

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1963

Том V

№ 9

УДК 541.64+678.62

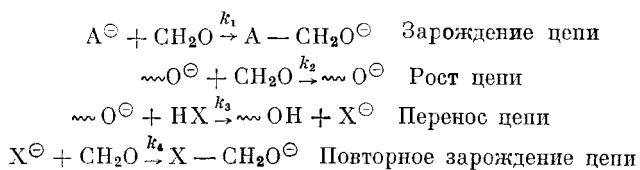
АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА. IV

К. Веселы, Й. Мейзлик

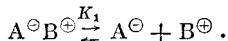
Кинетический анализ

Из ранее опубликованных экспериментальных результатов [1—3] вытекает, что анионная полимеризация формальдегида идет со значительной скоростью при очень малых концентрациях оснований — катализаторов.

Предположим, что происходят следующие элементарные реакции [4]:



Предположим в дальнейшем, что инициирующий анион A^\ominus возникает при диссоциации инициатора:



Так как при диссоциации и обратной ассоциации происходит реакция противоположно заряженных частиц, то можно предполагать, что этот процесс протекает быстрее всех вышеприведенных реакций и, следовательно, не определяет скорости общей реакции. Предположим также, что остальные присутствующие в системе анионы находятся в равновесии с соответствующим катионом, в нашем случае NBu_4^\oplus , NBu_3H^\oplus , $NBu_2H_2^\oplus$, которые обозначим



Несмотря на то, что размеры анионов A^\ominus , O^\ominus и X^\ominus в общем разные, значения констант K_1 , K_2 , K_3 зависят прежде всего от общей полярности среды. К этому вопросу мы вернемся в дискуссии; в первом приближении заменим отдельные константы K_1 , K_2 , K_3 единой константой K . Если обозначить через $[O^\ominus]_0$ концентрацию всех присутствующих анионов, то получим

$$[O^\ominus]_0 = K^{1/2} [Cat]_0^{1/2}, \quad (1)$$

когда $[Cat]_0 \gg K$.

Так как в приведенной выше схеме не принята во внимание реакция обрыва и вместе с тем (как было показано в экспериментальной части) суммарная реакция имеет характер цепной реакции, то можно предполагать, что стационарная концентрация первичных анионов A^\ominus будет по срав-

нению с концентрацией анионов O^\ominus пренебрежительно малой и что в стационарном состоянии в системе будут присутствовать только 2 вида анионов, суммарная концентрация которых определяется уравнением (1):

$$[O^\ominus]_0 = [O^\ominus] + [X^\ominus]. \quad (2)$$

Тогда для приведенного стационарного состояния имеем:

$$\frac{d[X^\ominus]}{dt} = k_3 [O^\ominus] [HX] - k_4 [X^\ominus] [M] = 0. \quad (3)$$

Для суммарной скорости полимеризации получаем:

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = k_2 [O^\ominus] [M] = \frac{k_2 K^{1/2} [Cat]_0^{1/2} [M]}{1 + [(k_3/k_4)(HX)/[M]]}. \quad (4)$$

Зависимость обратного значения суммарной скорости реакции от концентрации переносчика цепи выражается уравнением:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_0} \left(1 + \frac{k_3}{k_4} \frac{[HX]}{[M]} \right), \quad (5)$$

где $v_0 = k_2 [O^\ominus]_0 [M]$ и определяет отношение константы скорости переноса к константе скорости повторного зарождения. Так как отношение $[HX]/[M]$ изучалось в пределах от 10^{-2} до 10^{-4} , то обнаруживается экспериментально заметное замедление только в тех случаях, когда $k_3 \ll k_4$.

Обсуждение

При сравнении экспериментальных результатов с выведенным уравнением (4), обнаруживается, что выведенный теоретически и найденный экспериментально порядки реакции по мономеру существенно различаются.

Если предположить, что второй член в знаменателе уравнения (4) существенно больше единицы, то максимальный порядок по мономеру получим равным 2. Причиной высокого порядка реакции по мономеру может, однако, являться расход мономера при диссоциации, так как на приведенные выше константы K_1, K_2, K_3 , объединенные в константу K , влияет в основном мономер, который является самым полярным компонентом в том случае, если система является чистой.

Предположим, что уравнение Бееррума [5] применимо для описания зависимости константы ионизации K от диэлектрической константы (ϵ) среды, что экспериментально подтвердили Фуасс и Краус [6].

