

УДК 66.095.26-678.55

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ТВЕРДОФАЗНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ  
ТРИОКСАНА**

*А. А. Берлин, Л. И. Кузуб, М. А. Маркевич,  
Н. С. Ениколопян*

При полимеризации в жидкой фазе механизм полимеризации обычно легко может быть установлен введением соответствующих добавок. Возникает вопрос, можно ли использовать различные добавки для выяснения механизма полимеризации в твердой фазе? Для ответа на этот вопрос необходимо провести, как это было сделано в свое время для жидкой фазы, тщательное исследование влияния добавок на катализическую полимеризацию в твердой фазе там, где механизм полимеризации не вызывает сомнений. Действие добавок на полимеризацию в твердой фазе, по мнению большинства авторов [1, 2], сводится к физическому влиянию на кристалл мономера, т. е. к созданию различного рода нарушений и изменений в кристаллической решетке. Однако это не является отрицательным ответом на заданный вопрос, так как одни и те же изменения в решетке могут оказывать различное действие на процессы полимеризации, идущие по разным механизмам.

В [3] нами была изучена полимеризация триоксана в твердой фазе на йоде, поэтому эта система была выбрана для исследования роли добавок на кинетику полимеризации в твердой фазе.

**Экспериментальная часть**

Очистка мономера и йода и способ введения катализатора описаны в [3]. Бензол, циклогексан и диоксан перегоняли на колонне и сушили хлористым кальцием или металлическим натрием. Левоглюказон переосаждали из 90%-ного этилового спирта и сушили над хлористым кальцием 3—5 суток. Добавки, как и катализатор, вводили в расплав триоксана при 70—80°. Полимеризацию проводили при 55°.

При полимеризации «в разряде» триоксан перегоняли в вакууме в реакционный сосуд, помещенный в жидкий азот, через стеклянную трубку с электродами. К электродам подводили напряжение от искрового течеискателя У-060010. Воду перегоняли вместе с мономером. Затем реакционный сосуд присоединяли к вакуумной установке через капилляр и отгоняли мономер из реакционного сосуда, нагретого до комнатной температуры. После этого мономер отмывали метанолом и гравиметрически определяли выход полимера, полученного при отгонке части мономера.

Вязкость растворов полимеров в диметилформамиде измеряли при 150°.

**Результаты и обсуждение**

В зависимости от формы молекулы и энергии взаимодействия ее с молекулами мономера примесь может в большей или меньшей степени «застривать» в кристалле мономера при охлаждении реакционной смеси, создавая дополнительные дефекты в кристаллической решетке. Согласно кинетической схеме, предложенной в [3], это должно приводить к уменьшению скачка скорости полимеризации и молекулярного веса полученных полимеров.

В качестве примесей, имеющих форму молекул, похожую на молекулу триоксана, мы использовали бензол, циклогексан и диоксан. Если бензол и циклогексан, не имеющие полярных связей, обладают небольшой энергией взаимодействия с триоксаном, то диоксан, имеющий полярные связи С—О, сильнее связан с триоксаном. Действительно, бензол и цикло-

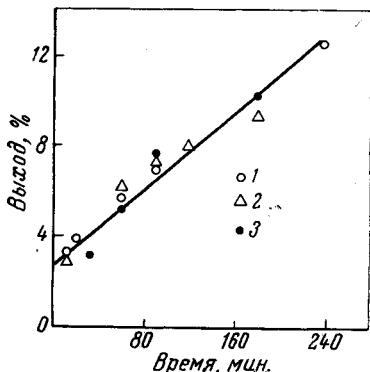


Рис. 1

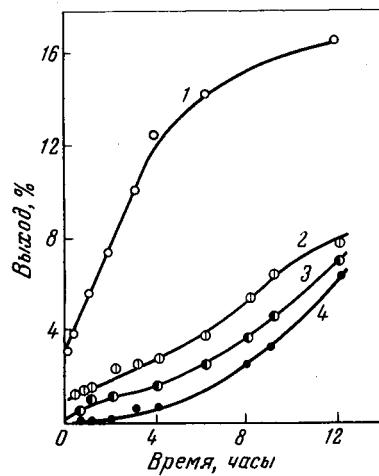


Рис. 2

Рис. 1. Влияние бензола и циклогексана на кинетику полимеризации триоксана  
Температура полимеризации  $55^\circ$ , концентрация катализатора  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/моль.  
1 — чистый триоксан, 2 —  $1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/моль бензола, 3 —  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/моль циклогексана

Рис. 2. Влияние диоксана на кинетику полимеризации триоксана

Температура полимеризации  $55^\circ$ , концентрация катализатора  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/моль.  
Добавка диоксана (моль/моль): 1 — 0, 2 —  $1,3 \cdot 10^{-3}$ , 3 —  $6,5 \cdot 10^{-3}$ , 4 —  $13 \cdot 10^{-3}$

гексан не оказывают влияния на кинетику полимеризации триоксана на юоде (рис. 1). Пока реакционная смесь находится в твердом состоянии, выход и характеристическая вязкость  $[\eta]$  полимера практически не зависят от количества бензола и циклогексана (таблица). Когда же температура плавления смеси оказывается ниже  $55^\circ$ , и она представляет собой расплав, выход полимера падает до нуля. Таким образом, бензол и циклогексан при затвердевании реакционной смеси выходят из кристалла мономера, не оказывая влияния на кинетику полимеризации.

