем виде:

$$-\ln [A\text{Ц}] = \ln(\alpha t + 1) - \ln [A]_0, \quad (4)$$

приняв во внимание, что при $t=0$ величина $K/k_p c_0 \alpha$ равна начальной концентрации АЦ. Получение линейной зависимости, построенной в координатах $-\lg[A\text{Ц}] - \lg(\alpha t + 1)$ (рис. 2) подтверждает справедливость выв-

Т а б л и ц а 2

Изменение конверсии, молекулярной массы олигомера
и концентрации АЦ во времени
($[M]_0 = 2,0$; $c_0 = 0,05$ моль/л)

Время, сек.	Конвер- сия, %	ММ	[АЦ] (моль/л) по данным		k_p , л/моль·сек
			радиометри- ческим	спектраль- ным	
8	11	350	0,0154	0,0240	0,27
9	12	320	0,0084	0,0120	0,49
14	14	290	0,0090	—	0,38
34	18	340	0,0043	0,0060	0,30
110	23	330	0,0018	0,0020	0,26
356	27	390	0,0005	0,0004	0,34

денного уравнения концентрации АЦ. Некоторый разброс точек в области малых времен (<10 сек.) определяется значительной абсолютной погрешностью в установлении момента остановки реакции.

Интересно отметить, что экстраполяция полученной зависимости до пересечения с осью ординат дает начальную концентрацию АЦ (0,1 моль/л), равную удвоенной концентрации SnCl_4 . Полученный результат согласуется с известным представлением об образовании двух активных центров на одной молекуле SnCl_4 [4] и доказывает, что катализатор полностью превращается в активные центры, а инициирование реакции в соответствии с уравнением (2) является мгновенным.

Охтинское научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
13 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Павлюченко, С. Я. Хайкин, Л. Г. Владимирова, С. С. Иванчев, Г. А. Балаев, Высокомолек. соед., *B17*, 200, 1977.
2. Я. И. Эстрин, С. Г. Эйтелис, Высокомолек. соед., *A11*, 1133, 1969.
3. T. Saegusa, S. Matsumoto, J. Polymer Sci., *6*, A-1, 1559, 1968.
4. D. I. Worsfold, A. M. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., *79*, 897, 1957.

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПОЛИ-1,1-ДИМЕТИЛ-3-ГИДРОТЕТРАФТОРПРОПИЛАКРИЛАТА

Горелов Ю. Н., Хвиливицкий Р. Я., Терман Л. М.

Ранее было показано [1], что введение фтора в сложноэфирную группу поли-*n*-алкилакрилата приводит к повышению общей термической стабильности полимера за счет понижения степени распада эфирных групп. Поскольку известно [2, 3], что термический распад поликариловых эфиров вторичных и третичных спиртов в отличие от поликарбоната-