

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1967

УДК 66.095.26:678.55

КИНЕТИКА КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Э. В. Прут, Н. С. Ениколопян

Эта работа посвящена изучению полимеризации триоксана в твердой фазе с использованием газообразного SnCl_4 в качестве катализатора.

В ряде работ по твердофазной полимеризации триоксана [1—3] исследована, в основном, структура образующихся полимеров. Отмечено, что кинетика твердофазной кационной полимеризации существенно отличается от реакции в жидкой фазе, однако авторы не обсуждают механизма этого процесса.

В данной работе предложена кинетическая схема кационной твердофазной полимеризации триоксана, позволяющая объяснить ее основные закономерности.

Экспериментальная часть

Чистый, безводный триоксан получали перекристаллизацией его из эфирного раствора. Катализатор SnCl_4 очищали обычным способом, сушили над P_2O_5 и перегоняли в токе аргона. Кристаллический триоксан помещали в стеклянные ампулы, в которые после откачивания на вакуумной установке дозировали катализатор по давлению. После проведения полимеризации в запаянной ампуле непрореагировавший мономер и катализатор удаляли многократным промыванием метанольным раствором аммиака. Полимер сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

Кинетику полимеризации исследовали гравиметрически в области 19—59° и в диапазоне концентраций катализатора 0,1—1,4 мол. %.

Результаты и их обсуждение

На кинетической кривой зависимости глубины превращения от времени полимеризации имеются три области с различными скоростями полимеризации (рис. 1). В начале реакции наблюдается быстрый рост («скачок») и за 7—8 мин. реагирует ~10% мономера, затем глубина превращения линейно изменяется со временем в течение 4—5 час., после чего она достигает своего предельного значения.

Величина «скачка» Q_0 , определяемая отрезком оси ординат при экстраполировании линейного участка кинетической кривой к нулевому времени, слабо зависит от концентрации катализатора (порядок Q_0 по катализатору равен 0,25) (рис. 2) и возрастает с повышением температуры. Каждая энержия активации «скачка» равна 4,5 ккал/моль (рис. 3, кривая 1).

На втором участке кинетической кривой скорость полимеризации W линейно зависит от концентрации катализатора в диапазоне 0,1—0,7 мол. % (рис. 4), а при более высоких концентрациях катализатора скорость реакции остается постоянной. Энергия активации для концентрации SnCl_4 0,56 мол. % составляет 33 ккал/моль (рис. 3, кривая 2).

Предельная глубина превращения Q_∞ имеет порядок по катализатору, равный 0,5 в области концентраций SnCl_4 0,1—0,7 мол. %, и не изменяется

при концентрациях более 0,7 мол. % (рис. 4). Энергия активации Q_∞ равна 13 ккал/моль (рис. 3, кривая 3).

Полученные кинетические закономерности хорошо объясняются теорией неизотропной полимеризации в твердой фазе [4].

Спецификой изучаемого процесса является то, что реакция инициирования протекает на поверхности кристалла, на которую адсорбируются молекулы SnCl_4 из газовой фазы.

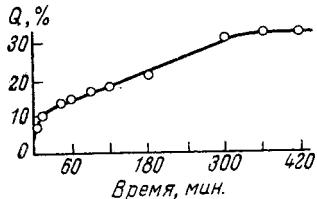


Рис. 1

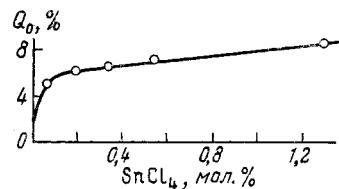


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость глубины превращения (Q) триоксана от продолжительности полимеризации. Температура реакции 46°, концентрация SnCl_4 0,22 мол. %

Рис. 2. Зависимость «скакачка» Q_0 от концентрации SnCl_4 . Температура полимеризации 35°

молекулы SnCl_4 из газовой фазы. Поверхность кристалла неоднородна, на ней имеются дефекты и упорядоченные области — «заготовки»; скорость инициирования на дефектах и на «заготовках» может существенно различаться. Когда молекула SnCl_4 адсорбируется на «заготовке», она инициирует полимеризацию с константой скорости k_{i1} .

