

УДК 541.64+661.727.1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

II. ВЛИЯНИЕ МОНОМЕРА НА СРЕДНИЙ КОЭФФИЦИЕНТ И СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В. И. Иржак, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопян

В предыдущем сообщении [1] было показано, что процесс полимеризации формальдегида (ФА) в концентрированных растворах имеет общий первый порядок. Представлялось необходимым найти порядок реакции по мономеру. Одновременно мы ставили своей задачей нахождение зависимости среднего коэффициента полимеризации от концентрации мономера.

При полимеризации ФА кинетическая цепь не претерпевает обрыва, а материальная гибнет по реакции передачи цепи [1, 2]. Отсюда скорость суммарной реакции обрыва полимерной цепи можно записать как:

$$w_{\text{обрыва}} = \kappa \sum_i k_i X_i, \quad (1)$$

где κ — концентрация активных центров, X_i — агент обрыва цепи, k_i — константа скорости.

При допущениях, принятых ранее [2]:

$$\frac{dX_i}{dt} = - k_i X_i \kappa \quad (2)$$

$$\frac{dX_i}{dm} = \frac{k_i}{k_p} \frac{X_i}{m} \quad (3)$$

$$X_i = X_i^{(0)} (1 - q)^{k_i/k_p} \quad (4)$$

$$\bar{P} = \frac{k_p m}{\sum_i k_i X_i} = \frac{k_p m}{\sum_i k_i X_i^{(0)} (1 - q)^{k_i/k_p}} = \frac{k_p m_0}{\sum_i k_i X_i^{(0)} (1 - q)^{(X_i/k_p) - 1}}, \quad (5)$$

где $q = (m_0 - m) / m_0$.

Поскольку в выражение для мгновенного среднего коэффициента полимеризации входит, кроме начальных условий, конверсия, то все зависимости от начальных условий необходимо было снимать при одинаковой глубине превращения.

В нашей работе мы пользовались как дилатометрическим, так и ампульным методами. Концентрации мономера варьировались в пределах 2,4—24,00 моль/л при постоянной концентрации катализатора и постоянном объеме реакционной смеси. Дилатометром служила отградуированная с точностью до 0,02 мл ампула, диаметром от 6 до 15 мм, в которую заливали раствор катализатора и на вакуумной установке намораживали растворитель и мономер. Затем ампулу отпаивали и кинетику снимали при помощи катетометра с точностью до 0,5 % превращения. При ампульном методе применяли аналогичную технику заполнения, а поли-

меризацию проводили строго определенное время. После этого ампулу разбивали в холодном метаноле (-80°), полимер отфильтровывали, сушили в вакууме, взвешивали и вискозиметрически определяли молекулярный вес. Поскольку кинетические кривые не отличаются от прямых до 15–20%-ного превращения, ампульный метод позволял нам прямо измерять начальную скорость, так как выход полимера не превышал 10%. Полученные результаты приведены на рис. 1–3, а.

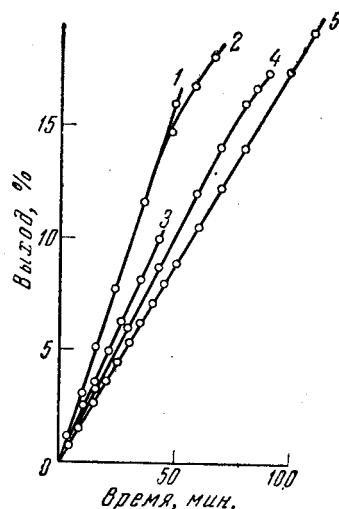
Оказалось, что скорость реакции по отношению к мономеру имеет первый порядок. Применяя в качестве катализатора полимеризацию ФА тетрабутиламмонийлаурат, Махачек с сотрудниками [3] получили такой же результат. Анализ зависимости среднего коэффициента полимеризации от концентрации мономера показал, что кривая спрямляется в обратных координатах (рис. 3, б), т. е. ее можно описать формулой:

$$\bar{P}_w = \frac{m_0}{a + bm_0}, \quad (6)$$

где a и b — некоторые постоянные.

