

**НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ
С РАЗРЫВОМ ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ФОРМАЛЬДЕГИДА**

A. Г. Грузнов, Л. М. Романов

Данная работа посвящена изучению некоторых закономерностей реакции передачи цепи с разрывом [1] при полимеризации формальдегида под действием кислот Льюиса в присутствии олигомеров ацетальной структуры.

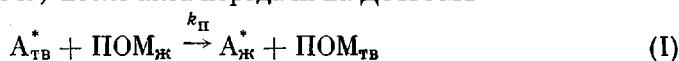
В работе использована методика, описанная ранее [2, 3]. Если в исследуемых условиях полимеризацию формальдегида считать кинетически безобрывным процессом [2, 4], то после прекращения подачи мономера полимерные цепи должны взаимодействовать между собой и с жидкой фазой. Назовем этот процесс «пост-передачей». На рис. 1 показано изменение величины q / \bar{P}_n от продолжительности пост-передачи, где q — выход полимера за время полимеризации. Число полимерных цепей увеличивается прямо пропорционально концентрации инициатора и времени пост-передачи.

Очевидно, предложенная ранее для полимеризации формальдегида кинетическая схема [2] не отражает всех реакций, происходящих в данной системе. Если активный центр макромолекулы взаимодействует с диметиловыми эфирами полиоксиметиленгликоля (ДЭПОМГ) как с передатчиками цепи, то после прекращения подачи мономера в систему реакция передачи будет эквивалентна блокированию концевых групп. При этом в системе, где присутствуют ДЭПОМГ и активные центры, которые находятся на полимере в твердой фазе, должно происходить увеличение во времени t количества метоксильных групп без изменения молекулярного веса полимера, и при $t \rightarrow \infty$ $[CH_3O] \rightarrow 2c_0$ (c_0 — общая концентрация активных центров). Эти предположения противоречат результатам эксперимента.

Из рис. 1 видно, что число полимерных цепей растет во времени, и средняя степень полимеризации полимера практически совпадает со степенью полимеризации, стабильной по отношению к щелочам части полимера (имеющего две концевые группы CH_3O на молекулу).

Описанные экспериментальные данные могут быть объяснены протеканием реакции межцепенного обмена как в жидкой и твердой фазах, так и между фазами. В случае полимеризации в присутствии жидких олигомеров определяющей является скорость передачи на жидкий олигомер с дальнейшим ростом полученного осколка до следующего акта передачи на растворенный передатчик.

Косвенным доказательством этого может служить состав жидкой фазы. Исследования, проведенные методом газовой хроматографии, показали, что ДЭПОМГ расходуется как передатчик, не претерпевая перераспределения по длине цепи. Действительно, все результаты изменения молекулярного веса в процессе полимеризации, приведенные в работе [2], хорошо описываются этой схемой. При протекании процесса в отсутствие мономера (полимеризационно-деполимеризационным равновесием в этом случае можно пренебречь) после акта передачи на ДЭПОМГ



следующей стадией может быть либо



либо



где $A_{\text{тв}}$ и $A_{\text{ж}}$ — активный центр соответственно твердой и жидкой полиоксиметиленовой цепи, $\text{ПОМ}_{\text{тв}}$ и $\text{ПОМ}_{\text{ж}}$ — «мертвые» полиоксиметиленовые цепи в соответствующем фазовом состоянии. В результате реакции II, как это видно из схемы, изменения концентрации $\text{ПОМ}_{\text{ж}}$ не наблюдается. Этот процесс приводит лишь к перераспределению олигомерных молекул по длинам цепей, а так как константа скорости передачи цепи не зависит от

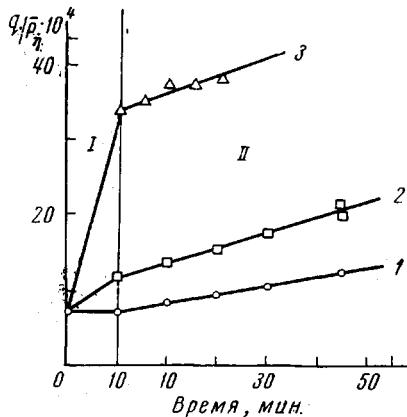


Рис. 1

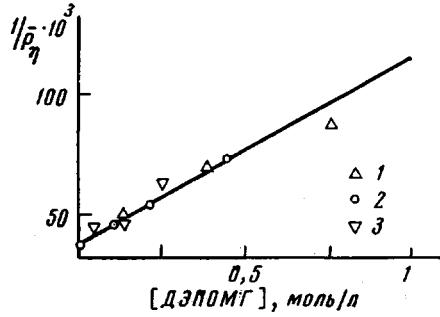


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость q / \bar{P}_n от времени полимеризации (I) и пост-передачи (II) в присутствии 0,23 моль/л ДЭПОМГ (I) и формали (2); без добавок (3). $[\text{SnCl}_4] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 30°

