

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 10

УДК 66.095.26:678.55

О ПОРЯДКАХ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА В РАСТВОРЕ

И. П. Кравчук, Н. С. Ениколопян

Одной из особенностей кинетики полимеризации триоксана в растворе под действием инициаторов катионного типа является установленная в нескольких работах [1—3] необычная зависимость скорости реакции от исходной концентрации мономера. Обращают на себя внимание два факта: 1) ярко выраженная зависимость порядка реакции по мономеру от растворителя, в котором ведется полимеризация, и 2) аномально высокие порядки реакции в некоторых растворителях. В одной из упомянутых выше работ предлагается механизм процесса, который описывает явления, наблюдавшиеся при полимеризации триоксана в нитробензоле и хлористом метилене. Аналогично тому, как это имеет место при полимеризации стирола [4], высокий порядок реакции по мономеру, равный четырем, наблюдается в менее полярном растворителе, а в полярном растворителе процесс протекает по второму порядку. Предполагается, что в хлористом метилене образуется комплекс катализатора с двумя молекулами мономера, который, взаимодействуя с третьей молекулой мономера, дает активный центр. Более полярный нитробензол способен вытеснить триоксан из комплекса с катализатором. Участие нескольких молекул мономера в акте инициирования в том случае, когда имеет место гибель активных центров, приводит к высокому порядку реакции по мономеру.

Но не исключена возможность того, что наблюдаемый высокий порядок реакции полярного мономера в менее полярном растворителе объясняется исключительно влиянием на скорость процесса изменения диэлектрической постоянной среды, которая при измерении порядка реакции тем больше, чем большее концентрация мономера.

Очевидно, что для понимания механизма процесса важно выяснить влияние диэлектрической постоянной среды на порядок реакции. Кроме того, если предполагать, что ответственным за порядок реакции является процесс образования активного центра, можно ожидать зависимости величины порядка от типа катализатора.

В этой работе исследовалась кинетика полимеризации триоксана (ТО) в растворителях различной полярности и химической природы и в бинарных смесях растворителей. Исследовалось также влияние типа катализатора на величину порядка реакции по мономеру.

Экспериментальная часть

Кинетику полимеризации ТО изучали при помощи дилатометрической методики. Дилатометры известного объема заполняли на вакуумной установке, дозируя ТО из предварительно взвешенной ампулы. В опытах с нитробензолом растворитель вносили в дилатометр в атмосфере аргона, после чего дозировку мономера производили так же, как и в опытах с другими растворителями, на вакуумной установке. Катализатор дозировали в атмосфере аргона, капилляр дилатометра заполняли гепта-

нем. Реакцию прекращали, разбивая ампулу дилатометра в сосуде с метиловым спиртом. Полимер промывали метиловым спиртом, эфиром и высушивали до постоянного веса. Выход полимера по весу сопоставляли с данными дилатометрических измерений. Порядок реакции определяли по зависимости максимальной скорости полимеризации w от исходной концентрации ТО (C_t). Диэлектрическую постоянную растворов триоксана в смесях CH_2Cl_2 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ измеряли на диэлькометре при 30° на частоте 10^4 Гц.

Триоксан перекристаллизовывали из воды, растворяли в эфире, эфирный раствор сушили твердым КОН и металлическим натрием, после чего эфир отгоняли и ТО перегоняли на ректификационной колонке над металлическим натрием (т. кип. $114-115^\circ$). Содержание воды определяли по методу Фишера, и оно составляло 0,003%.

Бензол и циклогексан обрабатывали концентрированной серной кислотой, промывали раствором соды, водой, сушили хлористым кальцием, перегоняли на ректификационной колонке и хранили над металлическим натрием.

Хлористый метилен промывали концентрированной серной кислотой, раствором щелочи, водой, сушили хлористым кальцием, окисью алюминия, перегоняли на ректификационной колонке и хранили над окисью алюминия.

Хлорбензол очищали аналогично хлористому метилену.

Нитробензол после двух-трехкратной дробной кристаллизации сушили пятиокисью фосфора, перегоняли в вакууме и хранили в атмосфере аргона.

Содержание влаги во всех растворителях не превышало 0,003—0,005% (по методу Фишера). $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ получали насыщением абсолютиного эфира фтористым бором, перегоняли в вакууме и хранили в запаянных ампулах. SnCl_4 кипятили над P_2O_5 , перегоняли в вакууме, хранили в запаянных ампулах. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ получали и очищали по методике Meerweina [5].

