

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

№ 9

1966

УДК 66.095.26+678 = 13+678.55

КИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА С ДИОКСОЛАНОМ

В. И. Иржак, А. Ф. Абросимов, Н. И. Астражанцева,
Л. М. Богданова, А. А. Брикенштейн, Д. Н. Соколов,
Г. В. Королев, Н. С. Ениколопян

Сополимеризация триоксана (Т) с диоксоланом (Д) представляет большой практический интерес как способ стабилизации полиформальдегида непосредственно в процессе полимеризации [1].

Хроматографическое исследование состава реакционной смеси при сополимеризации Т с Д в расплаве [2, 3] позволило заключить, что на протяжении всего процесса расходуются оба мономера, причем Д — с несколько большей скоростью. Однако нет никаких данных о протекании реакции в растворе.

Целью нашей работы явилось уточнение кинетических особенностей сополимеризации Т и Д в растворе в бензоле.

Экспериментальная часть

Т синтезировали из 60%-ного раствора формальдегида с применением серной кислоты в качестве катализатора. Содержание примесей в кристаллах, промытых ледяной водой, не превышало: метанола — 0,003%, метилала — 0,001%, муравьиной кислоты — следы, формальдегида — следы. Т сушили методом азеотропной ректификации бензольного раствора до содержания влаги не более 0,002%, по Фишеру.

Д синтезировали из этиленгликоля и пираформа в присутствии серной кислоты в качестве катализатора, а затем дважды разгоняли на ректификационной колонке над натрием. Чистоту Д контролировали хроматографически: содержание метанола, единственной примеси, не превышало 0,003%.

Концентрация Т в полимеризационной смеси составляла 5,7 моль/л, Д — 0,17 моль/л, катализатора (эфириата фтористого бора) — 0,002 моль/л. Полимеризацию проводили под избыточным давлением аргона 0,3 ат; температуру поддерживали с точностью до 1°. По ходу процесса через определенные промежутки времени отбирали пробы путем выдавливания суспензии полимера через сифон. Реакцию прекращали разбавлением пробы метанолом, полимер промывали на фильтре метанолом и сушили до постоянного веса. Молекулярный вес определяли вискозиметрически в диметилформамиде при 150°. Маточный раствор анализировали хроматографически на содержание Д и Т на приборе ДИП-1. Разделение проводили на колонке размером 0,2 × 140 см при 80°. В качестве неподвижной фазы использовали систему триэтиленгликоль — H_3PO_4 (20 : 5%); газ-носитель — гелий.

Кинетические кривые превращения Т и Д приведены на рис. 1. Энергия активации, вычисленная по максимальным скоростям расхода Т, составляет 20 ккал/моль (рис. 2). Кривые конверсии для аналогичного расчета использовать невозможно из-за очень больших начальных скоростей. Из сопоставления расхода компонентов видно, что на ранних стадиях полимер обогащается Д, большая часть которого за полимеризовывается за первые 10—20 мин. Однако между концентрациями сомономеров в растворе существует корреляция: на рис. 3 приведены в логарифмических координатах соотношения между концентрациями Д и Т в пробах. Характерно, что от линейной зависимости отклоняются точки, соответствующие исходным растворам. На рис. 4 показано изменение молекулярного веса полимера в процессе полимеризации.

Обсуждение результатов

Известно, что равновесная концентрация Д в процессах полимеризации при температурах, близких к применяемым в работе, составляет 2–3 моль/л [4, 5]. Специально поставленный опыт показал, что при 60° 0,17-мольный раствор Д в бензоле не полимеризовался в течение 85 час. в присутствии 0,002 моль/л катализатора. В то же время Д при тех же

