

УДК 541.64+678.8

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

IV. ОБ ИЗМЕНЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА
В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ*Н. Ф. Прошлякова, И. Ф. Саная, Н. С. Ениколопян*

В предыдущем сообщении [1] было показано, что при полимеризации формальдегида (ФА) в концентрированном растворе в толуоле количество активных центров в ходе процесса не меняется. Это может наблюдаться в двух случаях: если полиформальдегид (ПФА) является так называемым «живым» полимером или если в процессе полимеризации имеет место передача цепи с образованием активного центра, реакционная способность которого не отличается от исходного.

Поскольку для «живых» полимеров характерен рост молекулярного веса во времени [2], то нашей задачей было выяснить происходит ли изменение молекулярного веса в ходе процесса полимеризации ФА и связано ли это с наличием «живых» полимеров.

Методика эксперимента

В работе изучалось изменение молекулярного веса полимера при полимеризации ФА в концентрированных растворах без катализатора и в присутствии стеарата кальция при -30° .

Методика эксперимента описана в предыдущем сообщении [1]. При проведении опытов с предварительной полимеризацией применяли ампульный метод. Следует отметить, что приводимые экспериментальные результаты являются качественными. Во всех опытах наблюдалась воспроизводимость характера изменения молекулярного веса полимера в процессе полимеризации, в то время как строгой воспроизводимости количественных значений не было получено вследствие работы на разных партиях мономерного ФА.

Результаты и их обсуждение

При исследовании зависимости молекулярного веса ПФА от глубины превращения было установлено, что молекулярный вес растет с конверсией. Соответствующие данные приведены на рис. 1. Как отмечалось раньше, рост молекулярного веса полимера во времени является характерным для случая полимеризации с образованием «живых» полимеров.

Однако это не единственное объяснение такого изменения молекулярного веса. Как показывает приводимый ниже расчет, рост молекулярного веса полимера с конверсией может происходить и в частном случае полимеризации в присутствии либо передатчика цепи, либо ингибитора. Случай одновременного наличия передатчика и ингибитора не рассматривался, хотя совместное присутствие таких примесей в ФА вполне вероятно. Однако принципиальных различий в характере изменения молекулярного веса в последнем случае не должно быть, поэтому ограничиваемся более простым случаем.

Мгновенный коэффициент полимеризации в присутствии передатчика цепи определяется выражением:

$$\bar{P} = \frac{k_p[M]}{k_n[X]}, \quad (1)$$

где \bar{P} — мгновенный коэффициент полимеризации; k_p , k_{π} — константы роста и передачи цепи, $[M]$ и $[X]$ — концентрация мономера и примесей, участвующих в передаче цепи.

Изменения концентрации мономера и передатчика цепи в ходе процесса определяются уравнениями:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [\chi], \quad (2)$$

$$-\frac{d[X]}{dt} = k_{\pi} [X] [\chi], \quad (3)$$

где $[\chi]$ — концентрация активных центров.

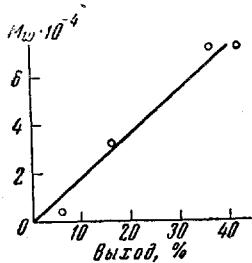


Рис. 1

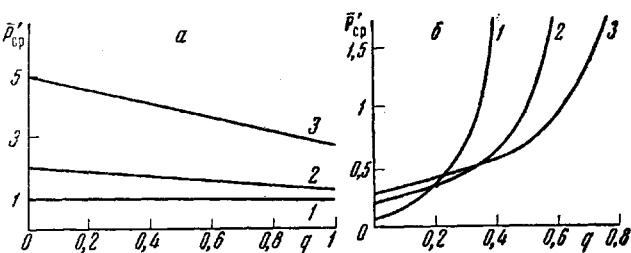


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость средневесового молекулярного веса полимера от глубины превращения

Полимеризация формальдегида при -30° в 80%-ном растворе в толуоле в присутствии стеарата кальция; концентрация $4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Рис. 2. Теоретические кривые зависимости среднего коэффициента полимеризации от глубины превращения при разных значениях $e = \frac{k_p}{k_{\pi}}$

где: 1 — $e = 1$; 2 — $e = 2$; 3 — $e = 5$; б: 1 — $e = 0,1$; 2 — $e = 0,2$; 3 — $e = 0,3$.

$$\bar{P}_{cp} = \bar{P}_{wcp} [X]_0 / 2[M]_0$$

Учитывая, что при $t = 0$ $[M] = [M]_0$ и $[X] = [X]_0$, из уравнений (2) и (3) легко получить зависимость концентрации передатчика цепи от глубины превращения:

$$[X] = [X]_0 (1 - q)^{1/e}, \quad (4)$$

где $q = ([M]_0 - [M]) / [M]_0$ — глубина превращения; $e = k_p/k_{\pi}$.

Из уравнений (1) и (4) получим зависимость для мгновенного среднего коэффициента полимеризации от глубины конверсии:

$$\bar{P} = e \frac{[M]_0}{[X]_0} (1 - q)^{1-(1/e)}. \quad (5)$$

Как видно из уравнения (5), мгновенный средний коэффициент полимеризации в зависимости от значения e с глубиной реакции может падать ($e > 1$) или расти ($e < 1$).

