

УДК 66.095.264

ПРИРОДА ИНДУКЦИОННОГО ПЕРИОДА  
ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА

*Г. В. Ракова, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопян*

За последнее время в печати появился ряд работ по кационной полимеризации триоксана в твердой фазе и в растворе, в которых рассматриваются общие закономерности процесса, затрагиваются вопросы кинетики, предлагается механизм полимеризации через карбоний- и оксоний-ионы [1—5].

Целью нашей работы является изучение кинетики кационной полимеризации триоксана (ТО) и выяснение механизма процесса. Нами исследовалась полимеризация ТО в растворе в хлористом метилене и нитробензоле под действием  $\text{SnCl}_4$ .

Важной особенностью кинетики полимеризации ТО в растворе является наличие ярко выраженного индукционного периода, природа которого строго не установлена. Можно представить несколько причин, приводящих к появлению периода индукции, поэтому однозначное решение вопроса возможно только на основании строгого кинетического анализа.

Наиболее вероятной причиной появления индукционного периода может быть обычно наблюдающееся при ионной полимеризации медленное зарождение активных центров. Образование активных центров схематически можно представить как реакцию триоксана с катализатором:



Накопление активных центров во времени для этого случая описывается уравнением:

$$[\text{X}] = [\text{C}_0] (1 - e^{-k_0[\text{T}]t}), \quad (2)$$

где  $k_0$  — константа скорости инициирования,  $[\text{T}]$  — концентрация триоксана,  $[\text{X}]$  — концентрация активных центров,  $[\text{C}_0] = [\text{X}] + [\text{C}]$  — общая концентрация катализатора.

Скорость расхода триоксана или накопления полимера будет:

$$\frac{d\Pi}{dt} = k_p [\text{T}] [\text{X}], \quad (3)$$

где  $k_p$  — константа роста полимерных цепей.

Проинтегрировав уравнение (3) с учетом уравнения (2), получим:

$$\Pi = k_p [\text{T}] [\text{C}_0] t + \frac{k_p [\text{C}_0]}{k} (e^{-k_0[\text{T}]t} - 1). \quad (4)$$

Для данного значения  $k_0[\text{T}]$  и различных  $[\text{C}_0]$  уравнение (4) приводит к кинетическим кривым  $I, I'$  и  $I''$  (рис. 1).

Уравнение асимптот этих кривых будет:

$$\Pi = k_p [T] [C_0] t - \frac{k_p [C_0]}{k_0} \quad (5)$$

Как видно из рис. 1, асимптоты, представленные в виде прямых 2, 2' и 2'', отсекают на оси ординат отрезки  $l = k_p [C_0] / k_0$  и на оси абсцисс отрезок:

$$\tau = 1 / k_0 [T]. \quad (6)$$

Таким образом, индукционный период ( $\tau$ ), будучи функцией концентрации ТО и константы инцидирования, не зависит от концентрации катализатора.

Следует отметить, что условие (6) может являться критерием установления медленного зарождения активных центров при ионной полимеризации. Естественно, если оценить индукционный период как время достижения определенной (малой) конверсии, то можно не обнаружить, что  $\tau$  не зависит от  $C_0$ ; вернее, будет иметь место зависимость дробных степеней. Если же индукционный период представить как точку пересечения асимптот с осью абсцисс (практически асимптота — касательная для точки перегиба), то медленное зарождение активных центров приведет к независимости  $\tau$  от  $C_0$ .

Однако такой вывод не согласуется с нашими экспериментальными данными. Как показано на рис. 2, а и б, при полимеризации ТО под действием  $\text{SnCl}_4$  в хлористом метилене и нитробензоле индукционный период обратно пропорционален концентрации катализатора.

Наличие индукционного периода при полимеризации ТО в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  под действием  $\text{BF}_3$  Керн и Якс объясняют тем, что при реакции катализатора

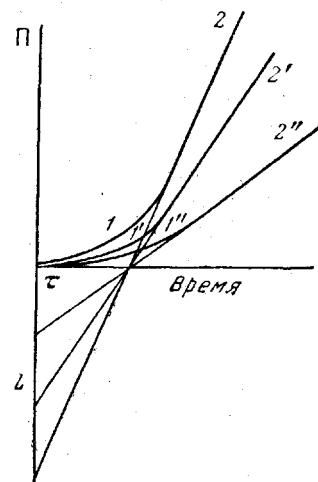


Рис. 1. Графическое выражение уравнения (4)

