

УДК 66.095.264 + 678.01 : 53 + 678.55

**ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА В ПРОЦЕССЕ  
КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА  
В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

*Э. В. Прут, Н. С. Ениколопян*

В [1] были опубликованы данные о кинетике полимеризации триоксана в твердой фазе. Для объяснения экспериментальных закономерностей была предложена кинетическая схема реакции полимеризации. В настоящей работе на основании этой схемы рассматривается изменение молекулярного веса полимера в ходе полимеризации в зависимости от температуры и концентрации катализатора. Полученные нами теоретические результаты сопоставлены с экспериментальными данными.

Согласно принятой кинетической схеме, число полимерных цепей  $N$  в момент времени  $t$  равно:

$$N = A_1(1 - e^{-k_{ii}t}) + A_2(1 - e^{-k_2t}), \quad (1)$$

где  $A_1$  — число молекул  $\text{SnCl}_4$ , адсорбированных на «заготовках», на которых инициирование протекает быстро с константой скорости инициирования  $k_{ii}$ ;  $A_2$  — число адсорбированных молекул  $\text{SnCl}_4$  на дефектах, на которых инициирование протекает с константой скорости  $k_{i2}$ :  $k_2$  — константа скорости выхода временно замороженного активного центра из дефекта, причем  $k_2 \ll k_{i2}$ . Выражение для молекулярного веса  $M$ , полученное без учета реакций передачи цепи, имеет вид:

$$M = \frac{Q}{N}, \quad (2)$$

где  $Q$  — глубина превращения, для которой справедливо следующее уравнение (1):

$$\begin{aligned} \alpha Q + \frac{\beta}{2} Q^2 &= \left(1 - \frac{k_2}{k_{ii} - k_0}\right) A_1(1 - e^{-k_{ii}t}) - \\ &- \frac{k_2}{k_{i2} - k_0} A_2(1 - e^{-k_{i2}t}) + \frac{k_2}{k_0} (A_1 + A_2)(1 - e^{-k_0 t}). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $\alpha$  — вероятность встречи активного центра растущей цепи с первоначально существующим дефектом;  $\beta Q$  — вероятность встречи активного центра с дефектом, образующимся при полимеризации;  $k_1$  — константа скорости роста цепи;  $k_0$  — константа скорости обрыва цепи.

Как следует из формул (1)–(3), зависимость молекулярного веса от глубины превращения при  $t < 1/k_{ii}$ , описывается выражением:

$$M = \frac{1}{\alpha + \frac{\beta}{2} Q + \frac{k_2 A_2 t}{Q}} \quad (4)$$

При  $t > 1/k_{i1}; 1/k_{i2}$ , когда уже произошло инициирование, выражение для молекулярного веса запишется в виде:

$$M = \frac{1}{\alpha + \frac{\beta}{2}Q - \frac{k_2 A_1 t}{Q}} \quad (5)$$

При  $t \rightarrow \infty$  молекулярный вес равен:

$$M_\infty = \frac{\frac{k_2}{k_0}}{\alpha + \frac{\beta}{2}Q_\infty}. \quad (6)$$

Зависимость молекулярного веса полиглиоксана от глубины превращения изучалась экспериментально. Методика проведения полимеризации была описана ранее [1]. Вязкость полимеров определяли в растворе в диметилформамиде при 150°. Расчет молекулярных весов проводили по формуле [2]:  $[\eta] = 4,4 \cdot 10^{-6} M_w^{0.66}$ .

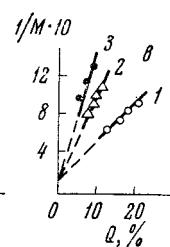
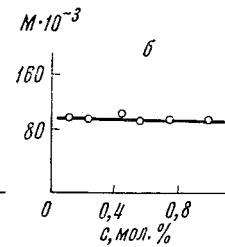
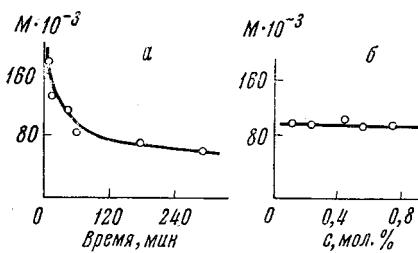