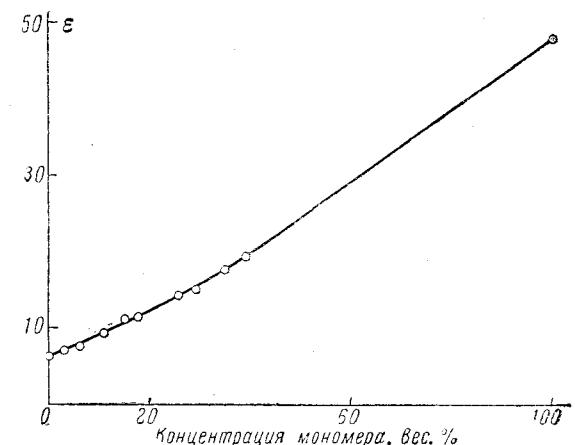


Рис. 1. Зависимость диэлектрической константы от состава смеси формальдегид-диэтиловый эфир.

Температура — $-59,3^\circ$, частота 27 Мгц

Экспериментально найденное отношение между диэлектрической константой и концентрацией мономера в эфирном растворе показано на рис. 1*. Если расстояние между зарядами в основной ионной паре (лау-

* Измерение проводили методом резонанса [7] при $-59,3^\circ$ в термостатированном сосуде с измеряющим конденсатором емкостью 5,35 нФ (в вакууме) при частоте 27 Мгц. Измеряющий конденсатор был прокалиброван по чистому эфиру и ацетону также при $-59,3^\circ$; значения для калибровочных веществ были получены интерполяцией табличных данных [8].

рат тетрабутиламмония) равняется приблизительно 7 \AA , т. е. сумме соответствующих ионных радиусов, то можно на основе экспериментальных значений и уравнения Бъеррума найти формальное отношение между константой диссоциации и концентрацией мономера. Если выразить это отношение в форме

$$K = K_0 \cdot M^n,$$

тогда по рис. 2 получаем значение показателя n , равным 2, 3.

Присутствие других полярных веществ (в основном воды) должно понижать значение показателя n . Этим можно объяснить тот факт, что наблюдаемый порядок реакции по мономеру и катализатору хорошо не воспроизводится и что он всегда выше, чем значение, соответствующее уравнению (4).

Подставляя значение K в уравнение (4), получаем:

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_2 K_0^{1/2} [\text{Cat}]_0^{1/2} [M]^x}{1 + [(k_3/k_4)([\text{HX}]/[M])]}, \quad (6)$$

где $x = 2, 2$.

Одновременно обнаруживается, что в случае применимости уравнения Бъеррума использованные концентрации катализатора имеют значения одинакового или низшего порядка, чем его константа диссоциации, и, следовательно, одно из предположений кинетического анализа не выполняется. Следовательно, значение порядка реакции по катализатору, вероятно, выше 0,5. Из приведенного вытекает, что значения показателей степени в выражении (6) не обладают вполне количественным характером. Несмотря на это мы полагаем, что это отношение является доказательством того, что анионная полимеризация формальдегида протекает с участием свободных ионов.

В последнее время Майер [9] обнаружил соотношение между характеристической вязкостью полiformальдегида и его среднечисловым молекулярным весом:

$$[\eta] = 5,22 \cdot 10^{-5} \cdot M_n^{0,93}.$$

При помощи этого соотношения и ранее опубликованных результатов [3] из уравнения

$$\frac{30}{M_n} = \frac{20}{v_0} \cdot \frac{k_3}{k_2} \cdot \frac{[\text{HX}]}{M} \quad (7)$$

были рассчитаны значения отношений константы скорости переноса цепи к константе роста цепи (k_3/k_2) для муравьиной и уксусной кислот.

