

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1967

УДК 66.095.264:678.55

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА В РАСТВОРЕ

Г. В. Ракова, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян

Ранее нами было показано [1] линейное возрастание молекулярного веса с конверсией при полимеризации триоксана (TO) в растворе в хлорицом метилене при 30° под действием SnCl_4 . Это позволило сделать предположение о наличии «живых» полимеров в данной системе. Известно, что полимеризация, протекающая на «живых» макрокатионах, довольно редкое явление для винильных мономеров. В системе стирол — SnCl_4 — жидкий SO_2 при 0 — 25° найдена линейная зависимость между молекулярным весом и отношением мономер : катализатор [2]. При полимеризации З-метилбутена-1 в области низких температур при соблюдении определенных условий опыта наблюдали прямую пропорциональность среднего коэффициента полимеризации конверсии [3]. Аналогичные зависимости получены для некоторых кислородсодержащих циклов. Так, присутствием «живых» цепей объясняется увеличение молекулярного веса в ходе полимеризации тетрагидрофурана с использованием различных типов катионных инициаторов [4—6].

До последнего времени отсутствовали сведения относительно зависимости молекулярного веса полимера TO (ПТО) от конверсии, однако в недавно появившейся серии работ, посвященной полимеризации TO в растворе, рассматривается влияние ряда факторов на вязкость ПТО [7]. Некоторые закономерности для коэффициента полимеризации ПТО в расплаве были получены в работе [8].

В этой работе изучалось изменение молекулярного веса в ходе процесса при полимеризации TO в нитробензоле под действием эфира BF_3 в зависимости от температуры и от концентрации катализатора.

Экспериментальная часть

Полимеризацию осуществляли ампульным методом. Реакционные ампулы с TO, растворителем и катализатором заполняли в вакууме и в атмосфере сухого аргона. Обрывали реакцию добавлением метанола с аммиаком. Выделенный полимер промывали метанолом, эфиром и сушили до постоянного веса. Вязкость растворов полимера измеряли в диметилформамиде при 150°. Расчет молекулярного веса производили по формуле [14]: $[\eta] = 4,4 \cdot 10^{-4} M_w^{0,68}$.

Триоксан перекристаллизовывали из воды, затем растворяли в эфире. Раствор обрабатывали твердым KOH и металлическим натрием. Эфир отгоняли, после чего на ректификационной колонке перегоняли над металлическим натрием триоксан (т. кип. 114,5°). Содержание влаги в TO, определенное методом Фишера, <0,003%.

Эфир BF_3 получали насыщением абсолютного эфира фтористым бором, затем обрабатывали P_2O_5 и перегоняли при атмосферном давлении (т. кип. 126—127°), после чего переконденсировали в вакууме. Хранили в запаянных ампулах в виде определенных навесок. Перед опытом ампулу разбивали в растворителе в атмосфере аргона.

Нитробензол подвергали несколько раз дробной кристаллизации, сушими пятиокисью фосфора, перегоняли и хранили в атмосфере аргона. Содержание влаги 0,003—0,005% (т. кип. 67—70°/5 мм).

Бензол и циклогексан обрабатывали конц. H_2SO_4 , промывали раствором соли, водой, сушими $CaCl_2$ и металлическим натрием, перегоняли на ректификационной колонке и хранили над натрием (т. кип. бензола 79,5°, т. кип. циклогексана 80°).

Диметилформамид сушими сульфатом натрия и перегоняли (т. кип. 149—150°).

Результаты и их обсуждение

Зависимость молекулярного веса от конверсии и от температуры. ТО полимеризовали в растворе в нитробензоле под действием эфирата BF_3 при 10, 30 и 50°. Концентрация инициатора во всех случаях была $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрация ТО — 3 моль/л. Через определенное время полимеризацию прерывали, определяли выход полимера и соответствующий ему молекулярный вес. Как видно из рис. 1, для данного температурного интервала сохраняется линейный характер зависимости молекулярного веса от степени завершенности реакции до больших глубин превращения, но существенным образом меняется угол наклона прямых в зависимости от температуры. Наблюдаемое нами изменение молекулярного веса с температурой не может иметь место для случая истинно «живых» полимеров, т. е. реализоваться при отсутствии реакций передачи и обрыва цепи.