Обозначим константу скорости инициирования на дефекте k_{i2} , (причем $k_{i1} > k_{i2}$), число адсорбированных молекул SnCl_4 на поверхности, где протекает инициирование с константой k_{i1} , через

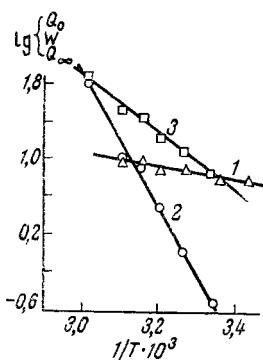


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скакачка Q_0 (1), скорости полимеризации W (2) и предельной величины глубины превращения Q_∞ (3) от температуры реакции. Концентрация SnCl_4 0,56 мол. %

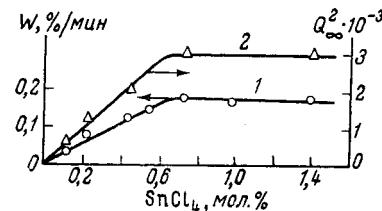


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации W (1) и предельной величины глубины превращения Q_∞ (2) от концентрации SnCl_4 . Температура полимеризации 46°

A_1 , а число адсорбированных молекул SnCl_4 на поверхности, где инициирование протекает с k_{i2} , через A_2 .

Рост цепи в глубь кристалла протекает вдоль кристаллографических осей. При встрече с дефектом активный центр либо временно «замораживается», либо погибает. В процессе полимеризации происходит ломка кристаллической решетки, образуются дополнительные дефекты, и вероятность встречи активного центра с дефектом по ходу реакции увеличивается. В конце концов, когда образуется достаточное количество дефектов, скорость реакции практически становится равной нулю.

Предлагаемая кинетическая схема описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{dR_1}{dt} &= k_{i1}A_1e^{-k_{i1}t} - k_1(\alpha + \beta Q)R_1 + k_2R_2, \\ \frac{dR_2}{dt} &= k_{i2}A_2e^{-k_{i2}t} + k_1(\alpha + \beta Q)R_1 - k_2R_2 - k_oR_2, \\ \frac{dQ}{dt} &= k_1R_1\end{aligned}\quad (1)$$

при начальных условиях: $t = 0, R_2 = 0, Q = 0$, где R_1 — концентрация активных центров, ведущих рост вдоль кристаллографических осей с константой скорости роста k_1 ; R_2 — концентрация активных центров, временно замороженных в дефектах; Q — количество прореагировавшего мономера; α — вероятность встречи активного центра растущей цепи с первоначально существующим дефектом; βQ — вероятность встречи активного центра с дефектом, образовавшимся при полимеризации; k_o — константа скорости обрыва цепи; k_2 — константа скорости выхода активного центра R_2 из дефекта.

Интегрирование данной системы при условии, что $1/k_{i1} \gg 1/k_1\alpha$, т. е. при стационарной концентрации R_1 дает следующее выражение для глубины превращения:

$$\begin{aligned}\alpha Q + \frac{\beta}{2}Q^2 &= \left(1 - \frac{k_2}{k_{i1} - k_o}\right)A_1(1 - e^{-k_{i1}t}) - \left(\frac{k_2}{k_{i2} - k_o}\right)A_2(1 - e^{-k_{i2}t}) + \\ &+ \frac{k_2}{k_o} \left(\frac{k_{i1}}{k_{i1} - k_o} A_1 + \frac{k_{i2}}{k_{i2} - k_o} A_2 \right) (1 - e^{-k_o t}).\end{aligned}\quad (2)$$

Рассмотрим применимость этого выражения для малых и больших времен реакции. При достаточно малых временах, когда время реакции $t \ll 1/k_{i1}$, уравнение (2) запишется в виде:

$$\alpha Q + \frac{\beta}{2}Q^2 = k_{i1}A_1t. \quad (3)$$

Практически первые точки на кинетической кривой можно зафиксировать, когда уже прошло быстрое инициирование мономера, т. е. время реакции $> 1/k_{i1}, 1/k_{i2}$. При условии $k_{i1} \gg k_2, k_o$ из уравнения (2) получим:

$$\alpha Q + \frac{\beta}{2}Q^2 = A_1 + k_2(A_1 + A_2)t \quad (4)$$

или

$$Q = \frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 2\beta[A_1 + k_2(A_1 + A_2)t]}}{\beta}. \quad (4')$$

Для слабо ломающейся решетки $\alpha > \beta Q/2$, для решетки сильно ломающейся в ходе реакции $\alpha < \beta Q/2$. Значение величин α и β можно получить из зависимости молекулярного веса от глубины превращения.