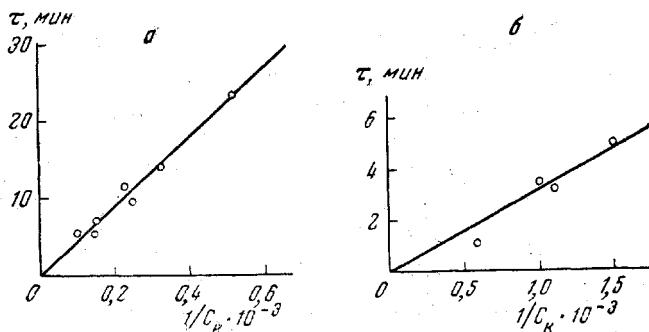
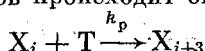


Рис. 2. Зависимость индукционного периода от  $1 / C_K$  при полимеризации триоксана под действием  $\text{SnCl}_4$  при  $30^\circ$ : а — в хлористом метилене ( $C_m = 3,0$  моль/л), б — в нитробензоле ( $C_m = 3,2$  моль/л)

с ТО сначала выделяется мономерный формальдегид до определенной равновесной концентрации и только после этого начинается собственно рост полимерных цепей.

Для кинетического анализа этого случая предположим, что первый акт зарождения активных центров происходит быстро. Акт роста цепи будет:



где  $X_i$  и  $X_{i+3}$  — активные полимерные молекулы с  $i$  и  $(i+3)$  звеньями формальдегида в цепи.

Но наряду с присоединением новых молекул ТО происходит также отрыв мономерных звеньев формальдегида от активного конца растущей цепи. Обычно эта реакция не может быть замечена, поскольку происходит отщепление тех же самых мономерных единиц, но в данном случае полимер образуется из ТО, а в результате деструкции выделяется формальдегид:

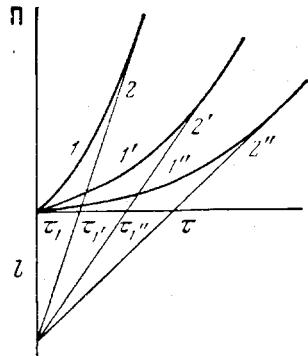
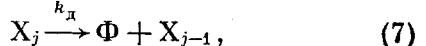
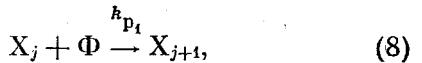


Рис. 3. Графическое выражение уравнений (13) и (14)



где  $k_d$  — константа деструкции,  $\Phi$  — мономерный формальдегид.

Формальдегид расходуется в реакции полимеризации



где  $k_{p_1}$  — константа скорости реакции полимерных цепей с формальдегидом.

Скорость накопления формальдегида в системе будет описываться уравнением:

$$\frac{d\Phi}{dt} = k_d [X] - k_{p_1} [X][\Phi]. \quad (9)$$

Поскольку зарождение является быстрым актом, считаем, что введенный катализатор сразу переходит в активные центры, т. е.  $C = X$ .

Концентрация формальдегида в системе к моменту  $t$  будет:

$$[\Phi] = \frac{k_d}{k_{p_1}} (1 - e^{-k_{p_1} t}), \quad (10)$$

откуда стационарная концентрация формальдегида

$$[\Phi_{st}] = \frac{k_d}{k_{p_1}}. \quad (11)$$

Скорость образования полимера в ходе процесса равна

$$\frac{d\Pi}{dt} = k_p [T][C] + k_{p_1} [\Phi][C] - k_d [C]. \quad (12)$$

После интегрирования (12) имеем

$$[\Pi] = k_p [T][C]t + \frac{k_d}{k_{p_1}} (e^{-k_{p_1}[C]t} - 1). \quad (13)$$

Асимптота  $\Pi = f(t)$  при  $t \rightarrow \infty$  будет описываться уравнением:

$$[\Pi] = k_p [C][T]t - \frac{k_d}{k_{p_1}}. \quad (14)$$

Из уравнения (14) для периода индукции получим

$$\tau = \frac{k_d}{k_{p_1} k_p [T][C]}. \quad (15)$$

Графическое выражение уравнений (13) и (14) дано на рис. 3.