Рис. 1

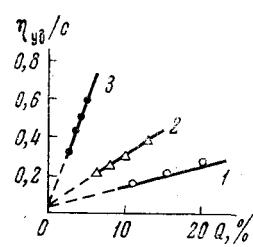


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость молекулярного веса ( $M$ ):  $a$  — от продолжительности полимеризации. Температура реакции 46°, концентрация  $\text{SnCl}_4$  0,22 мол.%;  $b$  — от концентрации  $\text{SnCl}_4$  ( $c$ ) для одной и той же глубины превращения (15%). Температура полимеризации 46°,  $c$  — от глубины превращения  $Q$  при разных температурах полимеризации:  $1 — 50^\circ, 2 — 35^\circ, 3 — 27^\circ$ . Концентрация  $\text{SnCl}_4$  0,56 мол.%

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости раствора полимера ( $\eta_{r0}/c$ ) от температуры полимеризации:

$1 — 50^\circ, 2 — 40^\circ, 3 — 20^\circ$ . Концентрация мономера в  $n$ -гексане 0,74 моль/л,  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 11,25$  ммоль/л

На рис. 1,  $a$  приведена полученная нами экспериментальная зависимость молекулярного веса от продолжительности реакции. Как видно из рисунка, молекулярный вес полиглиоксана падает с глубиной превращения в соответствии с формулами (4) — (6). Такое падение молекулярного веса полимера означает, что в процессе роста полимерной цепи происходит сильная ломка кристаллической решетки [1].

Из данных, приведенных на рис. 1,  $b$  видно, что молекулярный вес полиглиоксана не зависит от концентрации катализатора при одной и той же глубине превращения. Эта зависимость вытекает из формул (4) — (6) при  $Q = \text{const}$ .

С повышением температуры, вероятно, происходит «затечивание» дефектов, так как при этом скорость диффузии и изменения ориентации молекул мономера увеличивается. Таким образом, количество дефектов должно уменьшаться и молекулярный вес в соответствии с предполагаемой кинетической схемой должен расти. На рис. 1,  $c$  показано изменение молекулярного веса полиглиоксана от глубины превращения для разных температур реакции. Действительно, молекулярный вес растет с повышением температуры.

Рассчитанный из зависимости молекулярного веса от температуры температурный коэффициент  $\beta$  имеет отрицательное значение и равен

10 ккал/моль. Параметр  $\alpha$ , который является мерой вероятности встречи активного центра растущей цепи с первоначально существующим дефектом, не зависит от температуры. Оценка величин  $\alpha$  и  $\beta$  при 46° дает значения  $1 \cdot 10^{-6}$  и  $8 \cdot 10^{-7}$ . Таким образом, в начале реакции  $\alpha \sim \beta / 2Q$ , а затем  $\alpha < \beta / 2Q$ . Следовательно, как уже отмечалось выше, при катионной полимеризации триоксана в твердой фазе происходит сильное разупорядочение кристаллической решетки.

Полученные в настоящей статье экспериментальные и теоретические зависимости согласуются с данными работы Окамуры и др. [3]. Мы пересчитали экспериментальные результаты указанной работы по формулам, выведенным в данной статье. Полученная зависимость молекулярного веса полимера от глубины превращения для разных температур представлена на рис. 2. Рассчитанный из этих данных температурный коэффициент  $\beta$  равен —14 ккал/моль. Параметр  $\alpha$  не зависит от температуры.

Таким образом, наблюдается хорошее соответствие между полученными теоретическими расчетами и экспериментальными результатами.

### Выводы

1. На основе кинетической схемы для неизотропной полимеризации выведены формулы, описывающие изменение молекулярного веса с глубиной превращения.
2. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с полученными теоретическими зависимостями.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20 VIII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ал. Ал. Берлин, Г. М. Трофимова, Л. К. Пахомова, Э. В. Прут и др., Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Прага, 1966 г.
2. Н. С. Ениколопян, И. М. Бельговский, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1198, 1962.
3. S. Okamura, E. Kobayashi, T. Higashimura, Химия и технол. полимеров, 1964, № 1, 115.

### CHANGE OF MOLECULAR WEIGHT DURING THE PROCESS OF CATIONIC POLYMERIZATION OF TRIOXANE IN SOLID STATE

E. V. Prut, N. S. Enikolopyan

#### Summary

It has been studied the dependence of molecular weight of polytrioxane obtained in solid state in presence of  $\text{SnCl}_4$  on the degree of conversion as a function of temperature and  $\text{SnCl}_4$  concentration. Molecular weight is decreased during the course of the reaction, is increased with temperature and does not depend on the catalyst concentration for the same degree of conversion. The results obtained have been explained on the basis of proposed kinetic scheme of cationic solid state polymerization.