

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

1966

№ 7

УДК 66.095.26+678.55

ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ЙОДА

А. А. Берлин, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян

Был высказан ряд гипотез [1—3] относительно механизма протекания цепных реакций в твердой фазе. Так как полимеризация в твердой фазе инициировалась главным образом радиационным излучением, которое создает и ионы, и радикалы, и ионрадикалы, необходимо было выработать методы, позволяющие делать выводы о механизме полимеризации в каждом конкретном случае. Первые попытки представляли в основном автоматическое перенесение доказанного механизма полимеризации в жидкой фазе на твердую фазу. Однако такая аналогия могла оказаться ошибочной. Затем была предпринята попытка использования, как и в жидкой фазе, различных добавок. Оказалось, что действие примесей в твердой фазе существенно отличается от действия в жидкости. Их роль заключается преимущественно в различного рода изменениях и нарушениях кристаллической решетки мономера. Обычное же действие добавок, основанное на конкуренции актов роста и обрыва цепи, сильно уменьшается в связи с затрудненностью диффузии в твердом теле. Поэтому представляет большой интерес изучение кинетики каталитической полимеризации и сополимеризации в твердой фазе и структуры полученных полимеров и сравнение этих результатов с радиационной полимеризацией. Это даст возможность сделать более обоснованные выводы о механизме полимеризации.

Радиационная и пост-полимеризация триоксана является одним из наиболее кинетически изученных процессов в твердой фазе. Окамура с сотрудниками [4] изучали катионную полимеризацию кристаллов триоксана, помещенных в раствор эфирата BF_3 в *n*-гексане. Однако в этом случае большая локальная (поверхностная) концентрация активных центров и полимера оказывает существенное влияние на кинетику процесса. Если полимер создает дополнительные дефекты в кристалле, то молекулярный вес будет обратно пропорционален выходу полимера, а выход — прямо пропорционален квадратному корню из времени и концентрации катализатора [5], что и наблюдается в этой работе.

Для изучения кинетики каталитической твердофазной полимеризации нами была выбрана система триоксан — йод.

Экспериментальная часть

Раствор триоксана в серном эфире сушили NaOH , металлическим Na , выкристаллизовывали и эфир отгоняли в вакууме. Йод очищали двойной сублимацией. Катализатор (йод) растворяли в расплаве триоксана при 70—80° и раствор охлаждали жидким азотом; полимер при этом практически не образовывался (менее 0,1%). Стеклянные ампулы, содержащие 0,5—1,0 г реакционной смеси, нагревали в течение 3—5 мин. до температуры полимеризации. После окончания реакции смесь охлаждали и мономер отгоняли в вакууме. Выход полимера определяли гравиметрически. Вязкость раствора полимера в диметилформамиде измеряли при 150°.

Результаты и их обсуждение

Кинетическая кривая (рис. 1) полимеризации чистого триоксана может быть разделена на два участка. Первый (до 10 мин.) характеризуется большими скоростями (более 20%/час), но практически сразу после установления температуры скорость резко уменьшается и на втором участке небольшая скорость ($\sim 2,5\%/\text{час}$) полимеризации сохраняется значительное время (4–5 час.). Характеристическая вязкость $[\eta]$ также возрастает по ходу процесса. Экстраполяция кинетической кривой к нулевому времени дает на оси ординат отрезок, который мы будем в дальнейшем называть скачком. Наклон кинетической кривой на втором участке будем называть скоростью полимеризации.

Величины скачков и скоростей полимеризации пропорциональны концентрации катализатора (рис. 2, а). Молекулярные веса полимеров, полученных при одинаковой продолжительности полимеризации, не зависят от концентрации катализатора. Ниже приведены $[\eta]$ полимеров при различных концентрациях катализатора (температура полимеризации 55° , продолжительность — 1 час):

$[I_2] \cdot 10^3 \text{ моль/моль}$	1,5	1,6	2,2	4,9	6,5	6,6
$[\eta]$	0,08	0,1	0,082	0,066	0,079	0,094

Скорость полимеризации и скачок в сильной степени зависят от температуры. Энергия активации скачка $E_a = 46 \text{ ккал/моль}$, а энергия активации скорости полимеризации $E = 74 \text{ ккал/моль}$ (рис. 2, б). Молекулярный вес, однако, слабо зависит от температуры. Ниже приведены $[\eta]$ полимеров при различных температурах процесса (концентрация катализатора $1,5 \cdot 10^3 \text{ моль/моль}$, продолжительность полимеризации 1 час):

Температура, $^\circ\text{C}$	53	55	58,5	60
$[\eta]$	0,076	0,08	0,08	0,086

Предельный выход полимера пропорционален корню квадратному из концентрации катализатора (рис. 3).