При введении в реакционную смесь диоксана происходит уменьшение величин скачков и начальной скорости полимеризации (рис. 2), причем величины скачков обратно пропорциональны количеству диоксана (рис. 3). Следовательно, при затвердевании смеси диоксан остается в кристаллической решетке и создает дополнительные дефекты. Однако по ходу процесса происходит увеличение скорости полимеризации, что может объясняться уменьшением количества дефектов, т. е. отжигом дополнительных, созданных примесью дефектов. Особенно ярко этот эффект проявляется в присутствии левоглюкозана (1,6-ангидро- $\beta$ -D-глюкопираноза) (рис. 4, а). Подтверждением такого действия примеси может служить симбатность уменьшения выхода и  $[\eta]$  полимера за 1 час при увеличении количества добавки (рис. 4, б).

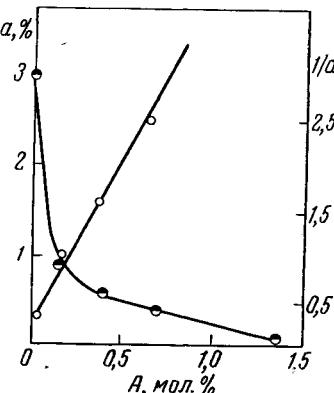


Рис. 3. Зависимость скачков ( $a$ ) от концентрации диоксана ( $A$ )

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

Кинетика неизотропной полимеризации в твердой фазе с учетом отжига дефектов была рассмотрена нами в [4]. Однако при полимеризации на  $I_2$  период индукции пропорционален количеству добавки, что говорит о бо-

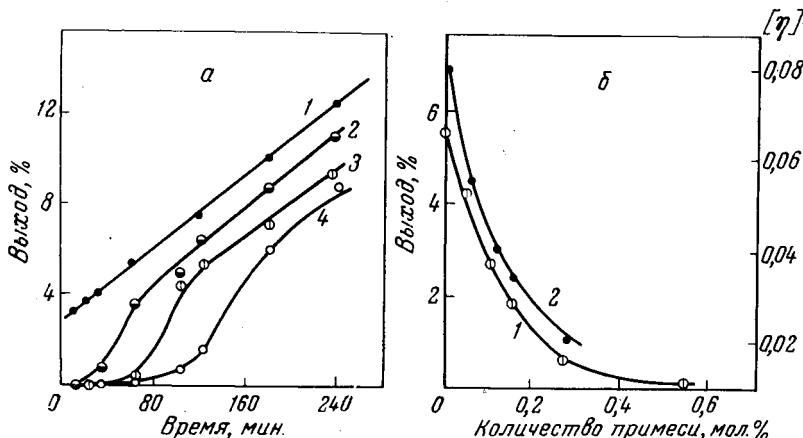


Рис. 4. Влияние левоглюкозана: а — на кинетику полимеризации триоксана; б — на выход (1) и  $[\eta]$  (2) полимеров

а — Температура полимеризации  $55^\circ$ , концентрация катализатора  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/моль. Добавка левоглюкозана (моль/моль): 1 — 0, 2 —  $0,5 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $2,7 \cdot 10^{-3}$ ; 4 —  $5,5 \cdot 10^{-3}$ ; б — температура полимеризации  $55^\circ$ , концентрация катализатора  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/моль, время полимеризации 1 час.

лее сложном механизме отжига дефектов. Аналогичные результаты получены при радиационной пост-полимеризации триоксана в [5]. В этом случае происходит отжиг радиационных дефектов, причем период индукции пропорционален дозе предварительного облучения.

Нами были измерены периоды индукции при  $59$  и  $55^\circ$ . Энергия активации периода индукции, оцененная из этих измерений, составляет  $50$  ккал/моль. Приведенные экспериментальные факты говорят об общности процесса отжига дефектов как радиационных, так и образованных примесью.

