

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1998, том 40, № 4, с. 649–652

УДК 541(127+64)

О КИНЕТИКЕ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ

© 1998 г. В. И. Иржак

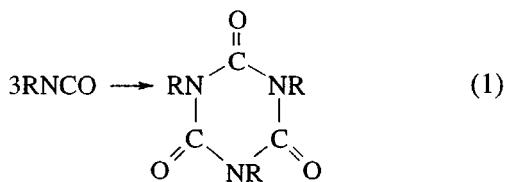
Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 04.03.97 г.
Принята в печать 04.12.97 г.

Проанализированы с общих позиций основные кинетические закономерности реакции циклотримеризации, характерной для дизоцианатов, эфиров циановой кислоты и некоторых других мономеров. Показано принципиальное кинетическое различие между этой реакцией и обычной тривалентной поликонденсацией.

Со времен Flory [1] для демонстрации приемов описания кинетики поликонденсационных процессов как правило используют пример реакций с однотипными функциональными группами [2, 3]. Однако этот случай в химической практике реализуется крайне редко. Одним из таких исключений является реакция циклотримеризации изоциантов [4, 5] и производных циановой кислоты [6]. Хотя формально ее можно рассматривать как поликонденсацию с однотипными группами, т.е. теоретически хорошо изученную, тот факт, что образование трехфункционального узла происходит в один акт, должен вносить и вносит некоторые особенности в кинетические закономерности процесса.

Формально процесс тримеризации представляется как одновременная конденсация трех функциональных групп, т.е. как тримолекулярная реакция. Например, в случае изоцианатов



Однако механизм реакции достаточно сложен [6]. К примеру, показано [7–9], что кинетика тримеризации изоциантов описывается во времени за-

коном реакции первого порядка, имеет первый порядок как по изоцианатным группам, так и по катализатору, протекает через сложную систему равновесий. В частности, первой стадией является образование карбаматов [10]. Данное обстоятельство и определяет временной закон расхода функциональных групп. Поэтому на первый взгляд кажется сомнительной возможность записать систему уравнений для концентрации цепей в виде уравнения Смолуховского

$$\frac{dx_i}{dt} = -x_i \sum_{j=1}^{\infty} k(i, j) x_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} k(i-j, j) x_{i-j} x_j, \quad (2)$$

где x_i – концентрация макромолекул, содержащих i звеньев в цепи.

Нам представляется справедливым следующее соображение. Поскольку функциональные группы распределены между различными макромолекулами, вероятность превращения каждой из них (скорость реакции) будет пропорциональна произведению скорости реагирования функциональных групп на произведение концентраций (долей) соответствующих макромолекул. Таким образом, дифференциальные уравнения, описывающие рост макромолекул, будут иметь вид уравнения Смолуховского, однако в некотором фиктивном времени.

Поясним сказанное на простом примере.

Пусть функциональные группы Y связаны в комплекс с некоторым агентом Z



с константой равновесия K .

Скорость реакции образования связи yy , которая, допустим, осуществляется за счет реагирования заложенных групп, запишется как

$$\frac{d(yy)}{dt} = k \left(\frac{Kz_0y}{1 + Ky} \right)^2 \quad (4)$$

Здесь малыми буквами обозначены концентрации соответствующих реагентов, k – константа скорости реакции.

Как видно, в зависимости от величины произведения Ky реакция может иметь как второй ($Ky \ll 1$), так и нулевой ($Ky \gg 1$) порядок по концентрации функциональных групп y . Однако, если нас интересует процесс образования димера X_2 , то в числителе правой части уравнения в скобках появится множитель x_1 ; знаменатель же останется прежним. Таким образом, кинетическое уравнение для образования димера будет иметь вид

$$\frac{dx_2}{dt} = k \left(\frac{Kz_0y}{1 + Ky} \right)^2 x_1^2 = \frac{d(yy)}{dt} x_1^2 \quad (5)$$

Или, после введения фиктивного времени τ ,

$$\tau = \int \frac{d(yy)}{dt} dt \quad (6)$$

$$\frac{dx_2}{d\tau} = k x_1^2 \quad (7)$$

С аналогичной проблемой сталкиваются и в случае реакций амин–эпоксид. Известно [11, 12], что взаимодействие этих реагентов также протекает через сложную систему донорно-акцепторных равновесий. Поэтому кинетический закон расхода эпоксидных групп достаточно сложен. Так, в работе [13] предлагается кинетическое уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha)^{n_1} + k_2\alpha^m(1 - \alpha)^{n_2} \quad (8)$$

(α – степень конверсии по эпоксидным группам).

Простейший способ учета сложности кинетического закона предложен в работе [14], где при записи кинетических уравнений для концентрации макромолекул различной величины просто использовали выражение для фиктивного времени, не учитывающее расход функциональных групп

$$\tau = k(OH)(E)_0^2 t \quad (9)$$

Очевидно, что такой подход может приводить к существенным ошибкам. Система донорно-акцепторных равновесий, которая обусловливает сложный характер кинетики процесса, меняется по ходу реакции [11, 12], поскольку исходные компоненты системы, концентрация которых падает со временем, взаимодействуют не только между собой, но и с продуктами реакции, концентрация которых возрастает во времени. Таким образом, правильно было бы выражать фиктивное время в интегральной форме, аналогично уравнению (6).

