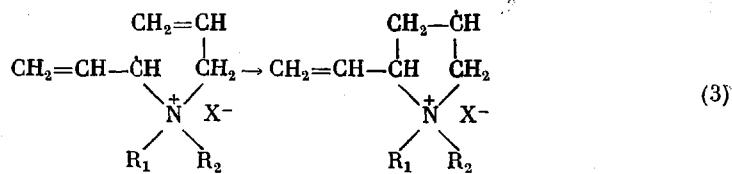


«своей» же молекулы мономера.



Такой акт внутримолекулярного роста цепи выгоден кинетически и ему не должна препятствовать даже малая активность аллильных радикалов передачи.

Согласно схеме (3), в соответствующем концевом звене макромолекулы будет находиться лишь одна двойная связь, причем ее активность (из-за отсутствия второй двойной связи) будет значительно ниже активности двойных связей молекулы мономера. В связи с этим участие указанной концевой двойной связи в реакции разветвления молекулярной цепи менее вероятно, и естественно ожидать в результате образования линейного, а не спирального полимера при полимеризации, что и наблюдалось экспериментально.

Важные результаты, свидетельствующие о применимости в данном случае схемы (3), описывающей стадию внутримолекулярного роста цепи с участием аллильных радикалов передачи, были получены при изучении строения полимеров, образующихся при полимеризации мономеров I и II, в условиях, обеспечивающих высокую скорость элементарной реакции передачи цепи на мономер, методами ЯМР  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии. Получены прямые доказательства наличия в образующихся в этих условиях макромолекулах концевых двойных связей (а также, естественно, концевых  $\text{CH}_3$ -групп, образующихся в результате актов передачи цепи на мономер) [2].

Эти данные служат независимым подтверждением справедливости предложенного нами объяснения причин «активации» рассматриваемых аллильных радикалов передачи, их «превращения» в активные радикалы, следствием чего и является наблюдаемое фактическое отсутствие актов деградационной передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации мономеров I и II в исследованных условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Топчиев Д. А., Бикашева Г. Т., Мартыненко А. И., Капцов Н. Н., Губкова Л. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 4, с. 269.
2. Топчиев Д. А., Нажметдинова Г. Т., Крапивин А. М., Шрейдер В. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 473.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17.I.1983

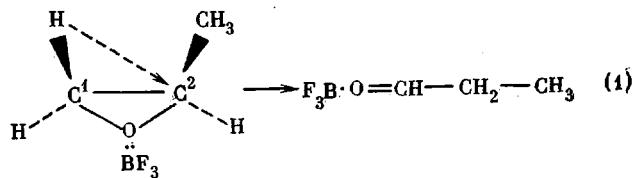
УДК 541.64:542.952

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

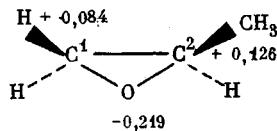
*Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В.*

Исследование полимеризации ТГФ, инициируемой системой  $\text{BF}_3$  — окись пропилена (ОП), показало, что в данной системе кроме обычных для полимеризации стадий инициирования, роста и обрыва цепи протекает изомеризация ОП в пропионовый альдегид (ПА) [1]. Образование ПА,

по-видимому, сопровождается миграцией гидрид-иона от углеродного атома 1 к атому 2, как изображено на схеме



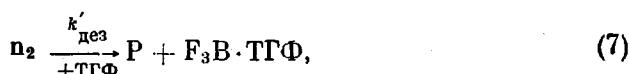
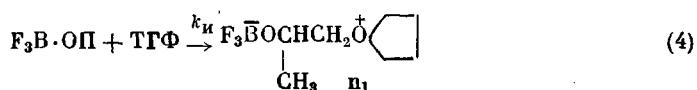
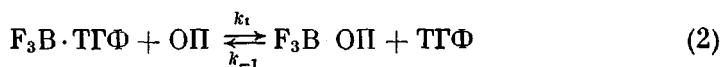
Изомеризация ОП в ацетон требует движения  $\text{H}^-$  в обратном направлении.  
Заряды в ОП распределяются следующим образом [2]:



Если считать, что при образовании комплекса  $\text{BF}_3 \cdot \text{OP}$  отношение зарядов у атомов углерода 1 и 2 практически не меняется [3], то образование ПА должно протекать более легко, чем ацетона.

