

УДК 541.64:547.841

**О МЕХАНИЗМЕ ОБРАТИМОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТРИОКСАНА В РАСТВОРЕ**

***Ал. А. Берлин, И. П. Кравчук, Г. В. Ракова,
Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян***

В большинстве работ, посвященных изучению кинетики полимеризации триоксана (ТО) отмечается необычный характер зависимости максимальной скорости полимеризации w_{\max} от исходной концентрации мономера $c_{\text{то}}$. Формально эта зависимость выглядит как высокий порядок реакции. В одной из наших работ [1] было предложено объяснение этой особенности кинетики полимеризации ТО. Анализ зависимости $w_{\max} - c_{\text{то}}$, изучение кинетики накопления промежуточных продуктов и ряд других экспериментальных данных, полученных в работе [1], позволили высказать представление о полимеризации ТО как о равновесном процессе. В полимеризационной системе протекают реакции деполимеризации образующейся полиоксиметиленовой цепи на мономер и две другие мономерные формы: тетраоксан (ТТО) и формальдегид (ФА), которые в свою очередь присоединяются к активным центрам с образованием полимера *.

Все мономерные формы участвуют в обратимых реакциях с полимером, который присутствует в системе в двух состояниях — в кристаллическом и в растворенном. Под растворенным полимером подразумеваются не только растворимые олигомеры, но и концевые участки закристаллизованных полимерных цепей, которые «растворены» в среде. Растворенной в среде может быть, судя по растворимости полиоксиметиленгликолов, лишь небольшая часть цепи, состоящая из 5–8 формальдегидных звеньев [3].

В работе [4] подробно рассмотрены термодинамические и кинетические особенности обратимой полимеризации в присутствии твердого полимера. В самом общем виде обратимая полимеризация с выпадением кристаллического полимера представляет собой совокупность следующих процессов: 1) кристаллизация растущей цепи и растворение концевого участка цепи, несущего активный центр; 2) присоединение мономера к активному центру, находящемуся на растворенном конце цепи и деструкция растворенного участка цепи; 3) рост цепи и деструкция на активных центрах, расположенных на поверхности кристалла. Обратимым процессам 2 и 3 соответствуют две равновесные или предельные концентрации мономера $M_{\text{пр}}^*$ и $M_{\text{пр}}^{**}$. Предельной концентрацией мономера обозначается равновесная концентрация по отношению к полимерной молекуле бесконечной длины в отличие от равновесной концентрации по отношению к макромолекуле конечной длины. Соответствующими расчетами показано, что при равновесной полимеризации с выпадением кристаллического полимера наблюдается весьма сложная зависимость скорости полимеризации от исходной концентрации мономера.

* Образуется также пентаоксан [2], и, по-видимому, циклы еще большего размера. Однако их концентрация мала и количественный анализ весьма затруднен.

В настоящей работе приведены некоторые экспериментальные данные, подтверждающие представления о полимеризации ТО как о равновесном процессе.

Исследована зависимость w_{\max} от $c_{\text{то}}$ с различными катализаторами и влияние температуры на эту зависимость.