На оси абсцисс прямые  $2,2'$  и  $2''$  отсекают отрезки  $\tau_1$ ,  $\tau_1'$  и  $\tau_1''$ , равные периоду индукции, на оси ординат — отрезок  $l = k_d / k_p$ , т. е. величину, соответствующую стационарной концентрации формальдегида. Тангенс угла наклона прямых  $2,2'$  и  $2''$  (рис. 3) равен  $k_p[T][C]$ , т. е. максимальной скорости полимеризации ТО. Таким образом, зная величину индукционного периода и скорость полимеризации, можно рассчитать стацио-

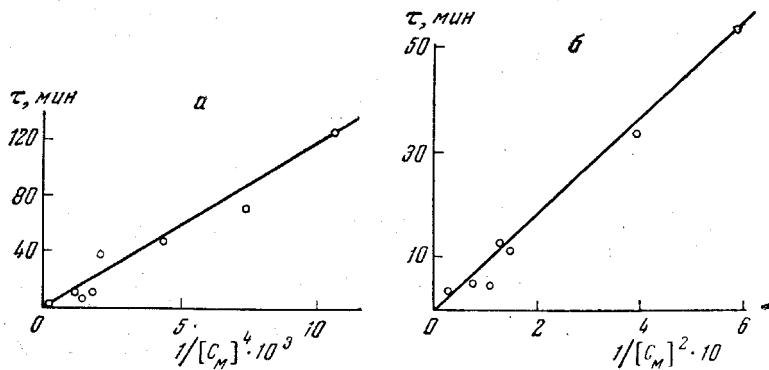


Рис. 4. Зависимость индукционного периода при полимеризации триоксана под действием  $\text{SnCl}_4$  при  $30^\circ$ : *a* — от  $1/[C_m]^4$  в хлористом метаноле ( $C_K = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л); *b* — от  $1/[C_m]^2$  в нитробензоле ( $C_K = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

нарную концентрацию формальдегида, и наоборот:

$$\Phi_{ct} = \tau w_{\max} = \frac{k_d}{k_p}.$$

Пользуясь экспериментальными значениями индукционного периода и максимальной скорости полимеризации, мы рассчитали величину стационарной концентрации формальдегида (см. таблицу).

Значения стационарной концентрации формальдегида, рассчитанные по формуле  $\Phi_{ct} = \tau w_{\max}$

Растворитель	$C_m$ , моль/л	$C_K \cdot 10^3$ , моль/л	$\tau_{\text{эксп.}}$ , мин.	$w_{\max}$ , моль/л·мин	$C_{\Phi \text{расч.}}$ , моль/л
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,75	4,0	90	0,001	0,07
То же	2,64	4,0	25	0,004	0,10
»	3,32	4,55	10	0,006	0,06
»	3,32	6,9	5	0,030	0,15
»	3,32	8,0	4	0,034	0,13
»	5,56	3,8	0,5	0,200	0,10
»	5,35	4,0	0,17	0,300	0,06
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	1,68	4,0	7	0,010	0,07
То же	2,5	1,0	8	0,027	0,21
»	2,9	1,0	1	0,090	0,09
»	2,85	2,0	1	0,11	0,11
»	3,6	2,0	0,5	0,24	0,12

Как видно из таблицы, рассчитанная предельная концентрация формальдегида того же порядка, что и определенная Керном [1].

По приведенному выше варианту индукционный период обратно пропорционален начальной концентрации ТО и катализатора. Экспериментальные данные показывают, что индукционный период полимеризации ТО в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и нитробензоле под действием  $\text{SnCl}_4$  прямо пропорционален обратной величине исходной концентрации катализатора (рис. 2, *a* и *b*).

С концентрацией мономера индукционный период связан более сложной зависимостью. Так, в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  индукционный период пропорционален обратной величине концентрации ТО в четвертой степени (рис. 4, а), а в нитробензоле — обратной величине концентрации мономера во второй степени (рис. 4, б). Объяснение полученному факту будет дано в следующей статье. Как видно из уравнения (10), накопление формальдегида в про-