При помощи уравнения (5) для приведенных веществ были рассчитаны значения отношений константы скорости переноса цепи к константе повторного зарождения цепи (k_3/k_4). Числовые значения приведены ниже:

Переносчик цепи	Уксусная кислота	Муравьиная кислота
k_3/k_2	0,36	0,39
k_3/k_4	$\geq 0,5 \cdot 10^3$	$\geq 3,0 \cdot 10^3$
k_2/k_4	$\geq 1,4 \cdot 10^3$	$\geq 7,7 \cdot 10^3$

Подчеркиваем, что значения k_3/k_4 нужно принимать как минимальные, так как при их расчете по уравнению (5) использовалось взамен v_0

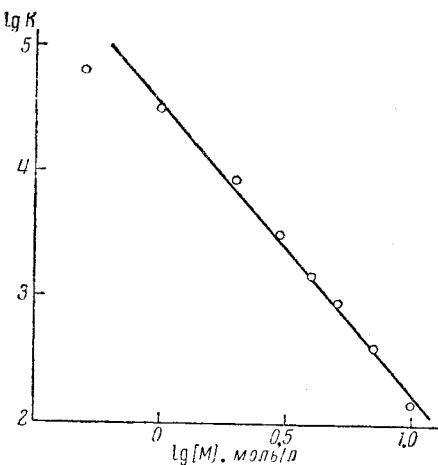


Рис. 2. Зависимость константы диссоциации от концентрации формальдегида по уравнению Бъеррума.

Значения диэлектрических констант взяты из рис. 1

значение скорости глухого опыта. Эта скорость всегда меньше, чем v_0 , так как полимеризационная система всегда загрязнена следами замедляющих веществ. По той же причине нужно также значения k_2/k_3 принимать как минимальные.

По значениям, приведенным выше, можно оценить и величину отношения скорости роста к зарождению. Для уксусной кислоты отношение константы скорости роста цепи к константе повторного зарождения цепи $k_2/k_4 \geq 1,4 \cdot 10^3$. Основность инициирующего лауратного аниона, вероятно, не будет по порядку отличаться от основности уксусокислого аниона; можно, следовательно, ожидать, что k_2/k_1 имеет порядок 10^3 .

Выводы

1. Выведено уравнение суммарной скорости реакции анионной полимеризации формальдегида при предположении, что устанавливается стационарное состояние между анионами растущих цепей и анионами, возникшими при переносе цепи.

2. Высокий порядок реакции по мономеру и плохая воспроизводимость этого значения объясняется тем, что мономер является самым полярным компонентом системы и существенно влияет на константу диссоциации. Зависимость константы диссоциации от концентрации мономера, согласно уравнению Бъеррума, дает удовлетворительное совпадение теоретического и экспериментально найденного значения порядка реакции по мономеру.

3. Рассчитано, что отношение констант скорости роста цепи к константе повторного зарождения цепи для уксусной и муравьиной кислот достигает значений не менее $1,4 \cdot 10^3$ и $7,7 \cdot 10^3$ соответственно.

Научно-исследовательский институт
макромолекулярной химии,
Брюно, ЧССР

Поступила в редакцию
7 II 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Махачек, Й. Мейзлик, Й. Пад, Высокомолек. соед., 3, 1421, 1961.
2. Й. Мейзлик, Й. Менчикова, З. Махачек, Высокомолек. соед., 4, 769, 1962.
3. Й. Менчикова, Й. Мейзлик, З. Махачек, Высокомолек. соед., 4, 776, 1962.
4. K. Veselý, Pure and Appl. Chem., 4, 407, 1962.
5. N. Bjerrum, Kgl. danske vid. selskab., 7, № 9, 1926.
6. R. M. Fuoss, C. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 1019, 1933; C. A. Kraus, J. Phys. Chem., 60, 129, 1956.
7. Physical Methods of Organic Chemistry (ed. A. Weissberger), Vol. I, Interscience Publishers, Inc., New York, 1949, p. 1630.
8. Handbook of Chemistry and Physics (ed. C. D. Hodgman), Cleveland, 1954, p. 2323.
9. J. Mager, Coll. Czech. Chem. Commun., (в печати)

ANIONIC POLYMERIZATION OF FORMALDEHYDE. IV

K. Veselý, J. Mejzlik

Summary

An equation has been derived for the over-all rate of the anionic polymerization of formaldehyde, assuming that a steady state is established between the anions of the growing chain and those generated during chain transfer. The high order of the reaction referred to the monomer and its poor reproducibility is explained by the monomer being the most polar component of the system, considerably affecting the value of the dissociation constant. The dependence of the dissociation constant on the monomer concentration in accordance with Bjerrum's equation leads to satisfactory agreement between the theoretical and experimental values of the reaction order with respect to the monomer. The ratio of the rate constant of chain growth to the rate constant of reinitiation for acetic and formic acids attains a value of at least $1.4 \cdot 10^3$ and $7.7 \cdot 10^3$.