Влияние природы катализатора на кинетику полимеризации исследовано с катализаторами $\text{BF}_3\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$, SnCl_4 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$ в хлористом метилене при 20° . Кинетику полимеризации измеряли дилатометрически с использованием вакуумной методики заполнения дилатометров и дозировки катализатора. Результаты измерений представлены на рис. 1, а, из которого видно, что во всех системах зависимость $w_{\max} - c_{\text{то}}$ имеет один и тот же характер. Выше концентрации ТО, равной $2,5 \text{ моль/л}$ в хлористом метилене, w_{\max} зависит от $c_{\text{то}}$ так же, как в обычной равновесной полимеризации $w = k_p c_0 (M_0 - M_{\text{равн}})$, где $M_{\text{равн}} = M_{\text{пр}^*} = 2,5 \text{ моль/л}$ — предельная концентрация в равновесии с растворенным полимером. $M_{\text{пр}^*}$, как и следовало ожидать для равновесного процесса, не зависит от природы катализатора, а также от его концентрации, как было показано в работе [1]. Для начальных концентраций ТО ниже $M_{\text{пр}^*}$ зависимость $w_{\max} - c_{\text{то}}$ специально исследована только в системе ТО — $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$. С оксониевой солью в качестве катализатора в особо сухой системе удалось измерить кинетику полимеризации при низких концентрациях мономера, чего не удается сделать при работе в атмосфере инертного газа. При исходной концентрации мономера $0,14 \text{ моль/л}$ полимеризация практически не идет. Концентрация $0,14 \text{ моль/л}$, по-видимому, близка ко второй равновесной концентрации $M_{\text{пр}^*}$, отвечающей равновесию ТО — $\Pi_{\text{тв}}$ ($\Pi_{\text{тв}}$ — твердый полимер). Разница в величинах $M_{\text{пр}^*} \approx 2,5$ и $M_{\text{пр}^*} \approx 0,14 \text{ моль/л}$ определяется изменением химического потенциала при растворении кристаллического полимера. Отметим, что плохая растворимость поли-ФА в органических растворителях при комнатной температуре в основном обусловлена значительной энергией кристаллизации полимера. Поэтому следует ожидать, что изменение химического потенциала при растворении кристаллического полимера $\Delta\mu_{\text{кр} \rightarrow \text{р}}$ и изменение химического потенциала при кристаллизации $\Delta\mu_{\text{ж} \rightarrow \text{кр}}$ — близкие величины. Действительно, величина $\Delta\mu_{\text{кр} \rightarrow \text{р}}$, рассчитанная из отношения $M_{\text{пр}^*} / M_{\text{пр}^{\text{тв}}}$, равна $-1,7$, а $\Delta\mu_{\text{ж} \rightarrow \text{кр}} = -1,9 \text{ ккал/моль}$ [5]. Таким образом, изменение химического потенциала при растворении жидкого полимера равно лишь $0,2 \text{ ккал/моль}$.

Равновесная концентрация мономера в равновесии ТО — $\Pi_{\text{равн}}$ должна возрастать с повышением температуры. Влияние температуры на $M_{\text{пр}^*}$ исследовано в двух растворителях — в нитробензоле и хлорбензоле (рис. 1, б). Зависимость $w_{\max} - c_{\text{то}}$ в нитробензоле при 30° была получена в работе [1]. В обоих растворителях с повышением температуры $M_{\text{пр}^*}$ увеличивается.

Величина предельной концентрации $M_{\text{пр}^*}$ может быть экспериментально измерена и другими способами: $M_{\text{пр}^*}$ можно определить также из зависимости равновесной концентрации ТО от концентрации ТО [1] и с помощью разработанного в нашей лаборатории метода исследования равновесий в низкомолекулярных модельных системах [6, 7]. В работе [7] этим методом была определена $M_{\text{пр}^*}$ в хлористом метилене, которая при 20° оказалась равной $2,5 \text{ моль/л}$, что совпадает с данными настоящей работы. В той же работе измерена $M_{\text{пр}^*}$ в бензole при 20° , которая равна $1,3 \text{ моль/л}$. По данным работы [1], $M_{\text{пр}^*}$ в бензole при 55° равна $2,5 \text{ моль/л}$, что еще раз подтверждает факт увеличения $M_{\text{пр}^*}$ с температурой. Из этих данных можно грубо оценить ΔH перехода растворенный мономер — растворенный полимер. Для полимеризации в нитробензоле и хлорбензоле ΔH , рассчитанная из данных рис. 1, б, равна $1,5$ и $3,5 \text{ ккал/моль}$ соответственно; для полимеризации в бензole по данным работ [1] и [6] $\Delta H = 3,6 \text{ ккал/моль}$, т. е. зависимость $M_{\text{пр}^*}$ от температуры соответствует, по-видимому, разумным зна-

чениям ΔH , что является еще одним доводом в пользу изложенных представлений.

