ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 35 Chemia z.5 1961

Z. JEDLIŃSKI

Katedra Technologii Organicznych Powłok Ochronnych

# KINETYKA POLIMERYZACJI CZTERO-O-OLEILO-METYLO-α,D-GLIKOPIRANOZYDU

W poprzednich doniesieniach 1,2) przedstawiono przebieg syntez i budowę nowych estrów tłuszczowych metylo-α, D-glikopiranozydu.

Otrzymany według opisanej uprzednio metody cztero-O-oleilo-metylo-α,D-glikopiranozyd, zawierający w cząsteczce cztery wiązania podwójne, poddano polimeryzacji i zbadano kinetykę tego procesu, określając rząd i stałą szybkości reakcji. Poza aspektem czysto teoretycznym praca ta miała również znaczenie praktyczne, ponieważ nienasycone estry α-metyloglikozydu mogą znaleźć szerokie zastosowanie w procesach polimeryzacji jako nowego typu monomery.

Jako punkt wyjścia w tych badaniach przyjęto określenie stopnia postępu reakcji. Według CAROTHERSA 3) i FLORY'EGO 4), stopień postępu reakcji (p) podaje stosunek grup funkcjonalnych jednego rodzaju, które przereagowały po określonym czasie polimeryzacji do liczby tych grup na początku reakcji. Zatem:

$$p = \frac{A_o - A}{A_o}, \qquad p = 1 - \frac{A}{A_o}$$

$$1 - p = \frac{A}{A_o}, \qquad \frac{1}{1-p} = \frac{A_o}{A} = x \quad \text{(średni stopień polimeryzacji)}$$

$A_o$ = liczba grup funkcyjnych obecnych na początku reakcji.

A = liczba grup funkcyjnych obecnych po określonym czasie t.

Ogólne równanie kinetyczne dla reakcji pierwszego rzędu ma postać:

$$k_I t = \ln \frac{C_o}{C}, \text{ gdzie } C = \text{zmienne stężenie,}$$

$$C_o = \frac{A_o}{V} \quad \text{i} \quad C = \frac{A}{V} \quad \text{zatem}$$

pomijając ewentualne zmiany objętości w czasie polimeryzacji można napisać:

$$k_I t = \ln \frac{A_o}{A} = \ln \frac{1}{1 - p}$$

$$k_I = \frac{\ln \frac{1}{1 - p}}{t} \qquad (1)$$

Dla reakcji drugiego rzędu równanie kinetyczne przybiera postać:

$$kt = \frac{C_o - C}{C_o \cdot C} \qquad \text{stąd po podstawieniu}$$

zamiast wartości stężeń liczby grup A otrzymujemy po przekształceniu:

$$kt = \frac{A_o - A_o (1 - p)}{A_o^2 (1 - p)} = \frac{1 - (1 - p)}{A_o (1 - p)}$$

$$ktA_o = \frac{1}{1 - p} - 1, \qquad K_{II} = \frac{\frac{1}{1 - p} - 1}{tA_o} \qquad (2)$$

Dla reakcji trzeciego rzędu, wprowadzając te same założenia, otrzymujemy:

$$2\,kt = \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_o^2}$$

$$2\,ktA_o^2 = \frac{1}{(1-p)^2} - 1$$

$$k_{III} = \frac{\frac{1}{(1-p)^2} - 1}{2\,tA_o^2} \qquad (3)$$

W przypadku polimeryzacji nienasyconych estrów stopień postępu reakcji można wyrazić zgodnie z definicją jako stosunek ilości wykorzystanych wiązań podwójnych do ilości wiązań podwójnych na początku reakcji. Dla monometrów o wiązaniach podwójnych izolowanych miarą ilości wiązań podwójnych jest liczba jodowa. A zatem:

$$p = \frac{LI_o - LIt}{LI_o} \qquad \text{gdzie}$$

$LJ_o$ - liczba jodowa na początku reakcji

$IJ_t$ - liczba jodowa po czasie t

Po przekształceniu poprzedniego wzoru otrzymujemy:

$$p = 1 - \frac{LIt}{LI_o}$$

$$1 - p = \frac{LIt}{LI_o} \qquad \text{stąd} \qquad \frac{1}{1-p} = \frac{LI_o}{LIt} = x$$