Скорость полимеризации W запишется в виде:

$$W = \frac{k_2(A_1 + A_2)}{\sqrt{\alpha^2 + 2\beta A_1}}. \quad (5)$$

Вследствие быстрого инициирования при $t \rightarrow 0$ получим:

$$Q_0 = -a + \sqrt{a^2 + 2\beta A_1} / \beta. \quad (6)$$

Предельное значение глубины превращения при $t \rightarrow \infty$ равно.

$$aQ_\infty + \frac{\beta}{2} Q_\infty^2 = \frac{k_2}{k_0} (A_1 + A_2). \quad (7)$$

При твердофазной полимеризации триоксана происходит сильное разупорядочение кристаллической решетки из-за образования дефектов [5], поэтому $aQ_\infty < \frac{\beta}{2} Q_\infty^2$ в уравнении (7) и

$$Q_\infty = \sqrt{\frac{2}{\beta} \cdot \frac{k_2}{k_0} (A_1 + A_2)}. \quad (7')$$

Величины Q_0 , W , Q_∞ в уравнениях (4—7') зависят от соотношения между S (S — общее число мест на поверхности кристалла, на которых возможна реакция инициирования) и концентрацией катализатора c . При $c \leq S$ скорость полимеризации W (уравнение (5)) пропорциональна концентрации катализатора c , так как $A_1 + A_2 = c$, а при $c > S$ скорость полимеризации не зависит от c , так как $A_1 + A_2 = S$. Экспериментально (рис. 4) $W \sim c$ при концентрациях SnCl_4 от 0,1 до 0,7 мол.%; при более высоких концентрациях SnCl_4 скорость реакции W не изменяется.

В области концентраций катализатора 0,1—0,7 мол.% предельное значение глубины превращения $Q_\infty \sim c^{0,5}$ (рис. 4), как и следует ожидать из формулы (7') при $c \leq S$. При концентрациях $\text{SnCl}_4 > 0,7$ мол.% Q_∞ так же, как и W , не зависят от концентрации катализатора.

Из формулы (6) следует, что в исследуемом диапазоне концентраций SnCl_4 скачок Q_0 не должен зависеть от концентрации катализатора. Экспериментально (рис. 2) наблюдается слабое изменение Q_0 с концентрацией катализатора ($Q_0 \sim c^{0,25}$).

Данные работы [1] согласуются с предлагаемой кинетической схемой. Кинетические кривые, взятые из работы [1], спрямляются в координатах Q^2 — время реакции (рис. 5). Отсюда следует, что уже с малых глубин превращения $aQ < \beta Q^2 / 2$ (уравнение (4)). Полученные [1] зависимости Q_0 и W от концентрации катализатора и температуры имеют такой же вид, как и в настоящей работе.

Выводы

- Изучена кинетика полимеризации триоксана в твердой фазе, инициируемая SnCl_4 .
- Предложена кинетическая схема, объясняющая основные закономерности данного процесса.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17 VII 1965

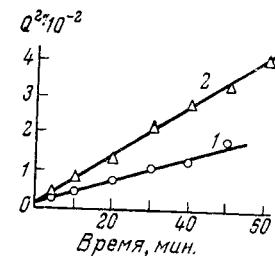


Рис. 5. Зависимость глубины превращения Q триоксана, сuspendedированного в *n*-гексане, от времени полимеризации при 30° под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Концентрация мономера в *n*-тексане 0,74 моль/л; концентрация $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 4,50 (1) и 5,63 (2) моль/л

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Okamura, E. Kobayashi, T. Higashimura, Химия и технол. полимеров, 1964, № 1, 415.
 2. S. E. Jamison, H. D. Noether, J. Polymer Sci., B1, 51, 1963.
 3. M. D'Alagni, P. De Santis, A. M. Liquori, L. Mazzarella, Nuovo Cimento, 31, 1368, 1964.
 4. Ал. Ал. Берлин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколовая, Докл. АН СССР, 161, 373, 1965.
 5. Н. Науashi, S. Okamura, Химия и технол. полимеров, 1964, № 4, 89.
-

KINETICS OF CATIONIC POLYMERIZATION OF TRIOXANE IN SOLID STATE

E. V. Prut, N. S. Enikolopyan

Summary

Kinetics of solid state polymerization trioxane initiated with SnCl_4 has been studied. At the beginning of polymerization there occurs «leap» Q_0 (10% of the monomer reacts for 7–8 min), then conversion linearly depends on time and approaches limit Q_∞ little depending on catalyst concentration (c) and temperature. In the range of SnCl_4 concentrations 0,1–0,7 mol.% the reaction rate (W) is proportional to c and limit conversion $Q_\infty \sim c^{0,5}$. At c higher than 0,7 mol.% W and Q_∞ do not depend on c . Temperature coefficients of W and Q_∞ are 33 and 43 kcal/mol. The kinetic scheme of cationic polymerization of trioxane in solid state is proposed.