В [6] нами была предложена кинетическая схема неизотропной полимеризации в твердой фазе. Остановимся несколько подробнее на этой схеме применительно к нашему случаю. При быстром охлаждении расплава триоксана с йодом получается, по-видимому, сильно дефектный кристалл мономера с вкраплениями кристаллов йода. При этом инициирование может происходить на границе триоксан — йод в катализитически активных местах кристалла йода, причем концентрация этих мест зависит от температуры. Большая активность йода при полимеризации в твердой фазе, по сравнению с жидкой, может объясняться облегчением акта ионизации на поверхности кристаллического йода. После акта инициирования, благодаря большой константе роста (k_1) в направлении оси C кристалла мономера, активный центр быстро доходит до дефекта в мономерном кристалле, образуя полимерную цепь. Дефектом будем называть примесь или отсутствие мономера в узле кристаллической решетки, или такое положение мономера, при котором его присоединение к активному центру невозможно.

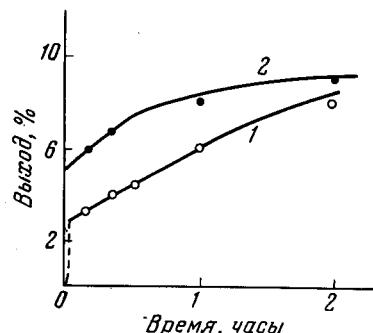


Рис. 1. Зависимость выхода (1) и $[\eta]$ (2) от времени полимеризации

Температура полимеризации 55° ; концентрация катализатора $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/моль}$

Тогда дальнейшее продолжение роста полимерной цепи возможно только после выхода активного центра из дефекта с константой скорости k_2 и затем — полимеризации по оси C до дефекта. Обозначим активный центр,

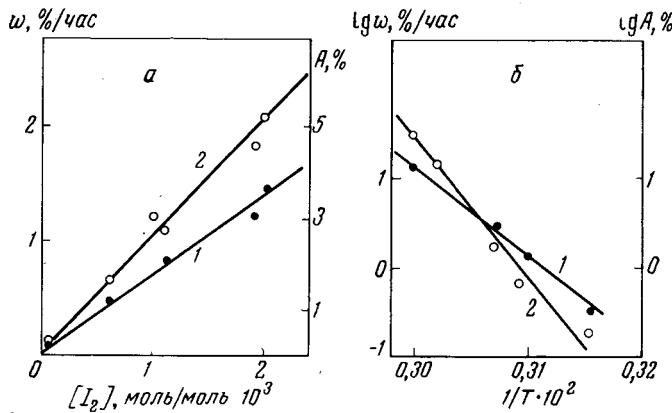


Рис. 2. Зависимость скачка (A) (1) и скорости полимеризации (2): а — от концентрации катализатора (температура полимеризации 55°); б — от температуры (концентрация катализатора $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/моль)

способный вести полимеризацию с константой k_1 , как R_1 , а активный центр, «замороженный» у дефекта, — R_2 .

Если считать, что инициирование проходит мгновенно и не учитывать гибели активных центров, то дифференциальные уравнения для R_1 , R_2 и выхода полимера Π запишутся в виде:

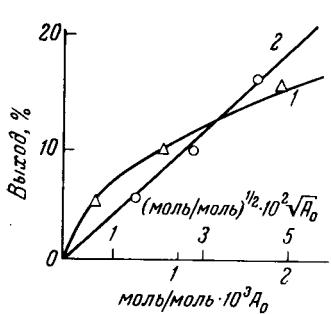


Рис. 3. Зависимость предельного выхода полимера от концентрации катализатора (1) и корня из концентрации катализатора (2) (температура полимеризации 55°)

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} &= -k_1 a R_1 + k_2 R_2, \\ \frac{dR_2}{dt} &= k_1 a R_1 - k_2 R_2, \\ \frac{d\Pi}{dt} &= k_1 \cdot R_1 \end{aligned} \quad (1)$$

с начальными условиями: $R_2 = 0$, $R_1 = R_0$, $\Pi = 0$ при $t = 0$, где a — вероятность встречи дефекта.

