

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+542.952.6

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
 1,3-ДИОКСОЛАНА

Г. М. ЧИЛЬ-ГЕВОРГЯН

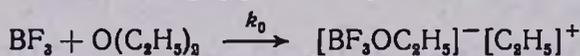
Предложен механизм инициирования реакции полимеризации 1,3-диоксолана. Выведены кинетические уравнения, удовлетворяющие экспериментальным данным.

В последнее время возрос интерес к исследованию полимеризации 1,3-диоксолана.

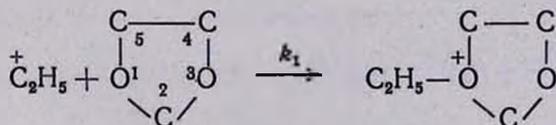
В работе Чиль-Геворгяна и сотрудников [1] исследована кинетика полимеризации 1,3-диоксолана в зависимости от концентрации мономера, инициатора и температуры с использованием двойного калориметра с компенсационным методом измерения [2].

Цель настоящей работы дать механизм элементарных актов и кинетику реакции полимеризации 1,3-диоксолана в присутствии инициатора эфирата трехфтористого бора.

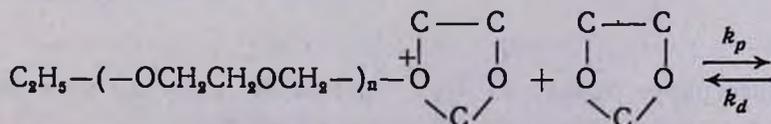
Добавленный комплекс  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  в реакционной среде не устойчив и сразу разлагается на  $BF_3$  и  $O(C_2H_5)_2$ . Реакция начинается взаимодействием  $BF_3$  с  $O(C_2H_5)_2$  по следующей схеме.

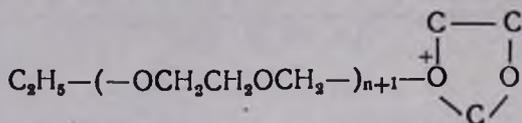


Следующим шагом после гетеролитической диссоциации является соединение алкил-иона с мономером, т. е. 1,3-диоксоланом, с образованием оксоний-иона



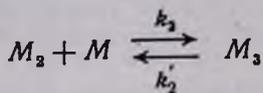
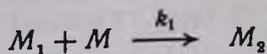
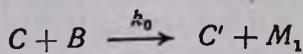
Окада и сотрудники, а также другие авторы [3] приводят 4 аргумента в пользу того, что цикл 1,3-диоксолана размыкается по связи  $O_2-C_2$ . Таким образом, механизм акта роста цепи можно написать следующим образом:



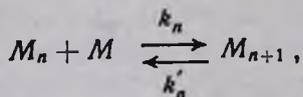


Эта реакция обратима и при некоторой концентрации мономера, называемой равновесной, устанавливается кинетическое равновесие т. е. скорость роста цепи равняется скорости деполимеризации.

Для этих реакций можно схематически написать следующие элементарные акты



.....



.....

где  $C$  — текущая концентрация  $\text{BF}_3$

$B$  — " " "  $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

$C'$  — " " "  $\text{BF}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5^-$  аниона

$M_1$  — " " "  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  катиона

$M$  — " " " мономера

$M_n$  —  $n=2, 3, 4, \dots$  растущих цепей.

Из этих элементарных актов, для реакции полимеризации можем написать следующие дифференциальные уравнения.

$$\frac{dB}{dt} = -K_0 B^2 \quad \text{так как } |C| = |B|$$

$$\frac{dM_1}{dt} = K_0 B^2 - K_1 M M_1$$

$$\frac{dM_2}{dt} = K_1 M M_1 - K_2 M M_2 + K_2' M_3 \quad (1)$$

.....

$$\frac{dM_n}{dt} = K_{n-1} M M_{n-1} - K_n M_n M + K_n' M_{n+1} - K_{n-1}' M_n$$

.....