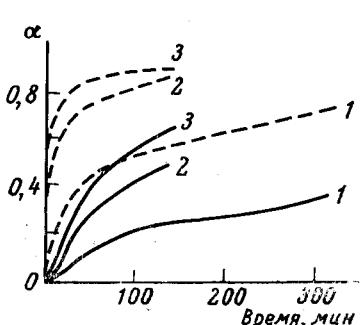


Рис. 1

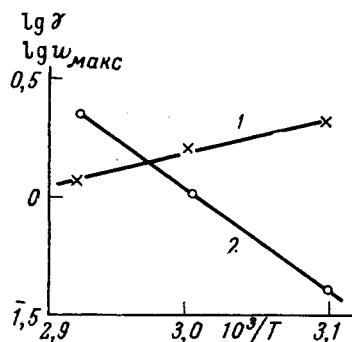


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые расхода диоксолана (пунктирные кривые) и триоксана (сплошные) при: 1 — 50°; 2 — 60°; 3 — 70°. α — глубина превращения

Рис. 2. Влияние температуры на кинетику сополимеризации: 1 — максимальная скорость; 2 — $\gamma_{\text{ст}}$

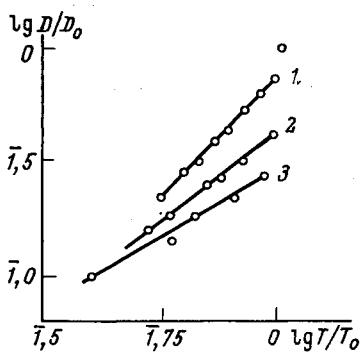


Рис. 3

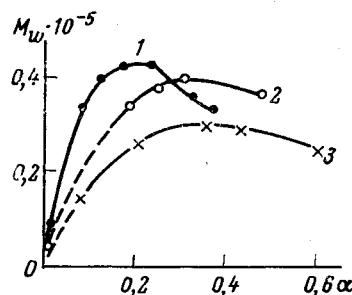


Рис. 4

Рис. 3. Корреляция между концентрациями сомономеров: 1 — 50°; 2 — 60°; 3 — 70°

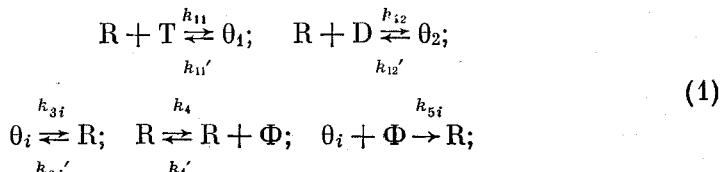
Рис. 4. Зависимость молекулярного веса от глубины превращения (α): 1 — 50°; 2 — 60°; 3 — 70°

условиях полимеризуется в смеси с Т. По-видимому, мы имеем дело с рассмотренными ранее теоретически [6] явлением сополимеризации мономеров, один из которых находится при температуре, превышающей предельную.

Сопоставление скоростей гомополимеризации Д и расхода его в смеси с Т показывает, что даже в блоке и при концентрациях катализатора порядка 0,1—0,01 моль/л Д полимеризуется медленнее. Увеличение скорости полимеризации Кучера и Пихлер [3] объясняли тем, что Д находится в сольватной оболочке активного центра. Однако в этом случае общая скорость должна была бы быть близка к скорости гомополимеризации Д , как это наблюдали в случае изопрена и дивинила Ракова и Коротков [7].

Представления, развитые нами в работе [8], позволяют понять и объяснить особенности полимеризации Д в присутствии Т.

По-видимому, активные центры существуют в системе в виде оксониевых и карбониевых ионов, причем первые образуются при взаимодействии вторых с мономером; карбониевые же ионы появляются в результате взаимодействия формальдегида, возникающего вследствие деполимеризации макрокатионов, с оксониевыми ионами. Механизм процесса представляется следующей схемой:



где θ_1 — оксониевые ионы с триоксановым циклом, θ_2 — оксониевые ионы с диоксолановым циклом, R — карбониевые ионы, Φ — формальдегид, и системой дифференциальных уравнений;

