

А. А. КУЗНЕЦОВ, В. И. ИРЖАК, Б. А. РОЗЕНБЕРГ,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

ОБ УЧАСТИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Одна из наиболее характерных особенностей полимеризации гетероциклов заключается в том, что образующиеся макромолекулы содержат в составе основной цепи те же функциональные группы, что и молекулы циклического мономера. Это означает, что при определенных условиях макромолекулы могут принимать участие в тех же реакциях, что и молекулы мономера. В последние годы это стало предметом самого пристального внимания исследователей (1-3). Показано, что рассматриваемые реакции играют важную роль в кинетике процессов образования гетероцепных полимеров путем полимеризации гетероциклов и в значительной мере определяют свойства образующегося полимера.

Априори можно было ожидать участия макромолекул не только в актах роста цепи, но и в актах инициирования. В общем виде реакции инициирования в этом случае можно записать следующим образом:



где I — катализатор; R_i^* — растущая активная макромолекула с длиной i ; M — мономер; P_j — мертвая макромолекула с длиной j ; k_1 и k_2 — константы скорости инициирования при взаимодействии катализатора с мономером и с полимером соответственно.

Можно ожидать два предельных случая влияния образующихся макромолекул на процесс инициирования.

1. Если $k_1 \ll k_2$, то, очевидно, должно наблюдаться прогрессивное увеличение скорости накопления активных центров в полимеризационной системе, а следовательно, и полимеризация должна носить явно выраженный автокаталитический характер. Наблюдаемый порядок реакции должен при этом понижаться.

2. Образующиеся полимерные молекулы могут давать комплексы с молекулами катализатора, не приводя к образованию активного растущего центра. Естественно, в этом случае макромолекула играет роль своеобразного ингибитора. Наблюдаемый порядок реакции должен при этом повы-

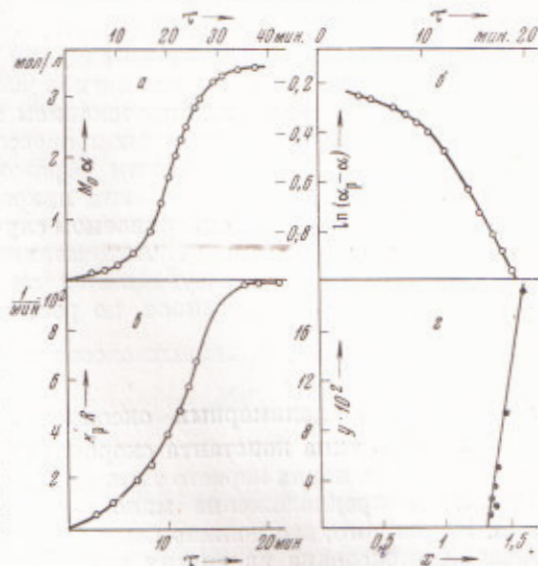


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации диоксолана, $M_0 = 4,5$ мол/л, в растворе хлористого метилена в присутствии эфирата трифтористого бора, $C_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л при 20° (объяснения к кривым см. в тексте)

пяться. Такая ситуация, вероятно, имеет место при иницировании полимеризации простых циклических эфиров льюисовскими кислотами.

В настоящей работе нами экспериментально обнаружено участие макромолекул в актах иницирования при катионной полимеризации циклических ацеталей при исследовании полимеризации 1,3-диоксолана под действием эфирата трехфтористого бора.

Полимеризация протекает с явно выраженным индукционным периодом (рис. 1а). Анализ показывает, что при медленном иницировании,

протекающем при взаимодействии мономера и катализатора, индукционный период не должен зависеть от начальной концентрации катализатора и обратно пропорционален начальной концентрации мономера (4). Тем не менее, как видно из рис. 2, наблюдается четкая обратно пропорциональная зависимость величины индукционного периода от концентрации катализатора. В то же время тот факт, что полимеризация диоксолана в присутствии триалкилоксониевых солей или некоторых других катализаторов (5) протекает без индукционного периода, дает основание считать, что в рассматриваемом случае период индукции не может быть объяснен процессом ингибирования на каких-либо примесях

или протеканием каких-либо параллельных равновесных процессов (4).

Таким образом, остаются две возможности объяснения природы периода индукции в рассматриваемом случае:

1. Автокатализ реакции иницирования образующимися макромолекулами.
2. Иницирование мгновенное, но рост цепи протекает

в центрах двух типов: а) линейных оксониевых ионах $\sim\text{O}^+\text{CH}_2$ и б) полимерных оксониевых ионах $\sim\text{O}^+\text{CH}_2$, причем на ионе последнего типа константа скорости роста цепи должна быть намного больше, чем на ионах первого типа (6).

Последнее предположение маловероятно с чисто химической точки зрения. Кроме того, это должно было бы быть общим явлением при полимеризации диоксолана на других катализаторах, хотя хорошо известно, что при мгновенном иницировании кинетика полимеризации диоксолана весьма проста и хорошо описывается при предположении, что рост цепи осуществляется на активных центрах лишь первого типа.