Интегрируя первое из этих уравнений, получим уравнение изменения концентрации сокатализатора во времени

$$B = \frac{B_0}{1 + K_0 B_0 t}$$

Суммируя все уравнения (1), получим следующее соотношение

$$\frac{dB}{dt} + \frac{dM_1}{dt} + \frac{dM_2}{dt} + \dots + \frac{dM_n}{dt} + \dots = 0,$$

т. е. изменение сумм всех центров, активных и неактивных, равно нулю, как и следовало ожидать. А сумма растущих цепей равна

$$\sum_{n=1}^{\infty} M_n = B_0 \left( 1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t} \right).$$

Если константа элементарных актов роста цепи не зависит от длины растущих цепей, то для расхода мономера можем написать следующее уравнение (при  $K_1 = K_2 = \dots = K_p$  и  $K'_2 = K'_3 = \dots = Kd$ ).

$$\begin{aligned} V_H &= -\frac{dM}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} K_n M M_n - \sum_{n=2}^{\infty} K'_n M_{n+1} \approx \\ &\approx K_p (M - M_e) B_0 \left( 1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t} \right), \end{aligned}$$

где

$$M_e = \frac{K_d}{K_p}.$$

Наряду с этим, одновременно идет реакция расходования мономера, катализируемая образовавшимся полимером. Если принять, что каталитическое действие полимера прямо пропорционально его концентрации, рассчитанной на звено, то уравнение скорости расхода мономера примет следующий вид:

$$V_C = -\frac{dM}{dt} = K'_p (M - M_e) (M_0 - M) B_0 \left( 1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t} \right),$$

а общая скорость будет равняться сумме скоростей некаталитической и каталитической реакций полимеризации.

$$V = V_H + V_C = K'_p (M - M_e) (\alpha + M_0 - M) B_0 \left( 1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t} \right), \quad (2)$$

где  $\alpha = \frac{K_p}{K'_p}$  отношение констант скоростей роста цепи некаталитической и каталитической реакций.

Интегрируя уравнение (2), получаем следующее выражение для текущей концентрации мономера.

$$M = \frac{D(M_0 - M_e)(\alpha + M_0) + \alpha M_e}{\alpha + D(M_0 - M_e)},$$

где

$$D = \exp \left[ -K_p' B_0 (\alpha + M_0 - M_e) \left( t - \frac{\ln(1 + K_0 B_0 t)}{K_0 B_0} \right) \right].$$

После подставления значения  $M$  в уравнении (2)<sup>2</sup> для скорости расходования мономера окончательно получаем следующее выражение

$$V \equiv -\frac{dM}{dt} = K_p B_0 D \frac{(M_0 - M_e) (\alpha + M_0 - M_e)^2}{[\alpha + D(M_0 - M_e)]^2} \times \\ \times \left( 1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t} \right) \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}.$$

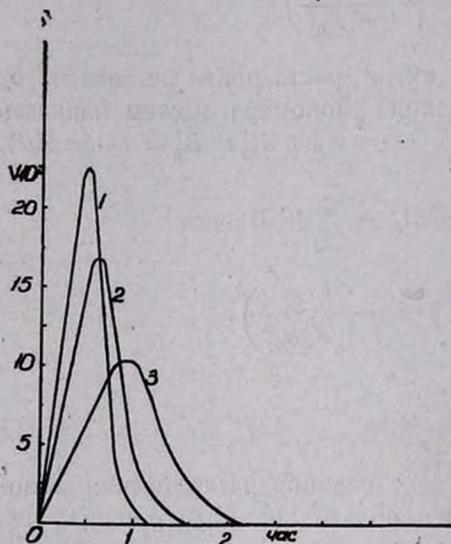


Рис. 1. Теоретические кривые зависимости скорости реакции полимеризации 1,3-диоксолана от концентрации инициатора при 70°C и  $M_0 = 9,5$  моль/л, 1—0,02 моль/л, 2—0,015 моль/л, 3—0,01 моль/л.

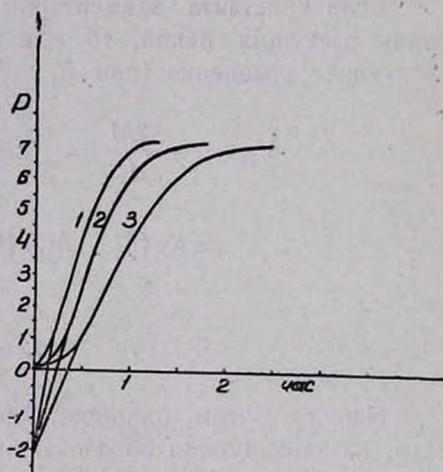


Рис. 2. Теоретические кривые кинетики полимеризации 1,3-диоксолана в координатах превращение мономера—время с различными концентрациями инициатора при 70°C и  $M_0 = 9,5$  моль/л, 1—0,02 моль/л, 2—0,015 моль/л, 3—0,01 моль/л.