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= k_{11}'\theta_1 - k_{11}RT; \quad \frac{dD}{dt} = k_{12}'\theta_2 - k_{12}RD; \\ \frac{d\theta_1}{dt} &= k_{11}RT - \theta_1(k_{11}' + k_{31} + k_{51}\Phi); \\ \frac{d\theta_2}{dt} &= k_{12}RD - \theta_2(k_{12}' + k_{32} + k_{52}\Phi); \\ \frac{d\Phi}{dt} &= (k_4 - k_4'\Phi)R - \Phi(k_{51}\theta_1 + k_{52}\theta_2). \end{aligned} \quad (2)$$

Применяя условие стационарности к концентрациям соответствующих оксониевых ионов, имеем:

$$\theta_1 = \frac{k_{11}RT}{k_{11}' + k_{31} + k_{51}\Phi}; \quad \theta_2 = \frac{k_2RD}{k_{12}' + k_{32} + k_{52}\Phi};$$

$$-\frac{dT}{dt} = k_{11}RT \cdot \frac{k_{31} + k_{51}\Phi}{k_{11}' + k_{31} + k_{51}\Phi}; \quad (3)$$

$$-\frac{dD}{dt} = k_{12}RD \cdot \frac{k_{32} + k_{52}\Phi}{k_{12}' + k_{32} + k_{52}\Phi}; \quad (4)$$

и далее

$$\frac{d \ln D}{d \ln T} = \frac{k_{12}}{k_{11}} \cdot \frac{1 + \frac{k_{11}'}{k_{31} + k_{51}\Phi}}{1 + \frac{k_{12}'}{k_{32} + k_{52}\Phi}} = \gamma.$$

После окончания индукционного периода концентрация формальдегида в системе достигает стационарного значения [9] и $\gamma \rightarrow \gamma_{st}$. Поэтому соотношение между расходом D и T будет описываться в логарифмических координатах прямой в соответствии с рис. 3.

При $t \rightarrow 0$, $D \rightarrow D_0$, $T \rightarrow T_0$, $\Phi \rightarrow 0$, и наклон прямой изменяется до значения

$$\gamma_0 \equiv \frac{k_{12}}{k_{11}} \cdot \frac{1 + \frac{k_{11}'}{k_{31}}}{1 + \frac{k_{12}'}{k_{32}}}, \quad (5)$$

причем $\gamma_{st} < \gamma_0$, поскольку $k_{11}' / k_{31} > k_{12}' / k_{32}$ из-за меньшей напряженности и меньшей основности T по сравнению с D [10]; это формально

означает отклонение нулевой точки от прямой на рис. 3 и физически соответствует значительному расходу Δ в начальные моменты, когда расход T незначителен.

Изучение зависимости γ_{ct} от температуры позволило вычислить энергию активации полимеризации Δ . Действительно, из уравнений (3) следует:

$$w_D = \frac{\Delta}{T} \gamma_{ct} \cdot w_T, \quad (6)$$

откуда:

$$E_D = E_T + E_\gamma. \quad (7)$$

Влияние температуры на кинетику сополимеризации показано в таблице и на рис. 2.

Влияние температуры на сополимеризацию T с D

Температура, $^{\circ}\text{C}$	$w_{\max}, \%/\text{мин}$	γ_{ct}	$E_T, \text{ккал/моль}$	$E_\gamma, \text{ккал/моль}$	$E_D, \text{ккал/моль}$
50	0,39	2,4			
60	1,06	1,6			
70	2,34	1,2	20	-6	14

Эффективная концентрация активных центров, каковыми, по-видимому, являются карбониевые ионы, в случае сополимеризации понижена по сравнению с гомополимеризацией T , что должно приводить к понижению скорости расхода T [8]. На рис. 5 представлены кинетические кривые