Podstawiając w równaniach 1,2,3, zamiast $A_o$ - $LI_o$ oraz obliczając stopień postępu reakcji ze wzorów wyprowadzonych na podstawie wartości liczb jodowych można wyznaczyć rząd i stałe szybkości polimeryzacji cztero-O-oleilo-metylo-$\alpha$, D-glikopiranozydu.

## Część doświadczalna

### Materiały wyjściowe

Cztero-O-oleilo-metylo-α,D-glikopiranozyd otrzymano opisaną uprzednio metodą 1) na drodze bezpośredniej estryfikacji z usuwaniem azeotropowym wody lub też działając chlorkiem kwasu olejowego na metylo-α, D-glikopiranozyd w pirydynie.
Własności tego związku były następujące:
jasno-słomkowa ciecz nie redukuje płynu Fehlinga:
$n_D^{20}$ - 1,4760; liczba jodowa - 71,2

Procentowa zawartość acyli 84,7% (oblicz. 84,8%), ciężar cząsteczkowy oznaczony met. Rasta 1131.

Użyty do syntez metylo-α, D-glikopiranozyd ch.cz. o temp. topnienia 166,0°C otrzymano z Zakładu Chemii Organicznej Politechniki Gdańskiej.

Kwas olejowy suszono nad bezwodnym siarczanem sodu i sączono na gorąco. Miał on następujące własności:
liczba jodowa - 88,5; liczba neutralizacji - 198,1

### Polimeryzacja

Cztero-O-oleilo-metylo-α, D-glikopiranozyd umieszczono w 5 ml fiolkach szklanych, które po odpowietrzeniu w strumieniu gazu obojętnego, zatapiano. Następnie fiolki umieszczano w jednakowych warunkach w nagrzanym piecu elektrycznym. Polimeryzację estrów prowadzono w zatopionych fiolkach w temperaturach: w 240°C i w 280°C.
W określonych odstępach czasu wyjmowano po 1 fiolce z pieca i określano ubytek wiązań podwójnych, które weszły w reakcję, na podstawie oznaczenia liczb jodowych. Wyniki oznaczeń podano na wykresie oraz zestawiono w tablicach 1 i 2.

Obliczone stałe szybkości reakcji według równań (1,2,3) dla reakcji pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych zestawiono w tablicy 3 i 4.

## Omówienie wyników

Jak wynika z obliczeń stałych szybkości reakcji polimeryzacji cztero-O-oleilo-metylo-$\alpha$,D-glikopiranozydu, wartości $K_I$ i $K_{III}$ są zmienne w czasie, natomiast wartości $K_{II}$ wyznaczone według wzorów dla reakcji drugiego rzędu wykazują w przybliżeniu wielkość stałą w czasie polimeryzacji w stałej temperaturze.

Na podstawie niezmienności stałej szybkości reakcji można wnioskować, że reakcji polimeryzacji termicznej, beztlenowej cztero-O-oleilo-metylo-$\alpha$,D-glikopiranozydu przebiega według mechanizmu reakcji drugiego rzędu.

Wartość stałej szybkości reakcji cztero-O-oleilo-metylo-$\alpha$,D-glikopiranozydu wzrasta nieco z podwyższeniem temperatury polimeryzacji w granicach 240-280°C.

Średnie wartości stałej szybkości reakcji obliczone dla odpowiednich temperatur wynoszą:

dla temperatury 240°C $k = 0{,}9673 \cdot 10^{-4}$

" " 280°C $k = 1{,}1007 \cdot 10^{-4}$

Energia aktywacji wyliczona ze wzoru

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{1{,}9869} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$ wynosi 2569 kal/mol

## LITERATURA

1. Z.Jedliński, Roczniki Chem., 32, 1257 (1958)
2. Z.Jedliński, Bull.Acad.Polon.Sci - w druku.
3. W.H.Carothers, Trans.Faraday Soc. 32, 43 (1936)
4. P.J.Flory, J.Am.Chem.Soc. 3334 (1939).