Рис. 2. Зависимость $1 / \bar{P}_n$ от концентрации ДЭПОМГ с $j = 1$ (1), 3 (2) и 6 (3). Время полимеризации 20 мин., $[\text{SnCl}_4] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 30°

числа оксиметиловых групп j в основной цепи (рис. 2), то реакцию II в данном случае можно не рассматривать. Остановимся на реакции III. Падение средней степени полимеризации (рис. 1) может быть описано уравнением

$$q \cdot \Delta \frac{1}{\bar{P}} = k_{\text{п}}' [A_{\text{ж}}^*] [\text{ПОМ}_{\text{тв}}] t \quad (1)$$

В стационарном состоянии

$$\frac{dA_{\text{ж}}^*}{dt} = k_{\text{п}} [E] [A_{\text{тв}}^*] - k_{\text{п}} [\text{ПОМ}_{\text{тв}}] [A_{\text{ж}}^*] = 0 \quad (2)$$

Будет справедливо также

$$q \cdot \Delta \frac{1}{\bar{P}} = k_{\text{п}} [A_{\text{тв}}^*] [\text{ПОМ}_{\text{ж}}] t \quad (3)$$

В этих выражениях $k_{\text{п}}$ — константа реакции передачи на ДЭПОМГ, найденная в работе [2], q — количество полимера в системе, $[A_{\text{тв}}^*] = c_0 - [A_{\text{ж}}^*]$, $[E]$ — концентрация олигомера $[\text{ПОМ}_{\text{тв}}]$.

Методом газовой хроматографии было показано, что концентрация олигомера в выбранных условиях изменяется менее чем на 5%, т. е. с достаточной точностью в расчет можно вводить величину $[E_0]$.

Тогда

$$[A_{\text{ж}}^*] = c_0 - q \cdot \Delta \frac{1}{\bar{P}} / k_{\text{п}} [E_0] t \quad (4)$$

При подстановке значения $[A_{\text{ж}}^*]$ в уравнение (1) получим

$$q \cdot \Delta \frac{1}{\bar{P}} = k_{\text{п}}' \left[c_0 - \frac{q \cdot \Delta \frac{1}{\bar{P}}}{k_{\text{п}} [E_0] t} \right] [\text{ПОМ}_{\text{тв}}] t, \quad (5)$$

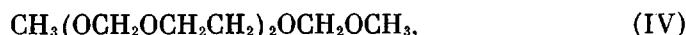
где $[ПОМ_{тв}]$ — концентрация звеньев твердого полимера, на которые возможна атака A^* . Однако определить с достаточной достоверностью «работающую» концентрацию полимера довольно трудно. Тем не менее, если ввести фактор активности f , определяющий часть полимера, с которой может происходить реакция III, то $ПОМ_{тв} = fq$ и

$$\Delta \cdot \frac{1}{P} = fk_{\pi}' \left[c_0 - \frac{q \cdot \Delta \frac{1}{P}}{k_{\pi} [E_0] t} \right] t \quad (6)$$

или

$$\Delta \cdot \frac{1}{P} = \frac{fk_{\pi}' c_0 t}{1 + fk_{\pi}' q / k_{\pi} [E_0]} \quad (7)$$

Из рис. 1 можно рассчитать величину эффективной константы пост-передачи k_{π}' для ДЭПОМГ с $j = 3$ и для формалия



которые равны $8 \cdot 10^{-4}$ и $1,39 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек соответственно, т. е. несмотря на разницу в константе скорости реакции передачи ($k_{\pi} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ для ДЭПОМГ с $j = 3$ и для олигомера IV $9,8 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек), константы скорости реакции пост-передачи значительно меньше отличаются друг от друга, что подтверждает предложенную схему.

Различие констант можно объяснить различием активных центров $A_{ж}^*$, полученных из ДЭПОМГ и IV.

При достаточно больших концентрациях $[E_0]$, когда $fk_{\pi}' q / k_{\pi} [E_0] \ll 1$ ($k_{\pi} = 1,3 \cdot 10^{-2} - 9,8 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек; $[E_0] = 0,2-1$ моль/л; $q = 2-3$ моль/л)

$$\Delta \frac{1}{P} = fk_{\pi}' c_0 t, \quad (8)$$

т. е. скорость реакции пост-передачи не зависит ни от концентрации олигомера и его активности по отношению к растущей полимерной цепи, ни от количества полимера в системе.

Выводы

Предложена кинетическая схема реакции пост-передачи в системе полиоксиметилен — диметиловые эфиры полиоксиметиленгликолов после исчерпания мономера в системе, которая достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты.

Научно-исследовательский институт
пластика и масс

Поступила в редакцию
23 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., 58, 1301, 1962; Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, 35, 714, 1966.
- А. Г. Грузнов, Л. М. Пущаева, Л. М. Романов, Высокомолек. соед., A10, 2495, 1968.
- А. Г. Грузнов, Л. М. Романов, Высокомолек. соед., B14, 74, 1972.
- V. Jaacks, K. Boehlke, E. Eberins, Makromolek. Chem., 118, 354, 1968.