ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XX, № 11, 1967

УДК 541.24+542.952.5

УСКОРЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИОКСОЛАНА И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС ПОЛИ-1,3-ДИОКСОЛАНА

Г. М. ЧИЛЬ-ГЕВОРГЯН

Обсуждены и детализированы причины, вызывающие ускорение реакции полимеризации 1,3-диоксолана. О молекулярном весе поли-1,3-диоксолана.

В последнее время часто исследуют реакцию полимеризации 1,3-диоксолана [1]. В связи с этим важное значение имеет выяснение некоторых особенностей скорости, ускорение этой реакции и молекулярный вес поли-1,3-диоксолана.

Нами был [2] предложен механизм элементарных актов реакции полимеризации 1,3-диоксолана в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в качестве инициатора. Как показано, реакция полимеризации носит самоускоряющийся характер, что объясняется изменением дипольного момента реакционной среды в процессе полимеризации.

Интересно детально рассмотреть причины, приводящие к ускорению.

Приведенное в работе [2] кинетическое уравнение реакции полимеризации 1,3-диоксолана имеет следующий вид:

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

где

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

K_p — константа скорости роста цепи некаталитической реакции, K'_p — константа скорости роста цепи каталитической реакции, K_0—константа скорости гетеролитической диссоциации сокатализатора, B_0 — начальная концентрация сокатализатора, M_0 — начальная концентрация мономера, M_e — равновесная концентрация мономера, $\alpha = K_p / K'_p$.

Если это уравнение продифференцировать по времени, то получим ускорение реакции полимеризации, которое выражается следующим образом:

$$a = \frac{K_p K_0 B_0^2 D (M_0 - M_e)(\alpha + M_0 - M_e)^2}{(1 + K_0 B_0 t)^2 [\alpha + D(M_0 - M_e)]^2} +$$

$$+ \frac{2K_p K_p' B_0^2 D^2 (M_0 - M_e)^2 (\alpha + M_0 - M_e)^3 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t}\right)^2}{[\alpha + D(M_0 - M_e)]^3} -$$

$$- \frac{K_p K_p' B_0^2 D (M_0 - M_e)(\alpha + M_0 - M_e)^3 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t}\right)^2}{[\alpha + D(M_0 - M_e)]^2}$$

Это уравнение состоит из трех слагаемых; первое:

$$a_н = \frac{K_p K_0 B_0^2 D (M_0 - M_e)(\alpha + M_0 - M_e)^2}{(1 + K_0 B_0 t)^2 [\alpha + D(M_0 - M_e)]^2},$$

второе:

$$a_с = \frac{2K_p K_p' B_0^2 D^2 (M_0 - M_e)^2 (\alpha + M_0 - M_e)^3 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t}\right)^2}{[\alpha + D(M_0 - M_e)]^3},$$

третье:

$$a_м = - \frac{K_p K_p' B_0^2 D (M_0 - M_e)(\alpha + M_0 - M_e)^3 \left(1 - \frac{1}{1 + K_0 B_0 t}\right)^2}{[\alpha + D(M_0 - M_e)]^2}.$$

Первое из них обусловлено медленным образованием активных центров (по мере увеличения общего числа активных центров скорость реакции увеличивается). Второе слагаемое обусловлено каталитическим действием образовавшегося полимера, ускоряющего реакцию. Так как количество полимера изменяется со временем, изменяется и его ускоряющее действие. Третье слагаемое обусловлено изменением концентрации мономера со временем вследствие его превращения в полимер, что замедляет реакцию (отрицательное ускорение).

Общее ускорение есть сумма трех ускорений, которые показаны на рисунке 1, где $a_н$ — ускорение, обусловленное изменением числа активных центров, $a_с$ — ускорение обусловленное каталитическим действием образовавшегося полимера, $a_м$ — ускорение, обусловленное изменением концентрации мономера, $a = a_н + a_с + a_м$ (общее ускорение). Из кинетических уравнений можно получить закономерность изменения среднего молекулярного веса поли-1,3-диоксолана следующим образом. Не учитывая передачи цепи и разрыва, изменение со временем среднего молекулярного веса полимера получится разделением общего количества образовавшегося полимера на число активных центров в тот же момент времени, т. е.

$$\overline{P}_g(t) = \frac{P}{B^+} = \frac{\alpha(M_0 - M_e)(1-D)M_D}{[\alpha + D(M_0 - M_e)]\,B_0\left(1 - \frac{1}{1+K_0B_0t}\right)},$$

где M_D — молекулярный вес мономера.

На рисунке 2 показано изменение средней величины макромолекулы, выраженное в числе звеньев. Как видно из рисунка, средняя величина макромолекулы меняется с ускорением (как и скорость полимеризации) и проходит через максимум. Достижение максимального по величине среднего молекулярного веса совпадает с окончанием реакции роста цепи и установлением динамического равновесия, когда скорость реакции роста цепи равна скорости деполимеризации. Но к этому времени еще не закончено образование активных центров, и поэтому средняя величина макромолекул уменьшается до полной активации всех молекул инициатора. Таким образом, уменьшаясь со временем, средняя величина макромолекул стремится к определенному значению, выражаемому следующим отношением при $t \to \infty$:

$$\overline{P}_{g_\infty} = \frac{P}{B_0} = \frac{M_0 - M_e}{B_0}.$$

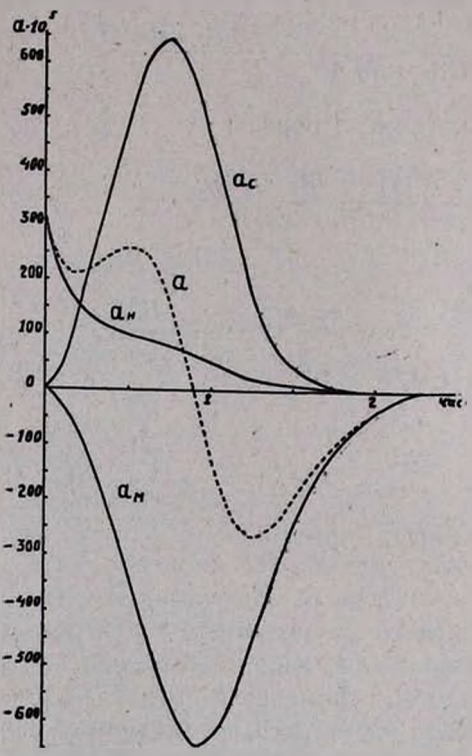

Рис. 1. Ускорение реакции полимеризации 1,3-диоксолана при $t=70°C$, $M_0=9{,}5$ моль/л, $B_0=0{,}01$ моль/л. $[a] = \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{мин.}^2}\right]$.

На рисунке 3 показано изменение средней величины макромолекулы в координатах $\overline{P}_g - P$. Как видно из рисунка, средняя величина макромолекул увеличивается до полного завершения образования полимера, уменьшается по мере образования активных центров и при $t \to \infty$ достигает постоянной величины $\overline{P}_{g_\infty}$.

Автор выражает благодарность В. А. Даниеляну за обсуждение результатов работы.

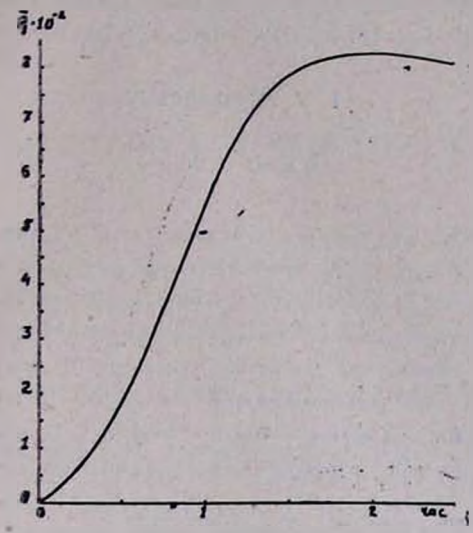

Рис. 2. Средняя величина макромолекулы поли-1,3-диоксолана при $t=70°C$. $M_0=$ $=9,5$ моль/л, $B_0=0,01$ моль/л.

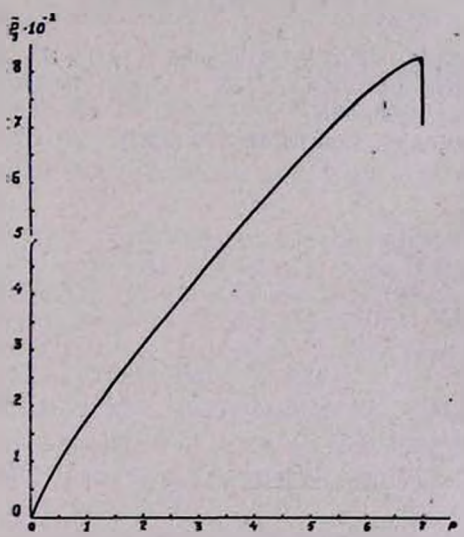

Рис. 3. Средняя величина макромолекулы поли-1,3-диоксолана в зависимости от выхода полимера P.

Центральная научно-исследовательская
физико-техническая лаборатория
АН АрмССР

Поступило 10 II 1967

1,3-ԴԻՕՔՍՈԼԱՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՊՈԼԻ-1,3-ԴԻՕՔՍՈԼԱՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇԻՌԸ

Գ. Մ. ՉԻԼ-ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ամփոփում

1,3-Դիօքսոլանի պոլիմերացման ռեակցիան ինքնաարագացման բնույթ ունի։ Քննարկված և բնութագրված են այդ ինքնաարագացման պատճառները, որոնք երեքն են. առաջինը՝ ակտիվ կենտրոնների դանդաղ աճը, երկրորդը՝ ռեակցիայի ժամանակ ստացված պոլիմերի կատալիտիկ ազդեցությունը և երրորդը՝ մոնոմերի քանակի նվազումը ծախսի հետևանքով։

Կինետիկական հավասարումներից ստացված է միջին մոլեկուլային կշիռը, որը նույնպես արագացումով է մեծանում ժամանակի ընթացքում, հասնելով առավելագույն արժեքին, այնուհետև փոքրանում և ստանում որոշակի հաստատուն արժեք՝ $\overline{P}_{w\infty} = \frac{M_0 - M_e}{B_0}$ *։*

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Okada, J. Jamashita, J. Jshii,* Makromol. Chem., 80, 196 (1964); *М. Кучера, Ю. Пихлер,* Высокомол. соед., 7, 3, 10 (1965); *S. Gorin, L. Monnerie,* Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2047.
2. *Г. М. Чиль-Геворгян,* Арм. хим. ж., 20, 779 (1967).