Как было показано ранее [9], наличие в системе акта передачи цепи на примесях при быстром инициировании не дает линейной зависимости молекулярного веса от глубины полимеризации.

Известно [10], что при ионной полимеризации гетероциклических соединений (и в частности ТО) наряду с основными элементарными актами может происходить также передача цепи с разрывом. Этой новой реакции посвящен в последнее время ряд сообщений [11, 12]. Сущность ее состоит в том, что растущая активная полимерная цепь может реагировать с уже неактивной макромолекулой или с другой активной цепочкой с образованием новой активной макромолекулы или активного центра, или с образованием цепи с двумя активными концами. Далее мы разберем, к каким теоретически рассчитанным изменениям молекулярного веса по ходу процесса приведет одновременное наличие передачи на примесях и передачи цепи с разрывом.

Рассмотрим следующую схему:

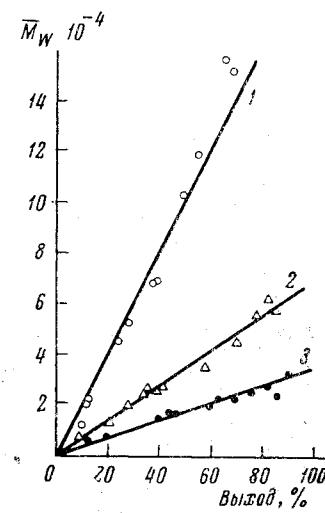
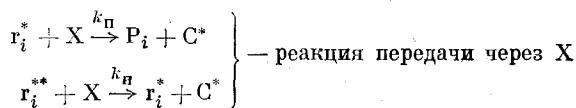
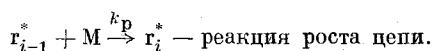
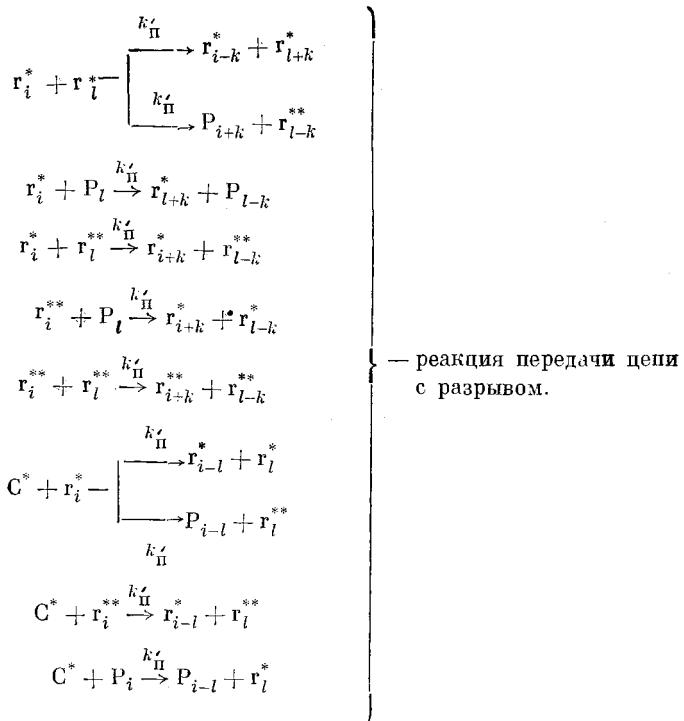


Рис. 1. Влияние температуры на молекулярный вес ПТО (растворитель — нитробензол; $c_{TO} = 3$ моль/л; $c_{кат} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Температура, °С: 1 — 10; 2 — 30; 3 — 50