При концентрации мономера ниже $M_{\text{пр}}^*$ термодинамически невозможно образование растворенного участка цепи большой длины, и если бы не происходила кристаллизация сравнительно коротких участков цепей, высокомолекулярный полимер вообще бы не получался. В случае полимеризации ТО, как мы видим, процесс образования высокомолекулярного продукта происходит и при концентрациях мономера ниже $M_{\text{пр}}^*$, в отличие от обычных случаев обратимой полимеризации. Последнее обстоятельство, по-види-

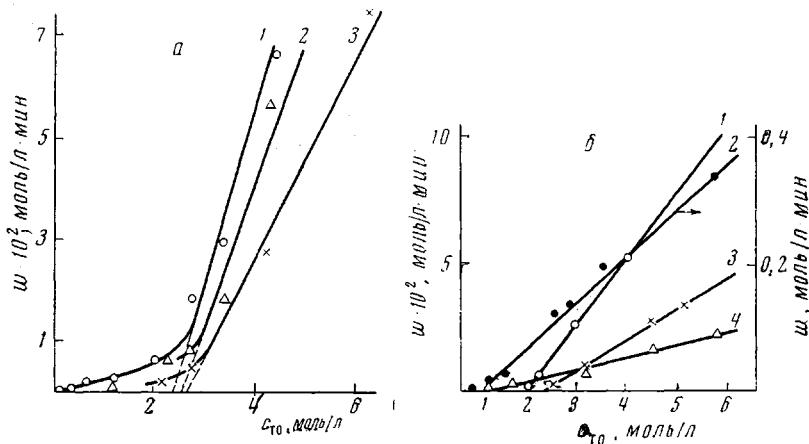
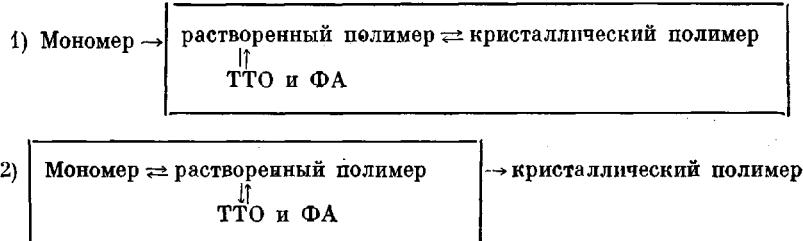


Рис. 1. Зависимость максимальной скорости полимеризации от начальной концентрации ТО: а — в хлористом метилене при 20° с катализаторами $(C_2H_5)_3O^- \cdot SbCl_6^-$, [кат] = $6.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1); $SnCl_4$, [кат] = $3.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2); $BF_3O(C_2H_5)_2$, [кат] = $3.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3); б — в нитробензоле (1, 2) и хлорбензоле (3, 4) с катализатором $BF_3O(C_2H_5)_2$, [кат] = $1.7 \cdot 10^{-3}$ (1), $4 \cdot 10^{-3}$ (2), $3.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3, 4) при 70 (1), 30 (2, 4) и 55° (3)

димому, послужило причиной того, что до последнего времени полимеризацию ТО вообще не рассматривали как процесс равновесный, что чрезвычайно осложняло интерпретацию наблюдаемых кинетических закономерностей, в частности порядков реакции по мономеру, т. е. зависимости $w_{\text{макс}} - c_{\text{то}}$.

Как подробно описано в работе [4], в случае полимеризации ТО при концентрациях мономера ниже $M_{\text{пр}}^*$ часть активных центров может находиться на поверхности кристалла, а часть — на коротких растворенных участках цепей, имеющих распределение по длинам. Средняя длина растворенных концов цепи и доля активных центров, находящихся на поверхности полимерного кристалла, могут определяться двумя факторами: 1) физическими процессами кристаллизации и растворения полимерной цепи в том случае, когда скорости этих процессов превышают скорости химических реакций присоединения молекулы мономера к растущей цепи и обратного процесса деполимеризации; 2) реакцией роста и деполимеризации, если скорости этих процессов много больше скоростей кристаллизации и растворения ($M < M_{\text{пр}}^*$).



В первом случае растворенная часть полимера находится в термодинамическом равновесии с твердой фазой. При этом процесс деполимеризации определяется исключительно равновесием продуктов деполимеризации с кристаллическим полимером и не зависит от концентрации мономера. Следовательно, равновесная концентрация ТО как продукта деполимеризации полиоксиметиленовой цепи при концентрациях ТО ниже $M_{\text{пр}^{\text{ж}}}$ не должна зависеть от концентрации ТО₂. Из данных работы [1] следует, что такая зависимость имеет место: при концентрациях ТО ниже 2,6 моль/л (при 30°) равновесная концентрация ТО растет с увеличением концентрации ТО. Этот факт свидетельствует, по-видимому, о том, что растворенная часть полимера находится в термодинамическом равновесии не с кристаллическим полимером, а с мономером (случай 2), и равновесие определяется отношением скоростей роста и деполимеризации цепи. В таком случае скорость образования полимера может определяться либо медленной кристаллизацией растущей цепи, либо реакцией активных центров, расположенных на поверхности кристалла.