Результаты и их обсуждение

Измерены порядки реакции полимеризации ТО в бензоле, хлорбензоле и циклогексане. Полимеризацию проводили при 55° , в качестве катализатора использовали $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, концентрация которого составляла

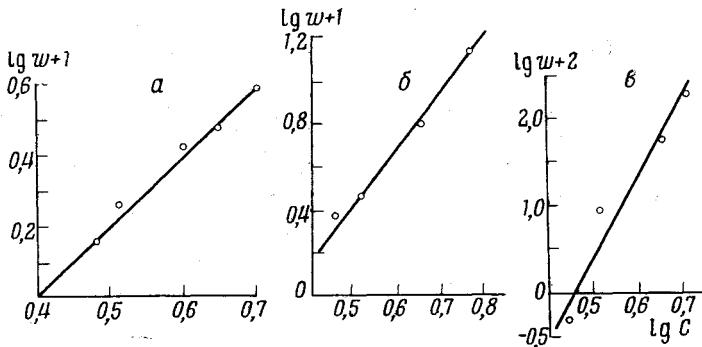


Рис. 1. Зависимость $\lg w$ и $\lg C_t$ при полимеризации ТО:
 a — в бензоле; b — в хлорбензоле; c — в циклогексане. Катализатор
 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Скат = $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 55°

$3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Результаты измерений приведены на рис. 1, $a-c$ и в таблице. В растворителях с различными диэлектрическими постоянными ϵ (2,3 и 5,6) — бензоле и хлорбензоле — реакция идет по второму порядку, а в циклогексане, диэлектрическая постоянная которого практически та же, что и у бензола ($\epsilon = 2$), порядок реакции равен шести.

Порядки реакции полимеризации ТО измерены также в смесях нитробензола и хлористого метиlena при различных соотношениях компонентов. Порядки реакций в чистом нитробензоле и хлористом метилене равны 2 и 4 [2], а $\epsilon = 35$ и 9 соответственно. Полимеризацию инициировали хлорным оловом (концентрации катализатора $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Концентрацию мономера при измерении порядков изменяли от 1 до 3 моль/л. Дополнительно была изучена зависимость скорости полимеризации от соотношения $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ и CH_2Cl_2 для концентрации ТО, равной 3,0 моль/л. Для той же концентрации мономера была измерена зависимость ϵ от отношения

$C_6H_5NO_2 : CH_2Cl_2$. Полученные данные приведены на рис. 2 и 3. Как видно из кривых на рис. 2, скорость полимеризации уменьшается при увеличении доли хлористого метилена в растворителе и ϵ среды, а порядок реакции резко возрастает от двух до четырех при добавлении к нитробензолу 12% хлористого метилена, что мало влияет на диэлектрическую постоянную. При дальнейшем увеличении доли хлористого метилена порядок реакции остается постоянным, при этом ϵ меняется от 28 до 11.

Аналогичные измерения порядков реакции были проведены в смесях бензола и циклогексана, порядки реакций в которых существенно отличаются, а диэлектрические постоянные практически равны. Результаты измерений приведены на рис. 4. В этом случае максимальный порядок реакции устанавливается при содержании 40% циклогексана в смеси.

Были измерены порядки реакций в хлористом метилене при инициировании различными катализаторами. В качестве катализаторов были использованы $SnCl_4$, $BF_3O(C_2H_5)_2$ и $(C_2H_5)_3O^+SbCl_6^-$. Концентрации катализатора в случае $SnCl_4$ и $BF_3O(C_2H_5)_2$ были равны $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а в случае $(C_2H_5)_3O^+SbCl_6^-$ — $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрации мономера во всех опытах изменялись от 2 до 5 моль/л. Для всех использованных катализаторов порядки реакции в хлористом метилене оказались одинаковыми ($4 \pm 0,5$) в пределах ошибок эксперимента.

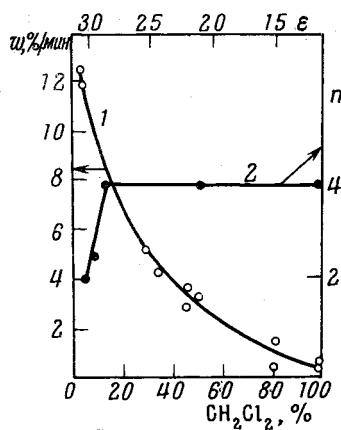
Рис. 2. Зависимость максимальной скорости (1) и порядка реакции (2) от состава растворителя и диэлектрической постоянной (ϵ) среды при полимеризации ТО в смесях $C_6H_5NO_2 + CH_2Cl_2$

C_T (моль/л) : 3 (1) и 1—3 (2); катализатор $SnCl_4$; $C_{кат} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1, 2); 30°

пределах ошибок эксперимента.

Результаты описанных выше экспериментов показывают, что порядки реакции в растворителях, диэлектрические постоянные которых имеют близкое значение, существенно отличаются, а порядки реакций в растворителях с различными ϵ — одинаковы (см. таблицу). Эти данные свидетельствуют о том, что между полярностью растворителя и порядком реакции в нем нет никакой закономерной связи, и о том, что высокий порядок реакции не является результатом изменений диэлектрической постоянной среды за счет изменения концентрации мономера, имеющего большую диэлектрическую постоянную, чем растворитель. Второй вывод, очевидно, следует из сравнения величин порядков реакций в одинаковых по своей полярности растворителях — циклогексане и бензole, в случае которых добавка мономера одинаково меняет ϵ среды.