где M , X и C^* соответственно — текущие концентрации мономера, передатчика и элементарных активных частиц, образующихся за счет передачи цепи через примеси X ; k_i , k_p , k_{π} , k_{π}' — константы скорости реакции инициирования, роста, передачи цепи через примеси и передачи цепи с разрывом, независящие от времени; r_i^* и r_i^{**} — концентрации «живых» полимерных молекул с одним и с двумя активными концами длиной i ; P_i — концентрация «неживых» полимерных молекул длиной i .

В схеме предполагается, что в передаче цепи с разрывом участвуют все макромолекулы с активными концами и элементарные активные частицы. Среднечисловой коэффициент полимеризации (\bar{P}_n):

$$\bar{P}_n = (M_0 - M) / (r + P), \quad (2)$$

где r — концентрация всех «живых» и «неживых» полимерных молекул, образующихся в ходе инициирования и передачи цепи с разрывом; P — концентрация всех «неживых» полимерных молекул, образующихся за счет передачи цепи через примеси X . Дифференциальные уравнения, соответствующие схеме (1), имеют вид:

$$\frac{dX}{dt} = k_{\pi}C^*M - k_{\pi}' \sum_{i=1}^{\infty} (r_i^* + 2r_i^{**})X + k_{\pi}'C^*(M_0 - M). \quad (3)$$

$$\frac{dX}{dt} = -k_{\pi} \sum_{i=1}^{\infty} (r_i^* + 2r_i^{**})X, \quad (4)$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_p \sum_{i=1}^{\infty} (r_i^* + 2r_i^{**})M; \text{ где } \sum_{i=1}^{\infty} (r_i^* + 2r_i^{**}) = r. \quad (5)$$

Начальные условия $r_{t=0} = C_0$, $M_{t=0} = M_0$; $X_{t=0} = X_0$. Совместное решение уравнений (4) и (5) дает

$$X = X_0(M/M_0)^e, \quad (6)$$

где $\varepsilon = k_{\text{п}}/k_p$. Учитывая, что $C^* + r = C_0$ и $dr/dt = 0$ из уравнения (3) получим

$$r = C_0 \frac{k_{\text{п}}'(M_0 - M) + k_{\text{п}}M}{k_{\text{п}}X + k_{\text{п}}'(M_0 - M) + k_{\text{п}}M}.$$

Воспользовавшись уравнением (6) и выражая M через степень завершенности q : $M = M_0(1 - q)$, находим:

$$r = C_0 \cdot \frac{\frac{k_{\text{п}}' M_0}{k_{\text{п}} X_0} + \left(\frac{k_{\text{п}}}{k_{\text{п}}} - \frac{k_{\text{п}}'}{k_{\text{п}}}\right) \frac{M_0}{X_0}(1 - q)}{(1 - q) k_{\text{п}}/k_p + \frac{k_{\text{п}}' M_0}{k_{\text{п}} X_0} + \left(\frac{k_{\text{п}}}{k_{\text{п}}} - \frac{k_{\text{п}}'}{k_{\text{п}}}\right) \frac{M_0}{X_0}(1 - q)}. \quad (7)$$

Концентрация «неживых» полимерных молекул, образующихся при передаче цепи через примеси:

$$P = X_0 - X = X_0[1 - (1 - q)^{k_{\text{п}}/k_p}]. \quad (8)$$

Воспользовавшись уравнениями (2), (7) и (8) для среднечислового коэффициента полимеризации, получим:

$$\bar{P}_n = \frac{M_0}{C_0} \cdot \frac{q}{\frac{a + \beta(1 - q)}{(1 - q)^\varepsilon + a + \beta(1 - q)} + \frac{X_0}{C_0}[1 - (1 - q)^\varepsilon]}, \quad (9)$$