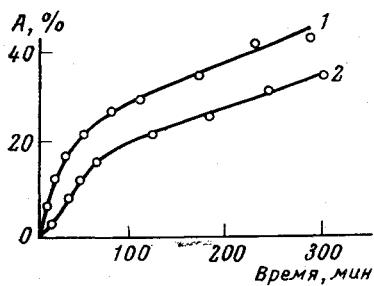


Рис. 5

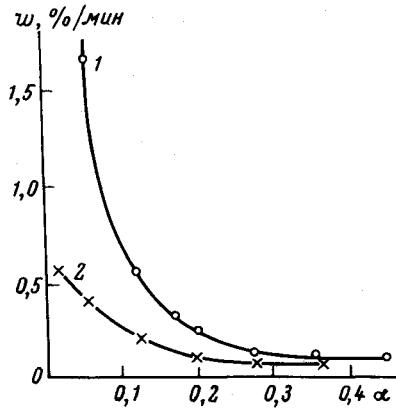


Рис. 6

Рис. 5. Кинетические кривые расхода T при гомополимеризации (1) и сополимеризации (2):

$50^\circ; c_k = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; T = 5,7 \text{ моль/л. } A — \text{глубина превращения}$

Рис. 6. Изменение скорости расхода T при гомополимеризации (1) и сополимеризации (2) с глубиной превращения (α)

полимеризации T для обоих случаев, а на рис. 6 — изменение соответствующих скоростей по ходу процесса. Очевидно, что падение концентрации D приводит к сближению скоростей расхода T в обеих системах.

Особая форма изменения молекулярного веса с глубиной превращения связана, вероятно, с наличием передачи цепи через агент, который расходуется медленнее мономера и поэтому накапливается в системе. При учете реакции передачи цепи через полимер с разрывом [11, 12] такой механизм может качественно объяснить полученную зависимость.

Выводы

1. Хроматографически изучена кинетика сополимеризации триоксана с диоксоланом.
2. Экспериментально показана возможность полимеризации мономера при концентрациях, ниже равновесной.
3. Предложен механизм, объясняющий кинетические особенности сополимеризации триоксана с диоксоланом.
4. Найдены энергии активации полимеризации обоих компонентов.
5. Изучено изменение молекулярного веса в процессе сополимеризации и показано, что наибольшие значения достигаются при 20—30%-ном превращении.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Weissermel, *Kunststoffe*, **54**, 305, 1964.
2. K. Weissermel, E. Fischer, K. Gutweissler, H. D. Herman, *Kunststoffe*, **54**, 410, 1964.
3. M. Kučera, J. Pichler, *Polymer*, **5**, 371 1964.
4. M. Kučera, P. Pihlér, *Высокомолек. соед.*, **7**, 3, 1965.
5. А. А. Стрепихеев, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, **99**, 407, 1954.
6. G. G. Lawry, *J. Polymer Sci.*, **42**, 463, 1960.
7. Г. В. Ракова, А. А. Коротков, Докл. АН СССР, **119**, 982, 1958.
8. В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, *Высокомолек. соед.*, **8**, 1486, 1966.
9. Г. В. Ракова, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопян, *Высокомолек. соед.*, **6**, 2178, 1964.
10. S. Iwatsuki, N. Takikawa, M. Okada, J. Jamashita, J. Ishii, *Kogyo kagaku zasshi*, **67**, 1236, 1964.
11. Н. С. Ениколопян, *J. Polymer Sci.*, **58**, 1301, 1962.
12. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **161**, 154, 1965.

KINETICS OF COPOLYMERIZATION OF TRIOXANE WITH DIOXALANE

*V. I. Irzhak, A. F. Abrosimov, N. I. Astrakhantseva,
L. M. Bogdanova, A. A. Brikenstein, D. N. Sokolov,
G. V. Korolev, N. S. Enikolopyan*

Summary

Kinetics of trioxane and dioxalane copolymerization was studied by means of chromatographic technique. The big quantities of dioxalane are consumed during induction period though its concentration is below equilibrium one. It is proposed the kinetic mechanism explaining the process features with the essential role of formaldehyde accumulation facilitating the process. The molecular weight is shown to be changed with conversion being maximum at 20÷30%. This dependence is related to the chain transfer with scission on low molecular admixtures and on polymer.