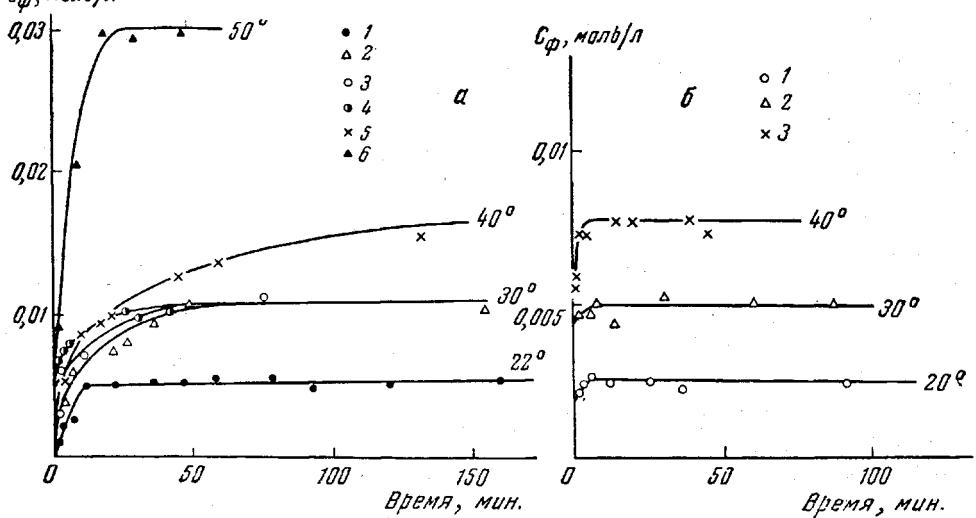


Рис. 5. Кривые накопления формальдегида при полимеризации триоксана в бензоле:  
а — под действием  $\text{SnCl}_4$ .

Концентрации триоксана и  $\text{SnCl}_4$  (моль/л) соответственно: 1 — 2,3 и  $3,8 \cdot 10^{-3}$ ; 2 — 2,3 и  $3,8 \cdot 10^{-3}$ ; 3 — 2,2 и  $7,7 \cdot 10^{-3}$ ; 4 — 4,45 и  $3,8 \cdot 10^{-3}$ ; 5 — 1,88 и  $3,8 \cdot 10^{-3}$ ; 6 — 6,00 и  $3,8 \cdot 10^{-3}$ ;

б — то же под действием эфирата  $\text{BF}_3$ .

Концентрация триоксана и эфирата  $\text{BF}_3$  (моль/л) соответственно: 1 — 2,3 и  $4,3 \cdot 10^{-3}$ ; 2 — 2,3 и  $4,7 \cdot 10^{-3}$ ; 3 — 2,3 и  $4,3 \cdot 10^{-3}$

цессе полимеризации при быстром зарождении активных центров должно происходить без индукционного периода, тогда как кривые, полученные Керном [1], имеют S-образный вид. Это может иметь место при медленном зарождении активных центров и накоплении формальдегида до равновесной концентрации. Совместное решение уравнений (2) и (9) приводит к следующему выражению:

$$[\Phi] = \frac{k_d}{k_{p_1}} \left[ 1 - \exp \left\{ -k_p [C_0] t - \frac{k_{p_1} [C_0]}{k_0 [T]} (e^{k_0 [T] t} + 1) \right\} \right], \quad (16)$$

т. е. накопление формальдегида происходит с самоускорением, связанным с медленным образованием активных центров. Подставив уравнение (16) в (12) и учитывая, что накопление активных центров в системе выражается уравнением (2), решим уравнение (12).

В конечном результате данный вариант приводит к следующей зависимости индукционного периода от концентрации мономера и катализатора:

$$\tau = \frac{1}{k_0 [T]} + \frac{k_d}{k_{p_1} \cdot k_p [T]} \cdot \frac{1}{[C_0]}, \quad (17)$$

т. е. индукционный период складывается из периода индукции, связанного с медленным инициированием и с накоплением формальдегида.

$$\tau = \tau_{\text{ин}} + \tau_{\Phi}, \quad (18)$$

где  $\tau_{ин}$  — индукционный период инициирования,  $\tau_0$  — индукционный период, связанный с накоплением формальдегида.

Таким образом, в зависимости от механизма образования активных центров полимеризации можно получить различного вида кривые накопления формальдегида в ходе процесса. Действительно, при полимеризации ТО в присутствии  $BF_3$  в  $CH_2Cl_2$  наблюдается явный период индукции, тогда как накопление формальдегида при полимеризации в присутствии  $SnCl_4$  и эфирата  $BF_3$  в бензоле происходит без индукционного периода (рис. 5, а и б).

Это противоречие можно объяснить тем, что разные катализаторы в различных растворителях действуют неодинаково: в случае  $BF_3$  в  $CH_2Cl_2$  образование центров полимеризации является медленным актом, а при полимеризации в присутствии  $SnCl_4$  и эфирата  $BF_3$  в бензоле активные центры образуются быстро. С другой стороны, если предположить, что формальдегид при взаимодействии с катализатором мгновенно образует активные центры и что в наших опытах формальдегид мог присутствовать в виде следов в ТО, то мы (хотя полярографический метод позволяет определять формальдегид с точностью до 0,001%) должны получить кривую накопления формальдегида без индукционного периода.

Найденные нами значения предельной концентрации формальдегида меньше концентрации, определенной Керном, и в случае эфирата  $BF_3$  получены значительно более низкие значения, чем для  $SnCl_4$ . Возможно, это является результатом применения различных растворителей. Не исключено также, что природа инициатора играет большую роль в этом процессе. Тогда мы имеем дело не с равновесной, а со стационарной концентрацией формальдегида.