где

$$a = k_{\text{п}}' M_0 / k_{\text{п}} X_0; \quad \beta = \left(\frac{k_{\text{п}}}{k_{\text{п}}} - \frac{k_{\text{п}}'}{k_{\text{п}}}\right) \frac{M_0}{X}.$$

Из уравнения (9) видно, что в конце процесса полимеризации среднечисловой коэффициент полимеризации не зависит от наличия акта передачи цепи с разрывом. При мгновенном инициировании ($\beta \rightarrow \infty$) или когда передача цепи с разрывом происходит интенсивно ($k_{\text{п}}'/k_{\text{п}} \rightarrow \infty$), \bar{P}_n не зависит от последней в ходе полимеризации:

$$\bar{P}_n = \frac{M_0}{C_0} \cdot \frac{q}{1 + \frac{X_0}{C_0}[1 - (1 - q)^\varepsilon]}. \quad (10)$$

Это выражение справедливо для \bar{P}_n в случае наличия только актов роста цепей и передачи цепей через примеси.

Рассмотрим средневесовые коэффициенты полимеризации. Эта задача решается в сравнительно простых случаях. В начале предположим, что имеется готовый «живой» полимер, в котором происходят процессы передачи цепи через примеси и передача цепи с разрывом по механизму (1).

При предположении, что в реакции лимитирующей стадией является передача цепи через X , система уравнения для схемы (1) имеет следующий вид:

$$\frac{dQ_i}{dt} = -(i-1)Q_i + 2 \sum_{j=i}^{\infty} Q_j; \quad \frac{dX}{dt} = -k_{\text{п}} C_0 X, \quad (11)$$

где

$$\tau = k_{\text{п}} \frac{C_0}{\infty} \int_0^t X dt; \quad Q_i = r_1^* + r_1^{**} + P_i.$$

$$\sum_1^i j Q_j$$

Решением уравнения (11) является:

$$Q_i = \frac{C_0}{\bar{P}_n(0)} \left(\frac{1 - e^{-(1/\bar{P}_n(0)+\tau)}}{1 - e^{-1/\bar{P}_n(0)}} \right)^2 e^{-\frac{i}{\bar{P}_n(0)} \cdot (1 + \bar{P}_n(0) \cdot \tau)}, \quad (12)$$

где C_0 — концентрации «живых» полимерных концов; $\bar{P}_n(0)$ — среднечисловой коэффициент полимеризации до начала передачи цепи. Для средних коэффициентов полимеризации получим выражение:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - e^{-(1/\bar{P}_n(0)+\tau)}}, \quad \bar{P}_w = \frac{1 + e^{-(1/\bar{P}_n(0)+\tau)}}{1 - e^{-(1/\bar{P}_n(0)+\tau)}}, \quad (13)$$

так как $X = X_0 \cdot e^{-k_p C_0 t}$, то

$$\tau = k_p \frac{C_0}{\sum_j Q_j} X_0 \int_0^t e^{-k_p C_0 t} dt = \frac{X_0}{C_0} \frac{1}{\bar{P}_n(0)} (1 - e^{-k_p C_0 t}) = \frac{X_0 - X}{C_0 \bar{P}_n(0)} \quad (14)$$

Так как по уравнению (15) $\tau \ll 1$ и $1 / \bar{P}_n(0) \ll 1$, то уравнение (13) переходит в уравнение

$$\bar{P}_n = \frac{\bar{P}_n(0)}{1 + \frac{X_0}{C_0} (1 - e^{-k_p C_0 t})}, \quad \bar{P}_w = 2 \frac{\bar{P}_n(0)}{1 + \frac{X_0}{C_0} (1 - e^{-k_p C_0 t})}, \quad (15)$$