Оба эти случая подробно рассмотрены теоретически в работе [4], где показано, что если полимеризация идет преимущественно на поверхностных активных центрах, то зависимость $w_{\text{макс}} - \text{сто}$ в интервале концентраций $M_{\text{пр}^{\text{ж}}} - M_{\text{пр}^{\text{тв}}}$ должна иметь ярко выраженный максимум при концентрации мономера $M = (M_{\text{пр}^{\text{ж}}} + M_{\text{пр}^{\text{тв}}}) / 2$. Как видно из рис. 1, а, зависимость $w_{\text{макс}} - \text{сто}$ в хлористом метилене такого максимума не имеет, т. е. скорость процесса определяется в основном кристаллизацией растущей цепи. Экстремум на кривой $w_{\text{макс}} - \text{сто}$ при низких начальных концентрациях мономера наблюдался нами при полимеризации ТО в *n*-гептане и в циклогексане. Как было сказано выше, растворенные участки цепей, несущие активный центр, имеют распределение по длинам. При уменьшении концентрации мономера это распределение должно меняться — цепи «ложатся» на поверхность кристалла, возрастает доля коротких цепей и соответственно активных центров, расположенных на поверхности твердого полимера. В том случае, когда полимеризация идет преимущественно на поверхностных активных центрах, такое изменение распределения приведет в некотором интервале концентраций мономера к возрастанию скорости полимеризации с уменьшением исходной концентрации мономера.

После того, как все активные центры перейдут на поверхность кристалла, дальнейшее понижение исходной концентрации мономера приведет к снижению скорости процесса. Кривая $w - \text{сто}$, таким образом, должна пройти через максимум в интервале концентраций мономера между $M_{\text{пр}^{\text{тв}}}$ и $M_{\text{пр}^{\text{ж}}}$.

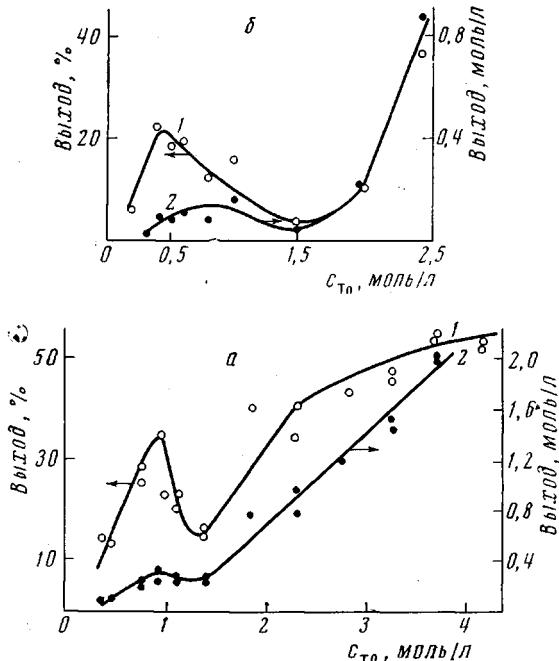


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от начальной концентрации ТО в *n*-гептане (а) и циклогексане (б), катализатор $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, [кат] = $1,4 \cdot 10^{-2}$ (а), $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (б); время реакции 18 (а) и 100 мин. (б)

На рис. 2 приведены результаты измерений скорости полимеризации при низких исходных концентрациях мономера в *n*-гептане и циклогексане. Скорости оценивали по выходу полимера за определенное время реакции. Такая оценка, хотя и является приближенной, все же дает представление о характере зависимости $w - c_{\text{то}}$.

По всей вероятности, возрастание скорости с понижением концентрации мономера в некотором интервале концентраций — явление общее для полимеризации ТО в неполярных инертных растворителях, хотя полярность среды в данном случае, по-видимому, не является определяющим фактором. Так, в бензole, диэлектрическая проницаемость которого равна двум, как и у циклогексана, никакого экстремума на кривой $w - c_{\text{то}}$ в области низких концентраций мономера нами не наблюдалось. Такой экстремум, вероятно, имеет место при полимеризации ТО в *n*-гексане [8]. Авторы работы [8] наблюдали следующее явление: при концентрации ТО 0,4 моль/л скорость полимеризации в *n*-гексане примерно в 1000 раз превышает скорость полимеризации в нитробензоле.

