

УДК 541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. П. САВУШКИНА, В. В. ИВАНОВ, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ  
ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА**

Вещества электронодонорного типа, способные к комплексообразованию с исходным катализатором и образующимися активными катионами, существенно влияют на скорость катионной полимеризации триоксана. Изучение влияния таких веществ на разных стадиях полимеризации дает информацию о тех изменениях, которым подвергается каталитическая система в ходе процесса. В работе (1) такое исследование было проведено с добавками воды при полимеризации триоксана на кислотах Льюиса. В настоящей работе исследовано влияние диэтилового эфира на полимеризацию триоксана под действием четыреххлористого олова.

Полимеризацию проводили в бензоле при 50°. Заполнение ампул мономером и катализатором проводили в токе аргона. Полимеризацию прекращали введением метилового спирта. Полимеры многократно промывали метанолом и эфиром для удаления непрореагировавшего мономера, затем сушили в вакуумном сушильном шкафу при 40° до постоянного веса. Бензол промывали концентрированной серной кислотой, раствором соды, затем водой до нейтральной реакции, сушили хлористым кальцием, металлическим натрием, перегоняли и хранили над металлическим натрием. Эфир сушили хлористым кальцием, металлическим натрием, перегоняли на

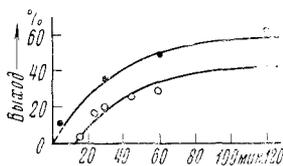


Рис. 1

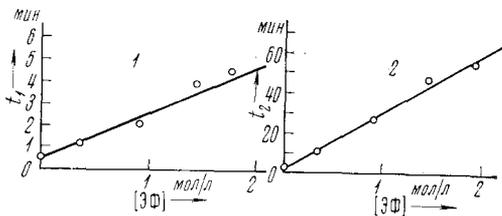


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации триоксана.  $T_0 = 5,3$  мол/л,  $\text{SnCl}_4 = 6,5 \cdot 10^{-3}$  мол/л: 1 — без добавки; 2 — с добавкой диэтилового эфира, 0,835 мол/л

Рис. 2. Зависимость времени помутнения  $t_1$  (1) и времени загустевания  $t_2$  (2) от концентрации эфира.  $T_0 = 4,5$  мол/л,  $\text{SnCl}_4 = 1,1 \cdot 10^{-2}$  мол/л

обычной перегонке, затем на ректификационной колонке, отбирали фракцию, кипящую при 34,5°. Триоксан сушили в растворе эфира щелочью, затем металлическим натрием, после отгонки эфира перегоняли над металлическим натрием на ректификационной колонке и отбирали фракцию, кипящую при 114,5°. Раствор триоксана в бензоле пропускали через колонку с молекулярными ситами Na, 4 Å. Содержание воды в растворе триоксана, определенное по методу Фишера, не превышало 0,005%. Четыреххлористое олово перегоняли над пятиокисью фосфора.

Типичные кинетические кривые полимеризации триоксана в присутствии эфира и без эфира приведены на рис. 1, из которого видно, что добавление эфира сильно увеличивает период индукции и практически не

влияет на максимальную скорость полимеризации. На рис. 2 приведены зависимости времени помутнения  $t_1$  и времени загустевания  $t_2$  от концентрации эфира. Время загустевания соответствует 5—7% превращения и приблизительно совпадает со временем достижения максимальной скорости реакции. С увеличением концентрации эфира как  $t_1$ , так и  $t_2$  линейно увеличиваются. На рис. 3 приведена зависимость максимальной скорости от концентрации эфира (максимальную скорость определяли приближенно, как выход, полученный за 15 мин.

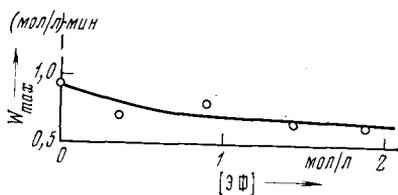
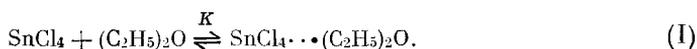


Рис. 3. Зависимость максимальной скорости полимеризации от концентрации эфира.  $T_0 = 4,5$  мол/л,  $\text{SnCl}_4 = 1,1 \cdot 10^{-2}$  мол/л

после момента загустевания и отнесенный к единице времени). Из приведенной зависимости видно, что добавки эфира лишь незначительно снижают скорость полимеризации. Таким образом, эфир сильно замедляет реакцию в начальный период и практически не влияет на «развитую» полимеризацию. Кроме того, нами было установлено, что добавки эфира практически не меняют молекулярного веса полимера.

Этот факт свидетельствует о том, что наблюдаемые зависимости не связаны с наличием в эфире активных примесей (например, воды). Хроматографический анализ показал, что концентрация эфира не изменяется по ходу реакции, т. е. эфир не подвергается химическому превращению.

Наиболее вероятным, по нашему мнению, является следующий механизм действия эфира. На начальной стадии полимеризации эфир связывает катализатор, образуя с ним комплексы (2)



При этом эффективная концентрация катализатора уменьшается. Прекращение действия эфира после образования достаточного количества твердого полимера связано, по-видимому, с тем, что катализатор переходит на твердую поверхность полимера. Действие эфира на эту новую форму катализатора неэффективно.

Роль твердого полимера подтверждается результатами опыта с предварительным образованием твердого полимера. В отдельной ампуле проводили полимеризацию триоксана до загустевания под действием концентрации катализатора, в 10 раз меньше обычной, так что этим количеством катализатора в последующем можно было пренебречь. Затем добавляли в этот объем бензолный раствор триоксана, эфир и катализатор так, чтобы концентрация катализатора и триоксана были стандартными, а концентрация эфира составляла 1,78 мол/л. При этом по сравнению с обычным опытом период индукции снижался с 50 до 10 мин. Этот факт свидетельствует о том, что существенным в рассматриваемом процессе является именно образование твердой фазы, а не совпадающее с ним по времени химическое превращение катализатора.

В рамках предложенной модели легко объясняются экспериментально наблюдаемые зависимости  $t_1$  и  $t_2$  от концентрации эфира. Действительно, в начале реакции скорость образования полимера равна:

$$d\Pi / dt = kCT_0, \quad (1)$$

где  $\Pi$ ,  $C$  — концентрации полимера (в расчете на мономерные звенья) и катализатора,  $T_0$  — начальная концентрация триоксана. Из уравнения (1) следует, что

$$t_2 = \Pi_{\text{зар}} / kCT_0, \quad (2)$$

где  $\Pi_{\text{зар}}$  — концентрация полимера в момент загустевания. Из равновесия (1) следует, что

$$C = C_0 / (1 + K\Delta\phi). \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2), получим:

$$t_2 = \frac{I_{\text{заг}}}{kC_0T_0} + \frac{I_{\text{заг}}}{kC_0T_0} K \Delta\phi = t_2^0 + \text{const} \cdot \Delta\phi, \quad (4)$$

где  $t_2^0$  — время загустевания без добавки эфира. Точно такая же линейная зависимость должна выполняться и для  $t_1$ .

Весьма вероятно, что S-образный характер кинетических кривых при полимеризации триоксана и в общем случае связан с образованием твердой фазы. Резкое увеличение скорости полимеризации после окончания периода индукции обусловлено переходом активных центров на поверхность твердого полимера.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
26 IV 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. В. Ракова, В. И. Кузнецова, Н. С. Ениколопан, ДАН, 180, 1402 (1968). <sup>2</sup> Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн и др., ЖОХ, 36, 1822 (1966).