Если процесс полимеризации с наличием передачи через примеси и передачи с разрывом рассматривать как ступенчатый процесс, где сначала за очень короткий интервал времени происходит только рост цепи, а потом в такой же интервал времени происходит передача цепи через примеси и передача с разрывом, то устремив этот интервал времени к нулю, по формуле (15) получим зависимость среднего коэффициента полимеризации от выхода полимера при наличии роста полимерных цепей, передачи через примеси и быстрой передачи цепи с разрывом:

$$\begin{aligned} \bar{P}_n &= \frac{M_0}{C_0} \frac{q}{1 + \frac{X_0}{C_0} [1 - (1 - q)^{k_p/k_p}]}. \\ \bar{P}_w &= 2 \frac{M_0}{C_0} \frac{q}{1 + \frac{X_0}{C_0} [1 - (1 - q)^{k_p/k_p}]} \end{aligned} \quad (16)$$

Зависимость \bar{P}_n от выхода из уравнения (16) совпадает с ранее полученным выражением (10). Анализ уравнения (16) приведен на рис. 2.

Как видно линейность достигается в двух случаях. 1. Когда $\varepsilon = k_p/k_p = 0$, т. е. при отсутствии реакции передачи цепи через примеси. Это случай для системы с истинно «живым» полимером. При этом наклон прямой зависимости $\bar{P}_w - q$ есть M_0/C_0 .

2. При $k_p/k_p \gg 1$, т. е. при интенсивной передаче через примеси и при наличии одновременной передачи цепи с разрывом также может наблюдаться пропорциональность молекулярного веса конверсии. Наклон прямой для зависимости $\bar{P}_w - q$ в этом случае будет определяться величиной $M_0 / (C_0 + X_0)$.

Поскольку с температурой изменяется наклон экспериментальных прямых зависимости молекулярного веса от конверсии можно предположить, что в системе меняется количество передатчика или инициатора. Так, возможно, что в зависимости от температуры разная доля исходного катализатора участвует в образовании активных центров полимеризации. Однако

может быть, что от температуры зависит количество передатчика в системе. Известно, что при полимеризации ТО одним из наиболее эффективных передатчиков по сравнению с органическими соединениями является вода. Относительная константа передачи цепи для нее равна 2—10 [13]. Изменение количества передатчика с температурой могло быть связано с тем, что последний удерживается в комплексах с катализатором, а с повышением температуры увеличивается количество свободного передатчика, участвующего в передаче цепи. Однако опыт, проведенный с добавками воды при 30°, показал, что увеличение концентрации ее от $2,7 \cdot 10^{-4}$ до

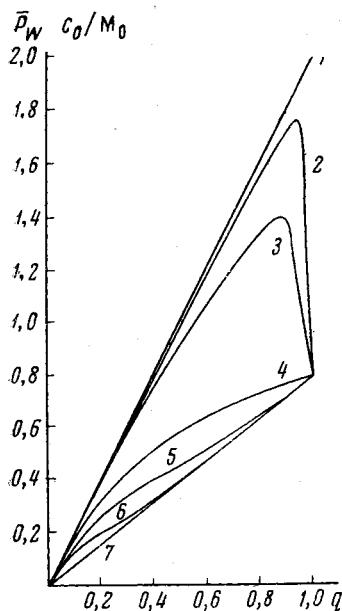


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость средневесового коэффициента полимеризации от конверсии по уравнению (16) при $X_0/C_0 = 1,5$

1 — $\varepsilon = 0$; 2 — $\varepsilon = 0,1$; 3 — $\varepsilon = 1$; 4 — $\varepsilon = 10$; 5 — $\varepsilon = 20$; 6 — $\varepsilon = 5$;
7 — $\varepsilon \gg 1$

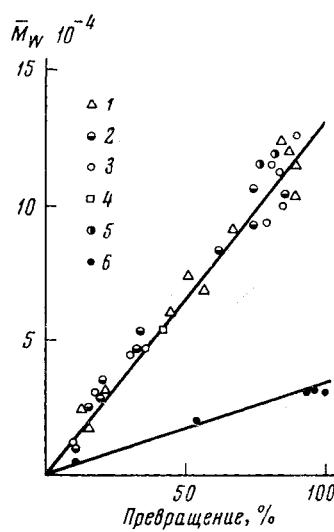


Рис. 3

Рис. 3. Влияние добавки воды на молекулярный вес при полимеризации ТО в нитробензоле при 30°:

1—5 — $c_{\text{то}} = 3,5 \text{ моль/л}$, $c_{\text{кат}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; 1 — без добавки H_2O , $c_{\text{H}_2\text{O}}$ в системе $< 0,001 \text{ моль/л}$, 2 — $c_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, 3 — $3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$,
4 — $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; 5 — $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; 6 — $c_{\text{то}} = 3,5 \text{ моль/л}$, $c_{\text{кат}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

$2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л не приводит к изменению молекулярного веса в данной системе (растворитель — нитробензол) (см. рис. 3). На кинетику процесса добавка воды оказывает большое влияние; так, при $c_{\text{H}_2\text{O}} = 2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л полимеризация ТО не шла в течение нескольких часов, а через сутки после завершения процесса молекулярный вес для соответствующей глубины превращения совпал с результатами, полученными без введения воды. Аналогичное действие воды в системе ТО — нитробензол — эфират BF_3 наблюдали в работе [8] — вязкость ПТО не изменялась при увеличении $c_{\text{H}_2\text{O}}$ от $1,8 \cdot 10^{-3}$ до $8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Однако при использовании других растворителей (*n*-гексан, дихлорэтан) отмечается значительное уменьшение молекулярного веса с добавкой воды; поэтому вполне вероятно, что данная система весьма специфична к действию воды.

В связи с этим возможно, что в этом случае передатчиком является не вода или другая примесь, с самого начала присутствующая в полимеризационной системе, а продукт, быстро образующийся на ранних стадиях

полимеризации (в индукционном периоде). Тогда накопление последнего будет определяться температурой.

Лишь после проведения дополнительных исследований можно дать более определенное заключение относительно полученной температурной зависимости молекулярного веса.

О влиянии концентрации катализатора на молекулярный вес ПТО. В литературе имеются довольно разноречивые сведения относительно этой зависимости. Так, показано, что при полимеризации ТО в расплаве молекулярный вес не изменяется в интервале от $4,9 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг инициатора [7]. Проведение полимеризации ТО в растворе приводит к падению вязкости полимера при увеличении исходной концентрации катализатора [8].

Нами изучалась зависимость молекулярного веса при изменении концентрации эфирата BF_3 от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при проведении процесса до определенной глубины превращения в нескольких растворителях (бензол, циклогексан, нитробензол). С возрастанием концентрации инициатора происходит уменьшение молекулярного веса. В координатах $\frac{1}{M_w} \cdot 10^{-5}$ — $C_{\text{кат}} \cdot 10^3$ эти зависимости имеют вид прямых, не идущих в начало координат. Пользуясь формулой (16), из рис. 4 по отрезку, отсекаемому

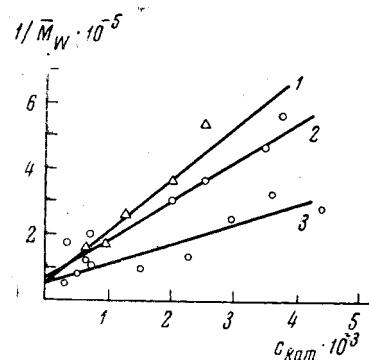


Рис. 4. Зависимость $1/M_w$ от концентрации эфирата BF_3 :

1 — в циклогексане при 60° , $c_{\text{то}} = 4,45$ моль/л, для 35%-ного превращения; 2 — в нитробензole при 50° , $c_{\text{то}} = 3$ моль/л, для 50%-ного превращения; 3 — в бензоле при 50° , $c_{\text{то}} = 6,7$ моль/л, для 45%-ного превращения

на оси ординат, можно рассчитать количество передатчика, участвующего в передаче; оно оказалось соизмеримым с исходной концентрацией инициатора и равно $1—5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

На рис. 3 приведены зависимости молекулярного веса по ходу процесса для двух начальных концентраций инициатора. Как видно, увеличение концентрации в 5 раз приводит к уменьшению молекулярного веса в 4 раза, и, как отмечено ранее, добавка воды в данной системе не оказывает существенного влияния на молекулярный вес.