Решение этой системы уравнений дает следующее выражение для выхода полимера Π :

$$\Pi = \frac{R_0}{a} + k_2 \frac{R_0}{a} \cdot t \quad (2)$$

$$\text{при } k_2 \ll k_1 a \text{ и } t_{\text{эксп}} \gg \frac{4}{k_1 a}$$

Отметим, что среднечисловой молекулярный вес должен быть в этом случае пропорционален выходу полимера и при одной и той же продолжительности полимеризации не зависит от концентрации катализатора при постоянном a . Независимость a от концентрации катализатора и температуры следует из постоянства $[\eta]$ при изменении количества йода и слабой зависимости $[\eta]$ от температуры. $[\eta]$ меняется со временем медленнее, чем выход полимера (рис. 1), что может объясняться изменением молекулярновесового распределения.

При такой схеме полимеризации в начальный момент времени отношение $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$, если распределение дефектов в кристалле случайно, а затем отношение \bar{M}_w / \bar{M}_n уменьшается и стремится к единице. Таким образом, средневесовой молекулярный вес меняется по ходу полимеризации медленнее, чем среднечисловой [7].

Пропорциональность скачка и скорости полимеризации концентрации катализатора говорит о постоянстве размеров кристаллов йода при изменении его общего количества в системе, причем R_0 в уравнении (2) есть концентрация каталитически активных мест на поверхности кристаллов йода. Таким образом, энергия активации скачка (E_a) характеризует температурную зависимость количества активных мест, а энергия активации скорости полимеризации складывается из E_a и энергии активации выхода из дефекта (E_{k_2}). Следовательно, $E_a = 46 \text{ ккал/моль}$, а $E_{k_2} = 28 \text{ ккал/моль}$. Последняя величина хорошо согласуется с энергией активации полимеризации триоксана на SnCl_4 (подача катализатора с поверхности), радиационной пост-полимеризации [8] и полимеризации на эфирате BF_3 . Последняя энергия активации получена при обработке результатов, приведенных в [4].

В ходе процесса получаемый полимер создает дополнительные дефекты в мономерном кристалле, причем увеличивается и количество дефектов, из которых активный центр выйти уже не может. Если учесть такую гибель, считая, что число дефектов и соответственно вероятность встречи дефекта пропорциональны количеству полимера ($\beta\Pi$), то предельный выход полимера будет равен $\Pi_\infty = \sqrt{2R_0/\beta}$ [5], т. е. пропорционален корню квадратному из концентрации катализатора.

Таким образом, можно сказать, что основные закономерности радиационной пост-полимеризации и каталитической полимеризации триоксана на йоде совпадают. Однако одного только совпадения еще не достаточно для однозначного вывода о механизме пост-полимеризации триоксана.

Выводы

1. Изучена кинетика каталитической твердофазной полимеризации триоксана, инициируемой йодом.

2. Показана применимость представлений об анизотропной полимеризации в твердой фазе к изученному случаю.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7–8, 196.
- И. М. Паписов, Диссертация, 1964.
- В. А. Каргин, В. А. Кабанов. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
- С. Окамура, Е. Кобаяши, Т. Хигашимура, Химия и технол. полимеров, 1964, № 1, 115.
- Ал. Ал. Берлин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 160, 1104, 1965.
- Ал. Ал. Берлин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 161, 373, 1965.
- Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 412, 1966.
- Ал. Ал. Берлин, Г. М. Трофимова, Л. К. Пахомова, Э. В. Прут, И. М. Баркалов, С. С. Кузьмина, Н. С. Ениколопян, В. И. Гольданский, Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.

SOLID STATE TRIOXANE POLYMERIZATION IN PRESENCE OF IODINE

Al. Al. Berlin, L. I. Kuzub, N. S. Enikolopyan

Summmary

It was studied solid state trioxane polymerization initiated by iodine. The process was shown to proceed in two stages. It was considered the kinetics of anisotropic polymerization for this case. The main kinetics features of the polymerization with iodine coincide with radiation post-polymerization.