Некоторые сведения о том, что определяет порядок реакции при полимеризации ТО, может дать характер изменения порядка реакции в смесях двух растворителей. В смеси $C_6H_5NO_2 + CH_2Cl_2$ порядок реакции повышается от двух до четырех уже при добавлении к нитробензолу 12 об.-% CH_2Cl_2 , что соответствует концентрации хлористого метилена около 1,6 моль/л. В смеси $C_6H_6 + C_6H_{12}$ концентрация циклогексана, при которой порядок реакции становится равным шести, составляет ~ 4 моль/л. По-



Порядок реакции в различных растворителях

Растворитель	ϵ	Катализатор	Порядок реакции
C_6H_{12}	2,0	$BF_3O(C_2H_5)_2$	6
C_6H_6	2,3	то же	2
C_6H_5Cl	5,6	»	2
CH_2Cl_2	9,0	»	4
CH_2Cl_2	9,0	$SnCl_4$	4
CH_2Cl_2	9,0	$(C_2H_5)_3O^+SbCl_6^-$	4
$C_6H_5NO_2$	35,0	$SnCl_4$	2

скольку в первой системе порядки реакции измерялись при концентрации мономера от 1 до 3 моль/л, а во второй системе из-за малых скоростей полимеризации концентрация мономера была значительно выше (от 4 до 7 моль/л), можно видеть, что в обеих системах максимальный порядок реакции достигается при одних и тех же условиях, а именно тогда, когда концентрация растворителя, в котором процесс идет по высокому порядку, становится близкой к концентрации мономера. Этот факт дает основания

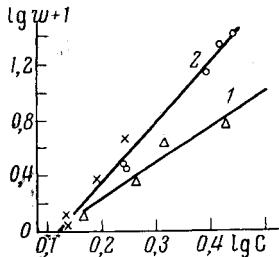


Рис. 3. Зависимость $\lg w$ от $\lg C_t$ при полимеризации ТО в смеси:

1—93% $C_6H_5NO_2 + 7\% CH_2Cl_2$;
2—88% $C_6H_5NO_2 + 12\% CH_2Cl_2$;
и 50% $C_6H_5NO_2 + 50\% CH_2Cl_2$;
(величины w в последней смеси уменьшены в 10 раз).
Катализатор $SnCl_4$; $C_{кат} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 30°

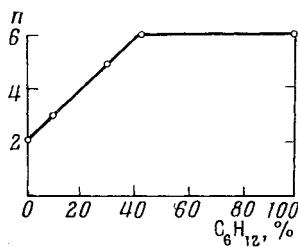


Рис. 4. Зависимость порядка реакции (n) от состава растворителя при полимеризации ТО в смеси $C_6H_6 + C_6H_{12}$

Катализатор $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$;
 $C_{кат} = 3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 55°

предположить, что высокие порядки реакции полимеризации в циклогексане и хлористом метилене связаны с взаимодействием молекул этих растворителей с молекулами ТО.

Изложенные выше экспериментальные факты не позволяют сделать вывод о том, осуществляется ли это взаимодействие непосредственно или через посредство катализитического комплекса в процессе инициирования. Однако обращает на себя внимание тот факт, что природа противоиона и диэлектрические свойства среды, существенно влияя на скорость полимеризации, не влияют на величину порядка реакции. Это дает основание предполагать, что участие растворителя в процессе, определяющее порядок реакции, состоит в специфической сольватации либо растущего катиона, либо молекул мономера.

Наличие достаточно сильного взаимодействия мономера с растворителем кажется вполне вероятным, если учесть то обстоятельство, что по данным одной из работ [6], ТО образует молекулярные соединения с некоторыми инертными растворителями, в том числе и с циклогексаном, в котором, как нами было показано, реакция протекает по высокому порядку.

Выводы

- Порядок реакции по мономеру при полимеризации триоксана зависит только от химической природы растворителя, в котором идет процесс, и не связан с диэлектрическими свойствами среды.
- На порядок реакции не оказывает заметного влияния природа противоиона.
- На основе полученных данных высказано предположение о том, что высокие порядки реакции по мономеру наблюдаются в тех системах, где имеет место специфическое взаимодействие растворителя с мономером.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kegn, V. Iaaks, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 280.
 2. Г. В. Ракова, А. К. Авакян, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 156, 1409, 1964.
 3. Т. Higashimura, J. Miki, S. Okamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 31, 1966.
 4. R. Colclough, F. Dainton, Trans. Faraday Soc., 53, 1031, 1957; 54, 886, 894, 898, 901, 1958.
 5. H. Meerwein, J. Prakt. Chem., 154, 83, 1939.
 6. J. Rysicky, Chem. průmysl., 14, 481, 1964.
-

ABOUT REACTION ORDER AT TRIOXANE POLYMERISATION IN SOLUTION

I. P. Kravchuk, N. S. Enikolopyan

Summary

Kinetics of trioxane polymerization in some solvents and their mixtures has been studied. The reaction order with respect to the monomer does not depend on the solvent polarity and nature of the catalyst and is related only to chemical nature of the solvent. High reaction orders on the monomer and their dependence on the solvent nature are proposed to be due to specific interaction of solvent with monomer.