Остановимся на действии воды на кинетику данного процесса. Кинетические кривые (рис. 5) имеют форму, аналогичную кривым при полимеризации триоксана в присутствии левоглюкозана. Если для последнего случая наблюдается падение молекулярного веса с увеличением концентрации примеси во время периода индукции, то при полимеризации в присутствии воды  $[\eta]$  не зависит от количества воды. Данные о

Рис. 5. Влияние воды на кинетику полимеризации триоксана

Температура полимеризации  $55^\circ$ , концентрация катализатора  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/моль. Добавка воды (моль/моль): 1 — 0,004, 2 — 0,015, 3 — 0,025, 4 — 0,106

зависимости  $[\eta]$  полимеров от количества воды при температуре полимеризации  $55^\circ$  и продолжительности полимеризации 4 часа приведены ниже:

$H_2O$ , моль/моль . . . . .	0,005	0,010	0,015	0,025
$[\eta]$ . . . . .	0,1	0,104	0,108	0,078

Это можно объяснить тем, что вода при затвердевании раствора, благодаря хорошей диффузии, оказывается на поверхности кристаллов триокса-

**Выход и  $[\eta]$  полимеров, полученных в присутствии бензола и циклогексана**  
 (Температура полимеризации 55°, продолжительность полимеризации 1 час)

Добавка	Количество добавки, моль/моль	Выход, %	$[\eta]$	Добавка	Количество добавки, моль/моль	Выход, %	$\eta$ [η]
Циклогексан	0	22,0	0,07	Бензол	0,005	26,8	0,06
	0,004	26,1	—		0,01	25,0	0,07
	0,0166	25,6	0,07		0,02	27,5	—
	0,025	23,2	0,07		0,03	2,5.	
	0,1	24,8	0,07		0,08	0	Частично плавится
					0,1	0	Плавится

на, смачивает ее и мешает реакции инициирования. Затем при температуре полимеризации происходит освобождение поверхности от воды. Максимальная скорость полимеризации в этом случае определяется скоростью освобождения поверхности и расстоянием до дефекта, а не константой скорости  $k_2$ , как скорость полимеризации чистого триоксана. Поэтому она ( $w_{\max}$ ), как и при полимеризации в присутствии левоглюкозана, может превышать скорость полимеризации чистого триоксана.

Такое же действие воды наблюдалось при полимеризации «в разряде». Полимеризация в этом случае инициируется, очевидно, формальдегидом, который образуется при прохождении триоксана через разряд. Во-первых, после перегонки в вакууме содержимого реакционного сосуда в другой сосуд полимеризация в последнем проходила практически до той же степени превращения и полученный полимер имел

тот же молекулярный вес, что и в первом сосуде, т. е. инициатором является какой-то стабильный продукт, образовавшийся в разряде. Было показано, кроме того, что муравьиная кислота, которая может получаться в разряде, в этих условиях не инициирует полимеризацию. Во-вторых, если между электродами и реакционным сосудом помещали колонну с окисью серебра и проволокой металлического натрия, полимеризация не происходила. В-третьих, добавление формальдегида к триоксану вызывало в этих условиях полимеризацию, причем формальдегид необходимо было смешивать с триоксаном в газовой фазе и затем конденсировать и замораживать в сосуде, а не намораживать сначала триоксан, а затем формальдегид.

Для того чтобы прошла реакция полимеризации, необходимо отогнать в вакууме часть мономера из реакционного сосуда, причем в зависимости от партии мономера перегонку необходимо было производить различное время. Предполагалось, что в этом случае, как и при полимеризации на йоде, вода, присутствующая в качестве примеси в триоксане, мешает реакции инициирования. Действительно, при добавлении воды к очищенному триоксану период индукции значительно возраст (рис. 6). Молекулярный вес при этом оставался постоянным,  $[\eta]$  соответственно равна 1,40 (2); 1,30 (1); 1,32 (3).

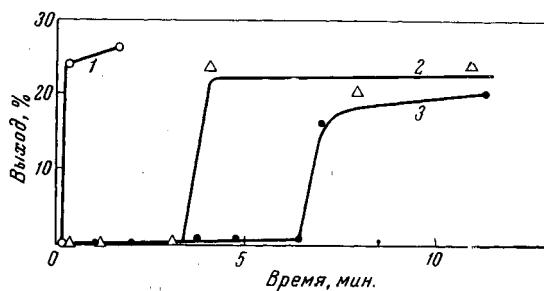


Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации неочищенного (2), тщательно высушенного триоксана (1) и триоксана в присутствии  $5 \cdot 10^{-5}$  моляр воды (3). Скорость перегонки 0,01 г/мин

## Выходы

Изучено влияние бензола, циклогексана, диоксана, левоглюкозана и воды на кинетику твердофазной полимеризации триоксана. Показано, что действие добавок сводится к влиянию на физическое состояние смеси мономер — примесь.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
31 V 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Харди, Й. Варга, Высокомолек. соед., 6, 1725, 1964.
2. В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, А. Т. Капанчан, А. Ф. Рыбникова, Высокомолек. соед., 6, 1442, 1964.
3. Ал. Ал. Берлин, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 1184, 1966.
4. Ал. Ал. Берлин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 161, 373, 1965.
5. 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.

---

## THE EFFECT OF ADDITIVES ON SOLID STATE TRIOXANE POLYMERIZATION

*Al. Al. Berlin, L. I. Kuzub, M. A. Markevich,  
N. S. Enikolopyan*

### Summary

It was studied the effect of benzene, cyclohexane, dioxane, levoglucosane and water on the kinetics of trioxane solid state polymerization. Their action could be brought to the influence on the physical state of the monomer-additive mixture.