Tablica 1

Zmiana własności cztero-oleilo-metylo-α,D-glikopiranozydu podczas polimeryzacji w temp. 240°C

| Czas | Liczba jodowa LJ | Współcz. zał. światła $n_D^{20}$ |
|---|---|---|
| 0 | 71,6 | 1,4760 |
| 2 | 70,5 | 1,4770 |
| 4 | 69,5 | 1,4774 |
| 8 | 67,8 | 1,4774 |
| 12 | 66,4 | 1,4775 |
| 16 | 65,3 | 1,4775 |
| 20 | 64,2 | 1,4778 |

Tablica 2

Zmiana własności cztero-oleilo-metylo-α,D-glikopiranozydu podczas polimeryzacji w temp. 280°C

| Czas | Liczba jodowa LJ | Współcz. zał. światła $n_D^{20}$ |
|---|---|---|
| 0 | 71,2 | 1,4760 |
| 2 | 69,6 | 1,4762 |
| 4 | 68,3 | 1,4762 |
| 8 | 66,3 | 1,4764 |
| 12 | 64,7 | 1,4770 |
| 16 | 63,3 | 1,4780 |
| 20 | 62,1 | 1,4781 |

Tablica 3

Polimeryzacja cztero-O-oleilo-metylo-$\alpha$,D-glikopiranozydu w temp. 240°C

| Lp. | czas godz. | LJ | $LJ_o - LJ$ | p | 1 - p | $(1-p)^{-1}$ | $(1-p)^{-2}$ | $\lg\frac{1}{1-p}$ | $\ln\frac{1}{1-p}$ | $k_I$ x10$^{-2}$ | $k_{II}$ x10$^{-4}$ | $k_{III}$ x10$^{-6}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 71,6 | 0,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | 2 | 70,5 | 1,1 | 0,0154 | 0,9846 | 1,0156 | 1,0314 | 0,0068 | 0,0157 | 0,7850 | 1,0893 | 1,5314 |
| 3 | 4 | 69,5 | 2,1 | 0,0293 | 0,9707 | 1,0302 | 1,0613 | 0,0129 | 0,0297 | 0,7425 | 1,0546 | 1,4945 |
| 4 | 8 | 67,8 | 3,8 | 0,0531 | 0,9469 | 1,0561 | 1,1153 | 0,0237 | 0,0546 | 0,6825 | 0,9795 | 1,4055 |
| 5 | 12 | 66,4 | 5,2 | 0,0726 | 0,9274 | 1,0783 | 1,1627 | 0,0327 | 0,0753 | 0,6275 | 0,9114 | 1,3228 |
| 6 | 16 | 65,3 | 6,3 | 0,0880 | 0,9120 | 1,0965 | 1,2023 | 0,0400 | 0,0921 | 0,5756 | 0,9631 | 1,2340 |