В общем случае направление реакции изомеризации эпоксида зависит от ряда факторов: природы электрофильного соединения, растворителя, природы и количества заместителей у атомов углерода 1 и 2, условий проведения процесса [4].

Участие ОП, взятой в качестве сокатализатора при полимеризации ТГФ, в побочных реакциях значительно осложняет исследование механизма процесса. Определение констант скорости инициирования полимеризации ТГФ и изомеризации ОП связано с большими экспериментальными трудностями из-за высокой реакционной способности комплекса  $\text{BF}_3 \cdot \text{OP}$ . Поэтому для нахождения значений указанных констант скорости был использован метод математического моделирования полимеризации ТГФ, инициируемой системой  $\text{BF}_3 - \text{OP}$ . На основании литературных и полученных ранее экспериментальных данных [1, 5, 6] была записана следующая схема реакций:



где  $n_1$  — растущие центры, имеющие на конце цепи одно звено ТГФ (по-видимому, для этих активных центров (АЦ) отсутствует реакция деполимеризации);  $n_2$  — растущие центры, имеющие на конце цепи более одного звена ТГФ и способные к деполимеризации; Р — «мертвые» макромолекулы.

Для этой схемы реакций были использованы следующие значения констант скорости:  $k_i = 10^4$  [7],  $k_i = 160$  [6] и  $k_p = 0,03 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ ,  $k_{dep} = 0,084$  и  $k'_{des} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  [5].

Приведенная схема реакций с указанными величинами констант скорости отдельных стадий была обработана с помощью программы прямой кинетической задачи на ЭВМ. При этом значения констант скорости реакций (3) и (4) варьировались таким образом, чтобы расчетная кривая расхода ОП совпадала с экспериментальной. На рис. 1 показаны расчетные (1—3) и экспериментальная кривые изменения концентрации АЦ в ходе полимеризации ТГФ. Из рисунка следует, что приведенной выше схемой реакций не удается описать кривую изменения концентрации растущих центров.

Как уже отмечалось ранее [1], одним из возможных объяснений этого является способность образующегося в системе ПА сольватировать АЦ, что в свою очередь отражается на изменении константы скорости дезактивации. Сказанное можно учесть с помощью введения дополнительных реакций

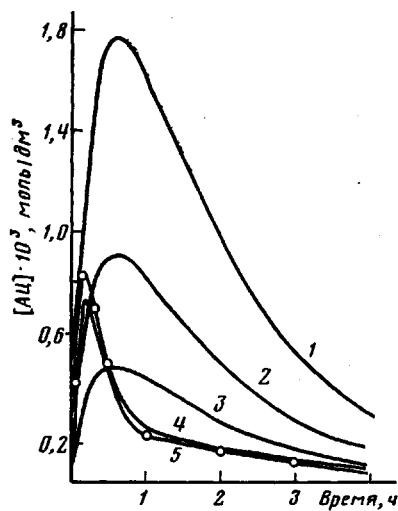
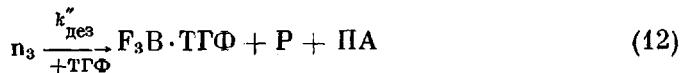
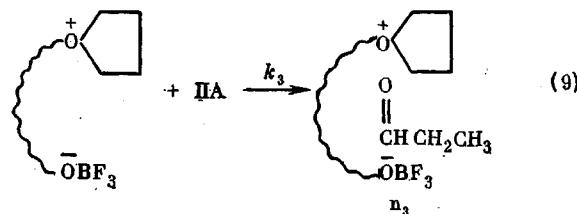
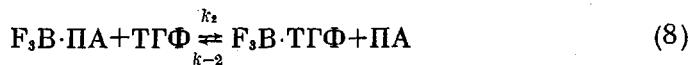


Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации АЦ при полимеризации ТГФ, инициируемой системой  $BF_3 - OP$  ( $[TG\Phi] = 12,3$ ,  $[BF_3] = [OP] = 9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>; 20°); 1—4 — расчетные кривые, 5 — экспериментальная. 1 —  $k_i = 2,0 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ ,  $k_{iz} = 62 \text{ с}^{-1}$ ; 2 —  $k_i = 1,0 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ ,  $k_{iz} = 74 \text{ с}^{-1}$ ; 3 —  $k_i = 0,5 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ ,  $k_{iz} = 80 \text{ с}^{-1}$ ;  $k_{des} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  (1—3); 4 —  $k_i = 3,0 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ ,  $k_{iz} = 50 \text{ с}^{-1}$ ,  $k'_{des} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $k''_{des} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

При математической обработке новой схемы реакций (2)–(12) было принято, что экспериментально определенная константа скорости дезактивации АЦ соответствует  $k_{\text{дез}}$ ; при этом осуществлялся подбор значений  $k_{\text{дез}}$ . Кроме того, было предположено, что величины констант скорости роста  $k_p'$  и деполимеризации  $k_{\text{деп}}$  не сильно отличаются от значений  $k_p$  и  $k_{\text{деп}}$ . Принималось также, что величина константы скорости прямой реакции (8) того же порядка, что и  $k_{-1}$ . Константа равновесия (8), по-видимому, имеет значение порядка 300, поскольку сдвиг полосы водородной

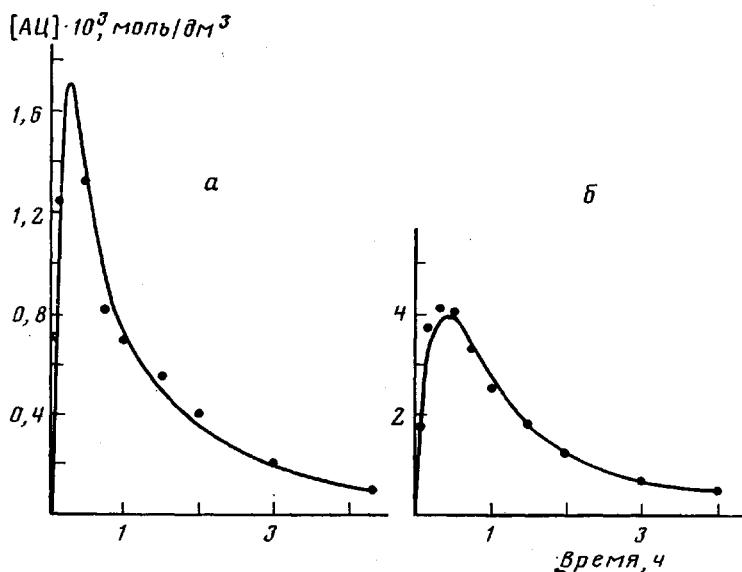


Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентрации АЦ при полимеризации ТГФ, инициируемой системой  $\text{BF}_3$ –ОП ( $[\text{TGF}] = 42,3$ ,  $[\text{BF}_3] = 9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>).  $[\text{ОП}] = 1,8 \cdot 10^{-2}$  (а)  $4,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> (б). Точки – эксперимент, кривые – расчет

связи фенола при смешении его с ПА составляет  $170 \text{ см}^{-1}$  [8], а с эпихлоргидрином –  $\Delta\nu=152$  [9] (в то время как для ОП  $\Delta\nu=216 \text{ см}^{-1}$ ), причем константа равновесия, аналогичного равновесию (8), для эпихлоргидрина равна 397, для ОП – 62,5 [6]. Следовательно, константа скорости  $k_2$  будет иметь значение порядка  $30 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{s}$ .