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации формальдегида в растворе в толуоле при разных концентрациях мономера

Инициатор — стеарат кальция ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л); концентрации мономера, моль/л: 1 — 12,00; 2 — 2,40; 3 — 24,00; 4 — 8,00; 5 — 2,40



Если предположить, что обрыв полимерной цепи происходит на примеси, могущей быть как в мономере, так и в растворителе, а инициирование идет достаточно быстро или без участия мономера и упомянутой примеси, то, как уже показано [2]:

$$\bar{P}_w = K(q) \frac{m_0}{X_0}, \quad (7)$$

где

$$K(q) = \frac{2\epsilon^2 [1 - (1-q)^{2-(1/\epsilon)}]}{(2\epsilon - 1) q}.$$

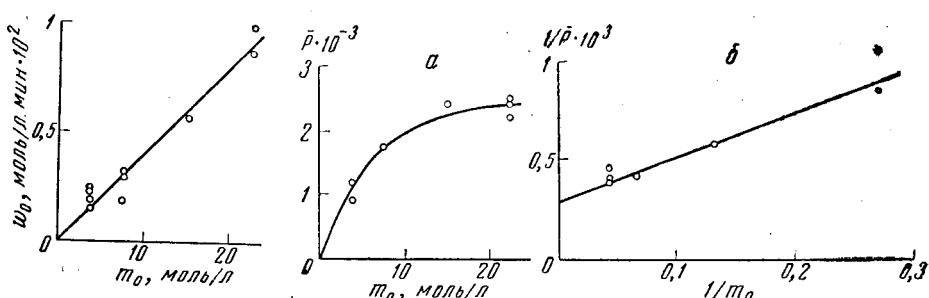


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера

Концентрация стеарата кальция $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Рис. 3. а — Зависимость среднего коэффициента полимеризации от концентрации мономера; концентрация стеарата кальция $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; б — та же зависимость, но пересчитанная в обратных координатах

Поскольку примесь (вода) присутствует в растворителе и мономере в разных количествах, зависящих от способа очистки реагентов, то очевидно, что

$$X_0 = \beta_1 m_0 + \beta_2 [P]_0, \quad (8)$$

где $[P]_0$ — концентрация растворителя, β_1 и β_2 — доля примеси в мономере и растворителе соответственно, а

$$[P]_0 = \frac{d_p}{M_p} \left(1 - m_0 \frac{M_m}{d_m} \right), \quad (9)$$

где M_m и M_p — молекулярный вес, d_m и d_p — удельный вес мономера и растворителя соответственно.

Уравнения (7), (8) и (9) дают, в согласии с экспериментом,

$$\overline{P}_w = \frac{m_0}{a + bw_0},$$

где

$$a = \frac{\beta_2}{K(q)} \frac{d_p}{M_p}, \quad b = \frac{1}{K(q)} \left[\beta_1 - \beta_2 \frac{d_p}{M_p} \frac{M_m}{d_m} \right].$$

Полученный первый порядок реакции по мономеру говорит о том, что скорость не зависит от концентрации примеси. Это возможно только в том случае, если нет гибели активных центров, т. е. примесь работает только как передатчик цепи, что согласуется с ранее сделанными предположениями.

Выводы

- Найдено, что реакция полимеризации формальдегида имеет первый порядок по мономеру и не зависит от присутствия примеси.
- Показано, что зависимость среднего коэффициента полимеризации пропорциональна концентрации мономера и обратно пропорциональна концентрации примеси.
- Подтвержден ранее сделанный вывод о том, что гибель кинетической цепи не имеет места.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

- Н. Ф. Прошлякова, И. Ф. Саная, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1632, 1963.
- Н. Ф. Прошлякова, И. Ф. Саная, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, № 12, 1963.
- З. Махачек, Й. Мейзлик, Й. Пац, Высокомолек. соед., 3, 1421, 1961

POLYMERIZATION OF FORMALDEHYDE. II. EFFECT OF MONOMER ON THE MEAN DEGREE AND RATE OF POLYMERIZATION

W. I. Jrzack, L. M. Romanov, N. S. Enikolopyan

S u m m a r y

The effect of monomer on the kinetics of the calcium stearate-induced polymerization of formaldehyde in toluene has been investigated. It has been shown that active centers are not annihilated and that the polymer chains are terminated on uncontrollable impurities, the reaction being of first order with respect to monomer.