Вопрос о том, что сложный механизм реакции (на примере реакции уретанообразования) может явиться препятствием при формулировании кинетических уравнений, впервые, по-видимому, поставил Stepto [15], разрешивший проблему следующим образом: их применение возможно, если вместо времени как независимой переменной использовать степень превращения. По сути, это утверждение согласуется с выражениями (5) и (7). Однако, как и приведенный выше анализ, данный вывод строго не доказан и является скорее интуитивным соображением.

При формулировании кинетических уравнений для реакций циклотримеризации принимают во внимание именно ее тримолекулярность [16, 17], не обращая внимание на сложность кинетического закона.

С учетом того, что продукты реакции могут содержать только нечетное число олигомерных звеньев и величина цепи подчиняется условию

$$i = 2n + 1, \quad (10)$$

а число функциональных групп в макромолекуле определяется соотношением

$$f_i = n + 2 \quad (11)$$

(n – число тройных узлов, возникших в результате реакции циклотримеризации), было получено [16, 17] уравнение

$$\begin{aligned} \frac{dx_{2n+1}}{dt} = & -(n+2)x_{2n+1} \times \\ & \times \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} (i+2)(j+2)x_{2i+1}x_{2j+1} + \\ & + \frac{1}{3} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} (i+2)(j+2)(k+2)x_{2i+1}x_{2j+1}x_{2k+1} \\ & (i+j+k = n-1) \end{aligned} \quad (12)$$

Уравнение (12) было решено [16] методом производящих функций.

Удобнее, однако, решать уравнение не для цепей, содержащих данное число звеньев, а ориентироваться на число функциональных групп в цепи [2]. При учете того, что связь между степенью полимеризации макромолекулы i и функциональностью задается соотношением (из выражений (10) и (11))

$$f_i = \frac{i+3}{2}, \quad (13)$$

получаемое при этом уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(s, t)}{\partial t} = & -\frac{1}{8}(sF(s, t) + 3F(s, t)) \times \\ & \times (F(1, t) + 3F(1, t))^2 + \frac{1}{24}(sF(s, t) + 3F(s, t))^3, \end{aligned} \quad (14)$$

где производящая функция

$$F(s, t) = \sum_i x_i(t) s^i, \quad (15)$$

s – некоторый параметр.

Смысл использования параметра s заключается в том, что, как видно из уравнения (15), разложение функции $F(s, t)$ в степенной ряд по s дает в качестве коэффициентов при соответствующих степенях s значения концентраций i -функциональных цепей. Дифференцированием $F(s, t)$ по s и устремлением $s \rightarrow 1$ получаем моменты распределения x_i по i . Формулы (10) и (11) дают возможность перейти от функции распределения по функциональности к функции ММР.

В работе [16] было показано, что величина критической конверсии $\alpha_c = 0.5$ находится в согласии с экспериментальными данными [18–21].

В работе [17] была предпринята попытка объяснить экспериментально наблюдавшиеся [22] отклонения от найденного значения α_c (0.6–0.66) как следствие понижения реакционной способности “подвешенной” функциональной группы по сравнению с исходной, т.е. эффектом замещения в первой сфере. В качестве метода решения был

использован статистический подход. Авторы [17] нашли, что при приближении реакционной способности к нулю критическая конверсия стремится к 0.66.

По поводу полученного результата следует сделать несколько замечаний. Во-первых, в работах [7, 9] было установлено равенство реакционных способностей исходной и “подвешенной” изоцианатных групп, т.е. отсутствие эффекта замещения, по крайней мере в случае 1,6-гексаметилендиизоцианата. В работах [18–21], как сказано выше, точка гелеобразования при циклотримеризации циановых эфиров соответствует 50%-ной конверсии. Наконец, Кучанов [3, 23] установил, что использование статистического метода расчета при наличии эффекта замещения может приводить к ошибочным результатам. По-видимому, более вероятной причиной сдвига точки гелеобразования в сторону высоких конверсий следует считать циклообразование.

Решение уравнения (14) методом характеристик приводит к следующему результату:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - \frac{2}{3}\bar{f}_n\alpha} \quad (16)$$

$$\alpha_c = \frac{1}{2(\bar{f}_w - 1)}, \quad (17)$$

где $\bar{f}_n = \frac{\sum i x_{i0}}{\sum x_{i0}}$ и $\bar{f}_w = \frac{\sum i^2 x_{i0}}{\sum i x_{i0}}$ – среднечисленная и средневесовая функциональность [2], x_{i0} – начальное РТФ.

Как видно, формулы (16) и (17) отличаются от классических, определяющих критические условия f -функциональной поликонденсации. Именно поэтому монофункциональные мономеры (например, 1-хлоргексаметилен-6-изоцианат в работах [8, 9]) не обрывают цепь сетки, а играют роль удлинителя цепи, сдвигая точку гелеобразования в сторону более высоких глубин превращения [8, 9].

На основе статистического анализа можно провести более обстоятельное сопоставление процессов циклотримеризации и трифункциональной поликонденсации, для которых общим является образование трех функциональных узлов, но механизм реакции различен.

В основе статистических подходов лежит гипотеза о том, что возникшие в результате химических превращений связи, вероятности образования которых просто рассчитываются из кинетической схемы, распределены в полимере наиболее вероятным образом. Поэтому концентрация любого структурного фрагмента может быть легко вычислена вероятностным путем, так как предполагается, что она пропорциональна вероятности реализации этой структуры. Отсюда

Сравнение реакций циклотримеризации и простой трифункциональной поликонденсации

Свойство	Трифункциональная поликонденсация	Циклотримеризация
$F_0(s)$	$(1 - \alpha + \alpha s)^3$	$(1 - \alpha + \alpha s^2)^2$
$F_1(s)$	$(1 - \alpha + \alpha s)^2$	$(1 - \alpha + \alpha s^2)$
\bar{P}_n	$\frac{1}{1 - \frac{3\alpha}{2}}$	$\frac{1}{1 - \frac{4\alpha}{3}}$
\bar{P}_w	$\frac{1 + \alpha}{1 - 2\alpha}$	$\frac{1 + 2\alpha}{1 - 2\alpha}$
S	$\left(\frac{1 - \alpha}{\alpha}\right)^3$	$\left(\frac{1 - \alpha}{\alpha}\right)^2$

видно, что нет никаких ограничений в применении этого подхода: таким способом можно рассчитывать ММР полимерных цепей любой структуры и сложности, состав и строение макромолекул сополимеров, строение сетчатых полимеров. Эта особенность статистического подхода оказывается весьма привлекательной.

Результаты вероятностного анализа сведены в таблицу, в которой наряду с основными исходными формулами теории ветвящихся процессов [2] применительно к рассматриваемым реакциям, представлены также зависимость средних степеней полимеризации и выхода золь-фракции S от конверсии α . Это сопоставление показывает, что, во-первых, использование теории ветвящихся процессов позволяет получать экспериментально определяемые соотношения. Во-вторых, как видно, различие в механизмах получения сетчатых полимеров сказалось бы одинаковыми трехфункциональными узлами ведет и к различию характера этих зависимостей, хотя, к примеру, в работах [16, 17] утверждается, что результат расчета точки геля в процессе циклотримеризации согласуется с теорией Флори–Штокмайера.

Таким образом, выполненный анализ показал связь между кинетическими характеристиками процесса циклотримеризации и исходными параметрами (РТФ) системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaka: Cornell Univ. Press, 1953.
2. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
3. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
4. Панкратов В.А., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 3. С. 530.
5. Житинкина А.К., Шибанова Н.А., Тараканов О.Г. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 1866.
6. Выгодский Я.С., Панкратов В.А. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 10. С. 1864.
7. Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузаев А.И., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1304.
8. Бадамшина Э.Р., Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузаев А.И., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 157.
9. Badamshina E.R., Grigorjeva V.A., Komratova V.V., Kuzaev A.I., Ol'khov Yu.A., Lodygina V.P., Gorbushina G.A., Baturin S.M. // Int. J. Polym. Mater. 1993. V. 19. № 1/2. P. 117.
10. Бадамшина Э.Р., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Комратова В.В., Червонный А.Д., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 498.
11. Rozenberg B.A. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 75. № 1. P. 113.
12. Розенберг Б.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1473.
13. Karkanas P.I., Partridge I.K., Attwood D. // Polym. Int. 1996. V. 41. № 1. P. 183.
14. Riccardi C.C., Borrajo J. // Polym. Int. 1993. V. 32. № 2. P. 241.
15. Stanford J.L., Stepto R.F.T. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1975. V. 71. № 9. P. 1292.
16. Gupta A.M. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 3459.
17. Williams R.J.J., Vazquez A., Pascault J.P. // Polym. Bull. 1992. V. 28. № 2. P. 219.
18. Bauer M., Bauer J., Kühn G. // Acta Polymerica. 1986. B. 37. № 4. S. 715.
19. Bauer J., Bauer M. // Acta Polymerica. 1987. B. 38. № 1. S. 16.
20. Bauer M., Bauer J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 30. P. 1.
21. Bauer M., Bauer J., Jährig S. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 45. P. 97.
22. Gupta A., Macosco C.W. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 45. P. 105.
23. Кучанов С.И., Повоцкая Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2190.

On the Kinetics of Cyclotrimerization

V. I. Irzhak

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—The general kinetics laws of the cyclotrimerization reaction, which is characteristic of diisocyanates, cyanates, and some other monomers, are considered. It is shown that there exists a fundamental difference in the kinetics of this reaction and common trifunctional polycondensation.