Таким образом, как наблюдаемый характер зависимости молекулярного веса от конверсии, так и зависимость от концентрации катализатора говорит об особом виде «живой» системы.

Открытые Шварцем в анионной полимеризации «живые» полимеры могут быть получены лишь в исключительно чистых системах, где отсутствуют как реакции гибели активных центров, так и другие реакции ограничения цепи.

Наличие в системе акта передачи с разрывом приводит к активации оборванных неактивных макромолекул. В реакции роста цепи будут участвовать как «живые», так и «мертвые» полимерные цепи, и в этом смысле все молекулы независимо от концевой группы будут «живыми»; отсюда вытекает более широкое понятие о «живых» системах.

Выводы

1. Показано линейное возрастание молекулярного веса с конверсией при полимеризации триоксана под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в нитробензоле при $10, 30$ и 50° . С понижением температуры происходит увеличение молекулярного веса.

2. Из кинетической схемы полимеризации, учитывающей реакции передачи цепи с разрывом и передачу через примеси, проведен теоретический анализ зависимости среднего коэффициента полимеризации по ходу процесса.

3. Молекулярный вес полимера триоксана при полимеризации в нитробензоле под действием эфирата BF_3 не зависит от добавок воды.

4. Изучено влияние концентрации катализатора на молекулярный вес полимера триоксана в бензоле, циклогексане, нитробензоле; показано, что увеличение исходной концентрации эфирата BF_3 приводит к падению молекулярного веса.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **156**, 1167, 1964.
2. R. Asami, N. Tokura, J. Polymer Sci., **42**, 545, 553, 1960.
3. J. P. Kennedy, L. S. Minckler, R. Minckler, R. M. Thomas, J. Polymer Sci., **A2**, 367, 1964.
4. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **6**, 2030, 1964.
5. D. Simes, J. Chem. Soc., 1964, 864.
6. M. P. Dreyfuss, P. Dreyfuss, Polymer, **6**, 93, 1965.
7. T. Higashimura, T. Miki, S. Okamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 25, 1966.
8. M. Kisega, E. Spousta, Makromolek. Chem., **76**, 183, 190, 1964.
9. А. А. Шагинян, Диссертация, 1967.
10. Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., **58**, 1301, 1962.
11. Н. С. Ениколопян, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, изд-во «Наука», 1966, стр. 431.
12. Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, **35**, 714, 1966.
13. W. Kegn, Chem. Ztg., **88**, 623, 1964.
14. И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., **4**, 1197, 1962.

EFFECT OF TEMPERATURE AND CATALYST CONCENTRATION ON MOLECULAR WEIGHT AT POLYMERIZATION OF TRIOXANE IN SOLUTION

G. V. Rakova, A. A. Shaginyan, N. S. Enikolopyan

Summary

Temperature dependence of molecular weight as function of conversion at trioxane (TO) polymerization caused with $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in nitrobenzene has been studied. Molecular weight linearly increases with conversion. At higher temperatures the degree of polymerization at the same conversion is decreased. The kinetic scheme accounting for chain transfer with scission and transfer to impurities is considered and theoretical analysis of molecular weight dependences has been carried out. The admixtures of water do not affect the polymer molecular weight. The dependence of molecular weight on initial $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ concentration in benzene, cyclohexane and nitrobenzene at constant conversion has been studied. The molecular weight is decreased with decrease of the initiator concentration.