Концентрацию мономера в момент максимальной скорости получаем, приравнявая нулю производную скорости по мономеру, т. е.

$$\frac{dV}{dM} = 0, \text{ откуда } M(V_{\max}) \approx \frac{\alpha + M_0 + M_e}{2}.$$

Такое соотношение подтверждается опытом.

Максимальная скорость выражается следующим образом

$$V_{\max} = \frac{K_p'}{4} (\alpha + M_0 - M_e)^2 B_0 \left( 1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t} \right)$$

а для концентрации полимера—следующим

$$P = M_0 - M = \frac{\alpha (M_0 - M_e) (1 - D)}{\alpha + D(M_0 - M_e)}.$$

На рисунках 1—6 представлены теоретические кривые по выведенным уравнениям кинетики реакции полимеризации 1,3-диоксолана в зависимости от концентрации инициатора и мономера. Как видно на рисунке 7 теоретическая кривая удовлетворительно совпадает с экспериментальной.

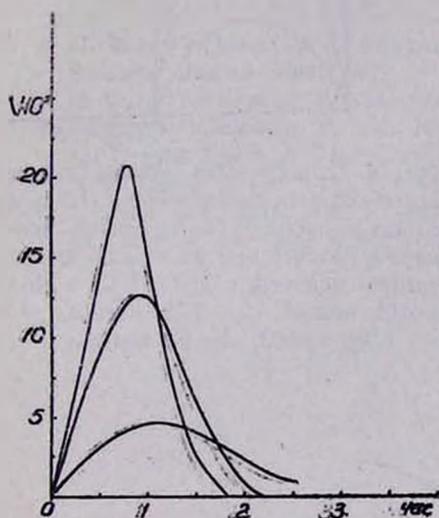


Рис. 3. Теоретические кривые зависимости скорости полимеризации 1,3-диоксолана от концентрации мономера при 70°C и  $I_0 = 0,01$  моль/л, 1 — 12,5 моль/л, 2 — 9,5 моль/л, 3 — 6,5 моль/л.

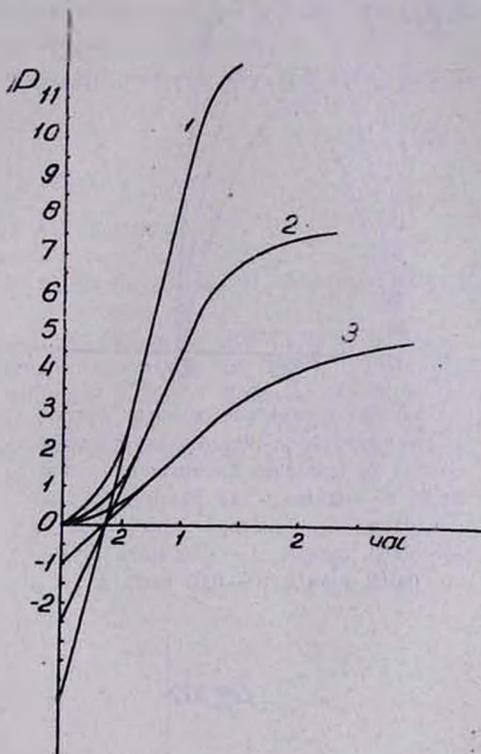


Рис. 4. Теоретические кривые кинетики полимеризации 1,3-диоксолана в координатах превращение мономера—время с различными концентрациями мономера при 70°C и  $I_0 = 0,01$  моль/л, 1 — 12,5 моль/л, 2 — 9,5 моль/л, 3 — 6,5 моль/л.

Из анализа этих кривых получаем выражение для индукционного периода

$$\tau = \frac{1}{K_0 V_0},$$

что графически определяется как точка пересечения касательной к точке перегиба S-образных кинетических кривых с осью времени. Как видно,  $\tau$  обратно пропорционально концентрации инициатора и не зависит от концентрации мономера, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