Энергия активации, рассчитанная из полученных предельных концентраций формальдегида, равна 13 и 12 ккал/моль соответственно для  $SnCl_4$  и эфирата  $BF_3$  (рис. 6). Как и следовало ожидать, эти значения близки к величине теплоты полимеризации. Энергия активации, вычисленная по двум температурам (0 и 30°) для  $BF_3$  по данным [1], равна 22 ккал/моль.

### Экспериментальная часть

Измерение кинетики полимеризации ТО осуществляли дилатометрическим методом. Заполнение реакционных ампул ТО растворителем и катализатором производили в вакууме и в атмосфере сухого аргона.

Формальдегид определяли полярографическим и сульфитным методами (точку нейтрализации фиксировали на pH-метре) \*. Триоксан в эфире обрабатывали металлическим натрием, эфир отгоняли, затем на ректификационной колонке перегоняли над металлическим натрием ТО. Дополнительную осушку производили на вакуумной установке при заполнении ампул. Хлористый метилен промывали концентрированной серной кислотой, раствором щелочи и водой и сушили хлористым кальцием, силикагелем и аллюмосиликатом. Нитробензол подвергали дробной кристаллизации, сушили пятиокисью фосфора, перегоняли и хранили в атмосфере аргона. Бензол обрабатывали серной кислотой, промывали раствором соды и водой и сушили хлористым кальцием и металлическим натрием.  $SnCl_4$  кипятили над  $P_2O_5$  и перегоняли. Растворы  $SnCl_4$  в хлористом метилене и бензоле хранили в атмосфере сухого аргона.

\* Измерения проводил В. Л. Лебедев.

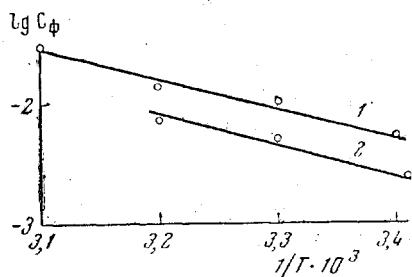


Рис. 6. Зависимость  $lg C_\phi$  от  $1/T$  при полимеризации триоксана в бензоле.

С — равновесная концентрация формальдегида; 1 —  $SnCl_4$ ; 2 — эфират  $BF_3$ .

## Выводы

1. Проведен кинетический анализ возможных причин, приводящих к индукционному периоду при полимеризации триоксана.
2. Индукционный период при полимеризации триоксана при 30° в хлористом метилене и нитробензоле обратно пропорционален концентрации  $\text{SnCl}_4$ .
3. Индукционный период в нитробензоле обратно пропорционален концентрации мономера во второй степени, в хлористом метилене — обратно пропорционален концентрации триоксана в четвертой степени.
4. Определены равновесные концентрации формальдегида в полимеризующейся системе. Из температурной зависимости равновесных концентраций формальдегида найдены энергии активации для  $\text{SnCl}_4$  и эфирата  $\text{BF}_3$ , которые равны 13 и 12 ккал/моль соответственно.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 II 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kern, V. Jaacks, J. Polymer Sci., 48, 399, 1960; Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 280.
2. S. Okamura, T. Higashimura, A. Tanaka, Makromolek. Chem., 51, 217, 1962.
3. S. Okamura, T. Higashimura, A. Tanaka, J. Chem. Soc. Japan, 65, 712, 1962.
4. W. Kern et al., Angew. Chem., 73, 177, 1961.
5. W. Jaacks, W. Kern, Makromolek. Chem., 62, 1, 1963.

## THE NATURE OF THE INDUCTION PERIOD IN THE CATIONIC POLYMERIZATION OF TRIOXANE

G. V. Rakova, L. M. Romanov, N. S. Enikolopyan

### Summary

The induction period is a specific feature of the kinetics of cationic polymerization. An analysis of several possible causes of the appearance of an induction period has been made. A kinetic study of the  $\text{SnCl}_4$  catalyzed polymerization of trioxane in methylene chloride and nitrobenzene solution at 30° has shown that the induction period is inversely proportional to the  $\text{SnCl}_4$  concentration and to the fourth (in methylene chloride) and second (in nitrobenzene) degrees of the trioxane concentration. In the induction period formaldehyde is liberated until a certain equilibrium concentration is reached, the value of which depends on the temperature and catalyst ( $\text{SnCl}_4$  and  $\text{BF}_3$  etherate). The activation energies have been calculated to be 13 and 12 Kcal/mole.