Высокая скорость полимеризации на поверхностных активных центрах в таких растворителях, как *n*-гептан, циклогексан, *n*-гексан, может быть связана с тем, что на поверхности полимера сорбируется преимущественно ТО, а не растворитель. Это требует, однако, дальнейших исследований. Подчеркнем только, что экспериментальная зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера получила в рамках представления об обратимой гетерогенной полимеризации ТО разумное объяснение.

Экспериментальная часть

Кинетику полимеризации ТО изучали с помощью дилатометрической вакуумной методики. Растворы ТО приготавливали и разливали в дилатометры в вакууме. В дилатометр известного объема предварительно помещали ампулу с раствором катализатора и боек. Заполненный раствором дилатометр отпаявали в вакууме, термостатировали, после чего ампулу с катализатором разбивали бойком.

Триоксан перегоняли на ректификационной колонке над металлическим натрием, затем в вакуумной установке над сплавом К—Na (т. кип. 113°).

Нитробензол после 2—3-кратной дробной кристаллизации сушили P_2O_5 , перегоняли при пониженном давлении (т. кип. 93,5°/20 мм).

Хлористый метилен промывали конц. H_2SO_4 , раствором щелочи, водой, сушили щелочью, перегоняли на ректификационной колонке (т. кип. 39°), сушили гидридом кальция.

Хлорбензол очищали аналогично хлористому метилену. $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и SnCl_4 перегоняли в вакууме и хранили в запаянных ампулах, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ получали и очищали по методике Meerweina [9].

Выводы

1. Обратимый характер полимеризации триоксана (ТО) в растворе подтверждается кинетическими измерениями. По зависимости максимальной скорости полимеризации от исходной концентрации ТО определена концентрация мономера в равновесии растворенный мономер — растворенный полимер. Показано, что величина предельной концентрации не зависит от типа катализатора и возрастает с температурой.

2. Измерены скорости полимеризации ТО при исходных концентрациях мономера ниже предельной концентрации для равновесия растворенный мономер — растворенный полимер в хлористом метилене, *n*-гептане, циклогексане. Оценена предельная концентрация в равновесии растворенный мономер — кристаллический полимер в хлористом метилене.

На основе полученных данных обсуждается вопрос о влиянии гетерогенности на кинетику процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ал. Ал. Берлин, К. А. Богданова, И. П. Кравчук, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 184, 1128, 1968.
2. Т. Мики, Т. Higashimura, S. Okamura, J. Polymer Sci., 5, A-1, 95, 1967.
3. Г. Штайднер, Высокомолекулярные соединения, ОНТИ, 1935.
4. Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, 2671, 1969.
5. Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон, Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А12, 443, 1970.
6. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 183, 371, 1968.
7. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 183, 1335, 1968.
8. Т. Мики, Т. Higashimura, S. Okamura, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 41, 1966.
9. I. H. Meerwein, J. prakt. Chem., 154, 83, 1939.

ON THE MECHANISM OF REVERSIBLE HETEROGENEOUS POLYMERIZATION OF TRIOXANE IN SOLUTION

*Al. Al. Berlin, I. P. Kravchuk, G. V. Rakova,
B. A. Rosenberg, N. S. Enikolopyan*

Summary

The concepts of the reversible nature of trioxane polymerization in solution have been experimentally verified. From the dependence of the maximum polymerization rate on the starting trioxane concentration, the limiting monomer concentration in the equilibrium system: dissolved monomer-dissolved polymer in methylene chloride has been determined. The limiting concentration value does not depend on the catalyst type and rises with temperature. The dependence of the rate on the starting monomer concentration has been studied in the range of low concentrations in methylene chloride, *n*-heptane, cyclohexane. The limiting trioxane concentration in the equilibrium system: dissolved monomer-crystalline polymer in methylene chloride has been estimated. The problem of the influence of heterogeneity on the process kinetics is discussed in the light of the obtained data.