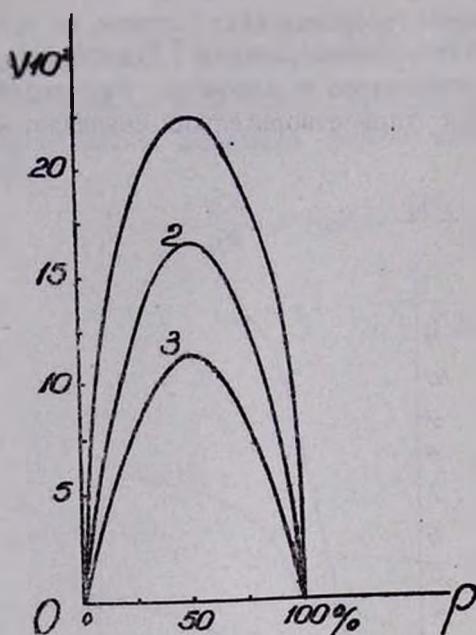


Рис. 5. Теоретические кривые зависимости скорости полимеризации 1,3-диоксолана от процента превращения мономера в полимер для различных концентраций инициатора при  $70^{\circ}\text{C}$  и  $Mo = 9,5$  моль/л, 1 — 0,02 моль/л, 2 — 0,015 моль/л, 3 — 0,01 моль/л.

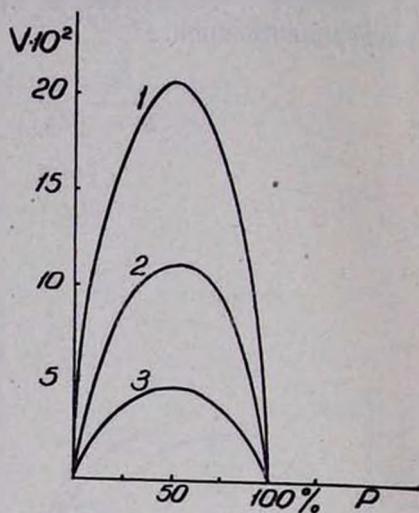


Рис. 6. Теоретические кривые зависимости скорости полимеризации 1,3-диоксолана от процента превращения мономера в полимер для различных концентраций мономера при  $70^{\circ}\text{C}$  и  $Io = 0,01$  моль/л, 1 — 12,5 моль/л, 2 — 9,5 моль/л, 3 — 6,5 моль/л.

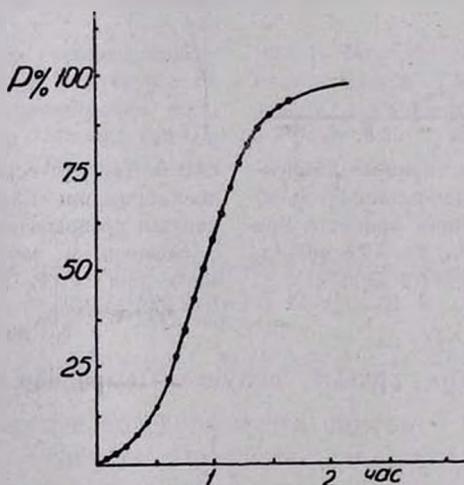


Рис. 7. Сравнительные кинетические кривые полимеризации 1,3-диоксолана — — — теоретическая ● экспериментальная.

## 1,3-ԴԻՕՔՍՈՒԱՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ ՈՒ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Դ. Մ. ԶԻԼ-ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ա Վ

Տրված է 1,3-դիօքսոլանի պոլիմերացման տարրական ակտերի մեխանիզմը՝  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  որպես հարուցիչի ներկալուծվածքի նկատի ունենալով առաջացած պոլիմերի կատալիտիկ ազդեցությունը:

Արտածված են փորձնական փաստերին բավարարող կինետիկական հավասարումներ:

## Л. И. Т: Е Р А. Т. У Р. А.

1. Գ. Մ. Կիլ-Գեօրգյան, Ա. Կ. Բոնեցկայա, Շ. Մ. Տկուրատով, Ն. Շ. Ենիկոլոպյան, Կոսմոմոլ. սոեդ., 9, 1363 (1967).
2. Գ. Մ. Կիլ-Գեօրգյան, Ա. Կ. Բոնեցկայա, Շ. Մ. Տկուրատով, ԶՓՄ, 39, 1794 (1965).
3. Մ. Օկադա, Կ. Կամաշիտա, Կ. Իշիի, Makromol. Chem., 80, 196 (1964); Կ. Հինե, Physical Organic Chemistry, Mc Graw-Hill, 1956, p. 244; Բ. Տալոմաա, Ա. Կանաանթերա, Acta Chem. Scand., 15, 871 (1961); Տ. Կոօփեր, Մ. Կ. Ֆրազեր, Վ. Կերրարդ, J. Chem. Soc., 1961, 5545; Վ. Կոօփեր, Վ. Կերրարդ, Makromol., Chem., 62, 1 (1963); Օ. Կեդեր, Arkiv. Kemi, 6, 523 (1954).