

так как в реакционной смеси обнаружено небольшое количество эфира. Следует отметить, что степень замещения атомов хлора на органоксигруппы зависит от количества используемого силана, однако даже при избытке последнего максимальная степень превращения по trimetilхлорсилану составляет не более 90% (за исключением реакции с 2,4-дигидрофенокситриметилсиланом).

Свойства продуктов реакции приведены в таблице. Полученные олигомеры негорючи, растворимы в ацетоне, спирте, ДМФА.

Исходные органокситриметилсиланы получали нагреванием смеси гексаметилдисилазана и соответствующего спирта. Свойства фенокси-, 2,4-дигидрофенокси- и октокситриметилсиланов совпадают с данными [3]. Фторалкокситриметилсиланы получены впервые. 1,1,3-тригидротетрафторпропокситриметилсан, т. кип. 107°/760 tor, n_D^{20} 1,3470.

Найдено, %: C 35,56, H 6,11. $C_6H_{12}F_4OSi$. Вычислено, %: C 35,29; H 5,88. 1,1,5-тригидрооктафторпентокситриметилсан, т. кип. 149°/760 tor, n_D^{20} 1,3420.

Найдено, %: C 31,80; H 3,72; Si 8,7. $C_8H_{12}F_8OSi$. Вычислено, %: C 31,57; H 3,94; Si 9,21.

1,1,7-тригидродекафторгентокситриметилсан, т. кип. 183—184°/760 tor, n_D^{20} 1,3348.

Найдено, %: C 29,53; H 2,71; Si 6,81. $C_{10}H_{12}F_{12}OSi$. Вычислено, %: C 29,70; H 2,97; Si 6,93.

Гексахлорциклотрифосфазотриен дважды перекристаллизовывали из петролейного эфира, т. пл. 112°.

Синтез олигоорганоксифосфазенов. Смесь 34,8 г (0,1 моля) ГХФ и 182,4 г (0,6 моля) октафторпентокситриметилсилана нагревали в токе азота до 110°, добавляли по 0,2 г пиридина и полифосфорной кислоты и продолжали нагревание. Через некоторое время смесь мутнела, и при температуре 145° началось выделение trimetilхлорсилана. Температуру реакции поддерживали в интервале 150—160°. По окончании выделения trimetilхлорсилана из смеси в вакууме отгоняли непрореагировавший исходный силан, остаток растворяли в бензоле, фильтровали и осаждали петролейным эфиром. Олигомер выдерживали при остаточном давлении 1 tor и температуре 100°. Аналогично проводили реакцию с другими органоксисиланами.

Поступила в редакцию
29 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. Allcock, Chem. Revs., 72, 315, 1972.
2. H. G. Emblem, C. E. Oxley, S. A. Trow, Brit. Polymer J., 2, 83, 1970.
3. S. H. Langer, S. Connell, J. Wender, J. Organ. Chem., 23, 50, 1958.

УДК 541(64 + 127) : 547.281.1

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А. Г. Грузнов, Л. М. Романов

В работе [1] был сделан вывод, что при постоянном парциальном давлении формальдегида в газовой фазе в ходе полимеризации процесс протекает в диффузионной области по мономеру. В данной работе более подробно рассмотрена кинетика исследуемого процесса.

На рис. 1 показана характерная прямая зависимость увеличения выхода полимера формальдегида от времени полимеризации при различных концентрациях хлорного олова в бензоле при 30°. Скорость полимеризации в этом случае можно определить по тангенсу угла наклона линейных участков кривых

$$d[M]/dt = q/t, \quad (1)$$

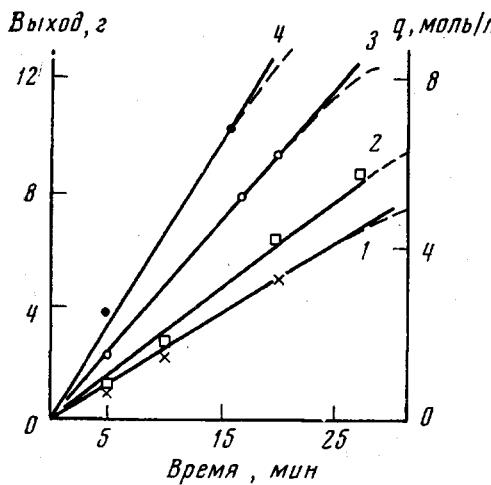


Рис. 1

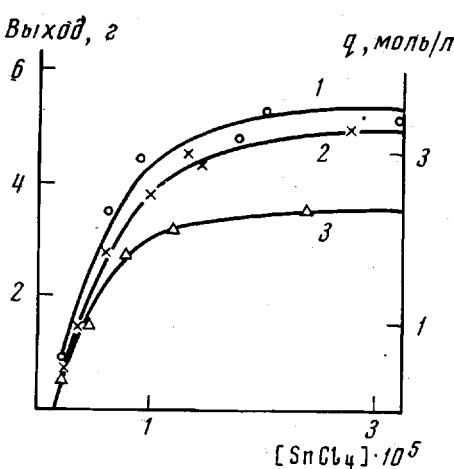


Рис. 2

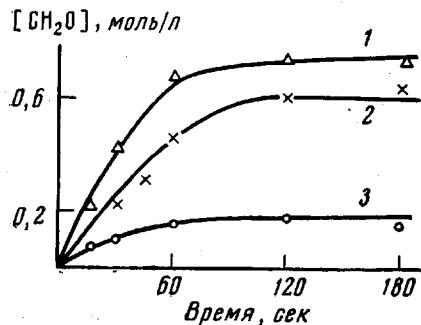


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые насыщения мономером различных растворителей при 30° и $P_{\text{CH}_2\text{O}} = 760 \text{ torr}$. Обозначения кривых см. рис. 2