Как видно из приведенной схемы реакций, методом математического моделирования полимеризации ТГФ необходимо найти константы скорости инициирования, изомеризации ОП, расхода ПА  $k_4$ , дезактивации АЦ  $k_{\text{дез}}$ . Сольватация АЦ пропионовым альдегидом является, вообще говоря, обратимым процессом. Однако при расчетах использована константа только прямой реакции (9), так как обратная реакция не оказывает существенного влияния на нахождение основных кинетических параметров.

Использование приведенной выше схемы реакций позволило подобрать следующие константы скорости образования и дезактивации АЦ на ранней стадии полимеризации ТГФ, изомеризации ОП в ПА:  $k_1=3 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{s}$ ,  $k_{13}=50 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_{\text{дез}}=3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при  $k_3 \geq 2 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{s}$  и  $k_4=5 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{s}$ . Как видно из рис. 1, расчетная кривая 4, соответствующая этим константам, неплохо описывает эксперимент.

Поскольку при изменении какой-либо константы скорости меняется форма кривой, положение, или высота максимума концентрации АЦ, мож-

но считать, что приведенный набор констант скорости отдельных реакций является наиболее вероятным. Приведенная выше схема с указанными величинами констант скорости была применена также для описания кинетических кривых изменения концентрации АЦ, полученных при полимеризации ТГФ, инициируемой системой  $\text{BF}_3 : \text{OP} = 1 : 2$  и  $1 : 5$ . Как видно из рис. 2, совпадение экспериментальных точек и расчетных кривых удовлетворительное.

Таким образом, математическое моделирование полимеризации ТГФ позволило не только рассчитать константы скорости отдельных реакций, не прибегая к помощи более тонкого и трудоемкого эксперимента, но и выявить отдельные детали механизма процесса, в частности такой факт, как сольватация активных центров ПА, приводящая к изменению реакционной способности растущих центров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2733.
2. Эйзнер Ю. Б., Ерусалимский Б. Л. Электронный аспект реакций полимеризации. М.: Наука, 1976. 180 с.
3. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм А. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 415 с.
4. Kawakami J., Ogawa A., Yamashita J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 11, p. 3785.
5. Барзыкина Р. А., Комратов Г. Н., Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 729.
6. Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 2059.
7. Ratenberg A. C., Palko A. A. J. Phys. Chem. 1965, v. 69, № 4, p. 527.
8. Gramstad T. Spectrochim. Acta, 1963, v. 19, № 6, p. 497.
9. Горшова Г. Н., Баринова З. Б., Алексанян В. Т., Пономаренко В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 2, с. 312.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
1.II.1983

УДК 541.64:547.422

#### ДИФФУЗИЯ ОКИСИ ЭТИЛЕНА В ПОЛИМЕРАХ

Лихтман Т. В., Комаркова Н. И., Васенин Р. М.

Окись этилена (ОЭ) широко применяется в медицинской промышленности для стерилизации изделий из полимерных материалов. Однако это вещество обладает весьма высокой токсичностью и мутагенностью, что обуславливает необходимость тщательной дегазации простерилизованных медицинских изделий. Безопасные остаточные количества ОЭ составляют обычно не более нескольких микрограмм на 1 г материала. Это обстоятельство обусловило необходимость изучения закономерностей явлений массопереноса в широком диапазоне концентраций ОЭ.

Коэффициенты десорбции и диффузии определяли путем изучения кинетики удаления ОЭ из полимеров. Определение содержания ОЭ в полимерах в процессе дегазации проводили фотоколориметрическим методом, так как его чувствительность (предел обнаружения — 0,5 мкг в 1 г материала) значительно выше, чем у обычных объемных и весо-