Таким образом, следует считать, что в данном случае действительно осуществляется автокатализ образующимися полимерными молекулами.

В соответствии с ожидаемым, добавки полидиоксолана и метилала (низкомолекулярного соединения, моделирующего звено полимерной цепи) существенно снижают величину периода индукции (рис. 3).

С учетом обратимой реакции и схемы (1) можно записать соотношение

$$\frac{C_0}{\alpha} \left[\ln \left(1 - \frac{R^*}{C_0} \right) + \frac{R^*}{C_0} \right] = -\gamma + (\gamma\alpha_p + \beta) \frac{\ln(1 - \alpha/\alpha_p)}{\alpha}, \quad (2)$$

где α и α_p — текущая и равновесная глубина полимеризации; R^* — текущая концентрация активных центров; C_0 — начальная концентрация катализатора; $\gamma = M_0(k_2' - k_1')$; $k_1' = k_1/k_p$; $k_2' = k_2/k_p$; $\beta = M_0 \left(k_0' \frac{P_0}{M_0} + k_i' \right)$, P_0 — концентрация добавки полимера. Это уравнение

может быть описано уравнением прямой в координатах

$$\frac{C_0}{a} \left[\ln \left(1 - \frac{R^*}{C_0} \right) + \frac{R^*}{C_0} \right] - \frac{\ln(1 - a/a_p)}{a},$$

но для этого необходимо знать характер изменения величины R^*/C_0 с глубиной превращения a .

Для расчета величины R^*/C_0 преобразуем уравнение для глубины полимеризации

$$da/dt = k_p R^* (a_p - a) \quad (3)$$

к виду

$$-d \ln(a_p - a) / dt = k_p R^*. \quad (4)$$

Построив кривую в координатах $\ln(a_p - a) - t$ (рис. 1б) и графически продифференцировав ее, можно построить кривую зависимости $k_p R^*$ от t (рис. 1в). Как видно из рисунка, кривая, как и следовало ожидать, имеет S-образный характер. Предельное значение $k_p R^*$, очевидно, равно $k_p C_0$. Отсюда легко может быть получено значение R^*/C_0 при различных a . Экспериментальные данные хорошо спрямляются в соответ-

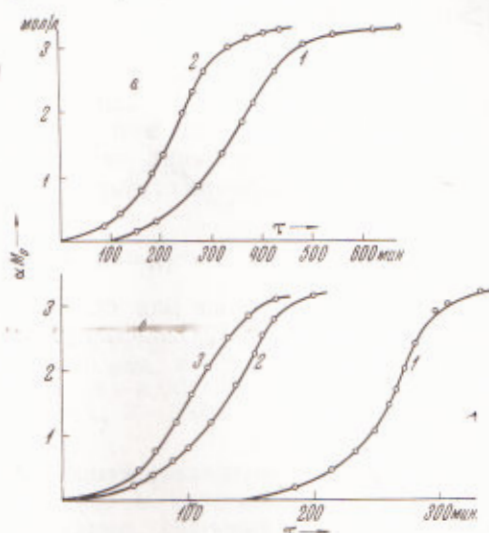


Рис. 3. Влияние добавок полидиоксо-
солана (а) и метилаля (б) на кинетику
полимеризации диоксолана $M_0 = 4,5$ мол/л в растворе хлористого метилена под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $C_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л при 20° при $P_0 = 0$ (а1); 0,1 мол/л (а2); 0 (б1); $2,4 \cdot 10^{-2}$ мол/л (б2) и $4,8 \cdot 10^{-2}$ мол/л (б3)

ствии с уравнением (2) (рис. 1г), что свидетельствует о правильности предлагаемого механизма иницирования.

Относительные константы скорости иницирования полимеризации диоксолана под действием эфира трехфтористого бора при 20°C при взаимодействии катализатора с мономером и с полимером соответственно равны $k_1' = 3,5 \cdot 10^{-3}$, $k_2' = 0,189$, $k_2/k_1 = 54$.

Следует отметить, что аналогичное соотношение в реакционной способности наблюдается при кислотном гидролизе линейных и циклических ацеталей (7).

Филиал Института химической физики
Академии наук СССР
п. о. Черноголовка Моск. обл.

Поступило
16 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Усп. хим., 35, 714 (1966). ² Н. С. Ениколопян, Сборн. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», 1966, стр. 431. ³ С. П. Давтян, Б. А. Розенберг и др., Kinetics and Mechanism of Polyreactions, 1, Budapest, 1969, p. 183. ⁴ Г. В. Ракова, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 6, 2178 (1964). ⁵ Е. Л. Берман, Е. Б. Людвиг и др., Там же, А11, 200 (1969). ⁶ Е. Б. Людвиг, Е. Л. Берман и др., ДАН, 186, 1132 (1969). ⁷ A. Scrabal, W. Stocmair, H. Schreiner, Zs. Phys. Chem., A169, 177 (1934).