Таким образом, по ходу процесса будут образовываться различные количества полимерных цепей с различными средними коэффициентами полимеризации. Поэтому для получения истинного значения среднего коэффициента полимеризации, как функции глубины превращения, необходимо усреднить значение \bar{P} по q или, что то же самое, по времени реакции. Такое усреднение приводит к уравнениям, ранее полученным Тобольским [3]

$$\bar{P}_{n cp} = \frac{[M]_0}{[X]_0} \frac{q}{1 - (1 - q)^{1/e}}, \quad (6)$$

$$\bar{P}_{w cp} = \frac{2e^2}{2e - 1} \frac{[M]_0}{[X]_0} \frac{1 - (1 - q)^{2 - 1/e}}{q}. \quad (7)$$

На рис. 2, а и б показано изменение среднего коэффициента полимеризации по ходу процесса для разных значений $e = k_p/k_{\pi}$, вычисленное

по уравнению (7). Как видно из рис. 2, а, при $\varepsilon > 1$ наблюдается уменьшение $\bar{P}_{w\text{ср}}$ по ходу процесса, тогда как при $\varepsilon < 1$ (рис. 2, б), наоборот, наблюдается рост по ходу процесса.

Таким образом, при полимеризации в системе, содержащей какой-либо передатчик цепи, при условии, что $\varepsilon < 1$, также возникает возможность увеличения молекулярного веса по ходу процесса. Поэтому найденное экспериментально увеличение молекулярного веса по ходу процесса не может быть однозначно.

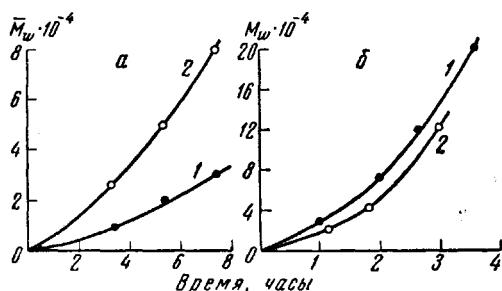


Рис. 3. Зависимость средневесового молекулярного веса: а — от времени полимеризации без катализатора;

1 — без предварительной полимеризации; 2 — с предварительной полимеризацией без катализатора при -40° в течение 3 час.;

б — от времени предварительной полимеризации без катализатора при -40° и при постоянном времени катализитической полимеризации:

1 — полимеризация в присутствии дистиллированной воды (концентрация 10^{-6} моль/л); 2 — полимеризация в присутствии стеарата кальция (концентрация 10^{-6} моль/л)

В таблице проведены данные, показывающие изменение концентрации H_2O (одной из возможных примесей к мономеру) при полимеризации в отсутствие инициатора.

Изменение концентрации воды при полимеризации

Условия предварительной полимеризации		Концентрация воды, вес. %	
температура, $^{\circ}C$	время	до полимеризации	после предварительной полимеризации
-30	2 часа 45 мин.	0,6	0,23
-35	1 час 30 мин.	0,16	0,06

На рис. 3, а показано изменение молекулярного веса ПФА во времени при полимеризации ФА без инициатора при -30° с предварительной полимеризацией в течение 3 час. при -40° (кривая 2) и без нее (кривая 1).

Как видно, после проведения предварительной полимеризации, которая сопровождается уменьшением содержания примесей (см. таблицу), значения молекулярных весов выше, чем значения молекулярных весов полимеров, полученных без предварительной полимеризации ФА. На рис. 3, б показано изменение молекулярного веса в зависимости от времени предварительной полимеризации без катализатора при -40° . Основную полимеризацию проводили при -30° в течение 4 час. в присутствии катализаторов. И в данном случае увеличение времени предварительной полимеризации, т. е. уменьшение содержания примесей в мономере, сопровож-

дается ростом молекулярного веса. Таким образом, можно считать доказанным, что увеличение молекулярного веса в ходе полимеризации в нашем случае связано с наличием в мономере примесей и расходом их при реакциях обрыва или передачи цепи.

Выводы

1. Установлено, что в процессе полимеризации формальдегида при -30° в присутствии стеарата кальция и без катализатора наблюдается увеличение молекулярного веса полиформальдегида по ходу процесса.

2. Показана возможность роста молекулярного веса при полимеризации в системе, содержащей передатчик цепи или ингибитор, расходующийся в ходе полимеризации.

3. Опытами с предварительной полимеризацией показано, что увеличение молекулярного веса по ходу процесса связано с наличием реакции передачи или обрыва полимерной цепи на примесях.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Прощлякова, И. Ф. Саная, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1632, 1963.
2. M. Szwarc, Nature, 178, 1168, 1956.
3. H. Mark, A. V. Tobolsky, Physical chemistry of high polymeric systems, London, 1957, p. 416.

POLYMERIZATION OF FORMALDEHYDE. IV. THE CHANGE IN MOLECULAR WEIGHT OF POLYFORMALDEHYDE IN THE COURSE OF THE POLYMERIZATION PROCESS

N. F. Proshlyakova, I. F. Sanaya, N. S. Enikolopyan

S u m m a r y

The dependence between the molecular weight of polyformaldehyd and the degree of polymerization has been investigated during low temperature polymerization of formaldehyde in concentrated toluene solution with and without initiators. It has been found that at -30° both without and with calcium stearate the molecular weight of polyformaldehyde increases with the reaction time. It has been shown that growth in molecular weight can occur on polymerization in a system containing a chain transfer agent or inhibitor that is consumed in the course of the polymerization. Experiments on preliminarily polymerized systems have shown that increase in molecular weight during the process is due to either chain transfer or termination reactions on impurities.