где q — выход полимера за время t . Линейная зависимость выхода полимера во времени (скорость полимеризации постоянна во времени) может наблюдаться при протекании процессов как в диффузионной, так и в кинетической областях по мономеру. Зависимость скорости полимеризации от скорости перемешивания при концентрации катализатора $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ свидетельствует о диффузионном характере процесса,

Скорость перемешивания, об/мин	33	166	280
Скорость полимеризации, моль/мин·л	0,085	0,24	0,34

Скорость перемешивания в первом приближении не влияет на скорость диффузии мономера из раствора к активному центру, оказывая существенное влияние на скорость поступления мономера из газовой фазы в жидкую. Очевидно, этот процесс должен существенным образом влиять на кинетику полимеризации. Из рис. 1 видно, что скорость полимеризации значительно зависит от концентрации инициатора только в области малых концентраций $(2-9) \cdot 10^{-6} \text{ моль/л SnCl}_4$. Дальнейшее увеличение концентрации инициатора приводит к постепенному уменьшению влияния последнего и практически исчезает, начиная с $[\text{SnCl}_4] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Такое явление может наблюдаться и при действии примесей как сокатализаторов, однако увеличение концентрации возможных примесей не приводит к заметному изменению кинетических кривых полимеризации. Тогда, если в реакторе парциальное давление формальдегида постоянно, то общая скорость полимеризации будет определяться двумя процессами: скоростью

подачи мономера из газовой фазы в жидкую (скорость растворения мономера) и скоростью полимеризации, которые можно описать уравнениями

$$\frac{d[M]}{dt} = w ([M]_n - [M]) \quad (2)$$

$$d[M]/dt = k_p [A^*][M], \quad (3)$$

где $[M]_n$ — равновесная концентрация формальдегида в насыщенном растворе при постоянном парциальном давлении мономера и постоянной температуре; $[A^*]$ — концентрация активных центров в системе; k_p — константа скорости роста; w — удельная скорость растворения мономера в системе (константа массопередачи из газовой в жидкую фазу); $[M]$ — концентрация мономера в полимеризационной системе, которая может быть определена из условий стационарности

$$k_p [A^*][M] = w ([M]_n - [M]) \quad (4)$$

$$[M] = \frac{w [M]_n}{k_p [A^*] + w}$$

При подстановке $[M]$ в уравнение (3)

$$d[M]/dt = \frac{k_p [A^*]}{1 + k_p [A^*]/w} [M]_n \quad (5)$$

или, используя уравнения (4) и (5), можно записать

$$q = \frac{k_p [A^*] t}{1 + \frac{k_p [A^*]}{w}} [M]_n \quad (6)$$

Линейный характер кинетических кривых свидетельствует о сохранении концентрации активных центров в исследуемом интервале времени полимеризации. При определении концентрации активных центров следует учитывать, что при концентрации хлорного олова ниже $c' = 2,3 \cdot 10^{-6}$ полимеризация не наблюдается (рис. 2). По-видимому, это количество инициатора расходуется на реакцию с примесями. Тогда, если инициирование проходит мгновенно $[A^*] = c_0 - c'$ и если исключить гибель активных центров при полимеризации, выражение (6) можно записать

$$q = \frac{k_p t (c_0 - c')}{1 + \frac{k_p (c_0 - c')}{w}} [M]_n, \quad (7)$$

где c_0 — исходная концентрация инициатора.

Эта зависимость спрямляется в координатах $(c_0 - c') / q - (c_0 - c')$, где

$$\frac{c_0 - c'}{q} = \frac{1}{wt [M]_n} (c_0 - c') + \frac{1}{k_p t [M]_n} \quad (8)$$

Для определения k_p , $[M]_n$, w и проверки сделанных выводов была исследована кинетика растворения формальдегида в условиях, приближенных к условиям полимеризации. На рис. 3 показаны кинетические кривые насыщения различных растворителей мономером, определенных из (2), или

$$[M] = [M]_n (1 - e^{wt}) \quad (9)$$

Уравнение асимптот для этого выражения при $t \rightarrow 0$ будет $[M] = [M]_n wt$ и при $t \rightarrow \infty$ $[M] = [M]_n$.

Сравнивая результаты, полученные при растворении и при полимеризации формальдегида, можно определить значение константы скорости роста. Для уравнения (8) асимптоты при $c_0 \rightarrow 0$ $q = k_p (c_0 - c')t [M]_n$, а при $c_0 \rightarrow \infty$ $q = wt [M]_n$.

Из этих данных с использованием результатов рис. 3 при полимеризации формальдегида в присутствии SnCl_4 при 30° в бензоле, толуоле или циклогексане $k_p = (3,7-5,0) \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$.

Использованный метод является общим и позволяет оценить стационарную концентрацию мономера в диффузационной области при условии, что растворимость его в полимеризационной системе ограничена и изменение вязкости системы в процессе полимеризации не оказывает существенного влияния на процесс диффузии. Величина стационарной концентрации мономера $[M]$ позволяет определить кинетические параметры реакции, протекающей в диффузационной области по мономеру.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
5 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Грудинов, Л. М. Пущаева, Л. М. Романов, Высокомолек. соед., A 10, 2495, 1968.