Tablica 4

Polimeryzacja cztero-O-oleilo-metylo-$\alpha$,D-glikopiranozydu w temp. 280°C

| Lp. | czas godz. | LJ | $LJ_o - LJ$ | p | 1-p | $(1-p)^{-1}$ | $(1-p)^{-2}$ | $\lg\frac{1}{1-p}$ | $\ln\frac{1}{1-p}$ | $k_I$ x10$^{-2}$ | $k_{II}$ x10$^{-4}$ | $k_{III}$ x10$^{-6}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 71,2 | 0,0 | 0,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 | 0,0000 | 0,0000 | - | - | - |
| 2 | 2 | 69,6 | 1,6 | 0,0225 | 0,9775 | 1,0230 | 1,0465 | 0,0098 | 0,0226 | 1,1300 | 1,651 | 2,2934 |
| 3 | 4 | 68,3 | 2,9 | 0,0407 | 0,9593 | 1,0424 | 1,0866 | 0,0181 | 0,0417 | 1,0425 | 1,4887 | 2,1356 |
| 4 | 8 | 66,3 | 4,9 | 0,0688 | 0,9312 | 1,0739 | 1,1533 | 0,0310 | 0,0714 | 0,8925 | 1,2976 | 1,8902 |
| 5 | 12 | 64,7 | 6,5 | 0,0913 | 0,9087 | 1,1005 | 1,2111 | 0,0416 | 0,0958 | 0,7983 | 1,1759 | 1,7352 |
| 6 | 16 | 63,3 | 7,9 | 0,1110 | 0,8890 | 1,1249 | 1,2654 | 0,0511 | 0,1177 | 0,7356 | 1,0966 | 1,6349 |
| 7 | 20 | 62,1 | 9,1 | 0,1278 | 0,8722 | 1,1465 | 1,3145 | 0,0594 | 0,1368 | 0,6840 | 1,0284 | 1,5505 |

## Резюме

### Кинетика полимеризации тетра-о-олеил-метил-α-D-гликопиранозида

Проведена реакция полимеризации тетра-о-олеил-метил-α-D-гликопиранозида при температуре 240° и 280°C. Вычислены средние значения констани скорости полимеризации на основе идного числа и коэфициента преломления света n .

Как следует из расчётов констани скорости реакции полимеризации тетра-олеил-метил-α-D-гликопиранозида значения $k_I$ и $k_{III}$ изменяются во времени, в то время как значения $k_{II}$, вычисленные по уравнению второго ряда, стаются, приблизительно, без изменения во время полимеризации при постоянной температуре.

На основании постоянства константы скорости реакции можна сделать выводы, что термическая полимеризация тетра-о-олеил-метил-α-D-гликопиранозида в отсутствии кислорода протекает согласно механичну реакцию второго ряда.

Значение константы скорости реакции полимеризации тетра-о-олеил-метил-α-D-гликопиранозида увеличивается немного при повышении температуры полимеризации в границах 240—280°C.

Средние значения константы скорости реакции, вычисление при соответствующих температурах, равны:

при температуре 240°C $k = 0{,}9673 \cdot 10^{-4}$

при температуре 280°C $k = 0{,}1007 \cdot 10^{-4}$

Энергия активации, вычисленная по уравнению

$$ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{1{,}9869}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$ равна 2569 $\frac{\text{кал.}}{\text{мол.}}$

## ZUSAMMENFASSUNG

### Zur Kinetyk der Polymerisation des Tetra-O-Oleil-Methyl-$\alpha$,D-Glukopyranosydes

Es wurden die Mittelwerte der Polymerisationgeschwindigkeitskonstanten auf Grund der ermittelten Jodzahlen und der Brechungsindex-Werte $n_D^{20}$ berechnet.

Es wurde festgestellt, dass die $k_{II}$-Werte, welche nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung ermittelt wurden, einen konstanten Wert während der Polymerisation bei konstanter Temperatur aufweisen.

Aus diesem Grunde kann man schliessen, dass die thermische Polymerisation des Tetra-O-Oleil-Methyl-$\alpha$,D-Glukopyranosydes als Reaktion zweiter Ordnung verläuft.

Die Werte der Reaktiongeschwindigkeitskonstanten des Tetra-O-Oleil-Methyl-$\alpha$,D-Glukopyranosydes steigen ein wenig bei Erhöhung der Polymerisationstemperatur von 240°C bis 280°C.

Die Mittelwerte der Reaktiongeschwindigkeitskonstanten, berechnet für entsprechende Temperaturen betragen:

bei 240°C $k = 0{,}9673 \cdot 10^{-4}$

bei 280°C $k = 1{,}1007 \cdot 10^{-4}$

Die Aktivierungsenergie berechnet nach der Gleichung

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{1{,}9869} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$ beträgt 2569 cal/Mol

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA