

Использование метода электропроводности при изучении кинетики полимеризации ацетальдегида

Г. А. Чухаджян, Л. Г. Мелконян, Ю. К. Кабалян, С. М. Восканян и Ю. И. Котикян

Методом измерения электрического сопротивления изучена кинетика стереоспецифической полимеризации ацетальдегида на триизобутилалюминии при -78° в толуоле. Установлено, что электрическое сопротивление системы увеличивается в процессе полимеризации. Зависимость глубины превращения от инкремента сопротивления характеризуется двумя прямолинейными участками с различными наклонами, что свидетельствует об изменении скорости реакции в процессе полимеризации. Измерение удельного электрического сопротивления может служить методом контроля скорости полимеризации ацетальдегида.

Недавно было показано [1], что в присутствии металлорганических катализаторов, при низких температурах ацетальдегид превращается в полимер. Исследования показали, что в отличие от ранее полученного эластичного атактического полиацетальдегида, последний представляет из себя в высокой степени кристаллический полимер с изотактической структурой, нерастворимый ни в мономере, ни в органических растворителях.

Исследование кинетики полимеризации при получении нерастворимого полимера очень затруднено. Было показано [2, 3], что в процессе полимеризации электрическое сопротивление системы изменяется, и такая зависимость может быть использована для изучения кинетики полимеризации. Так, в работе [3] установлено, что при блочной полимеризации стирола величина инкремента сопротивления $\Delta\rho$ линейно возрастает с глубиной превращения до 15%, согласно соотношению $C = 5,48 \Delta\rho$.

В работе Кузьмина и др. [4] для полимеризации стирола предлагается другая зависимость между глубиной превращения и $\Delta \lg \rho$, которая охватывает еще больший диапазон превращения (до 70%) $C = A + B \Delta \lg \rho$.

Метод электрического сопротивления дает возможность наблюдать за ходом полимеризации на всем протяжении реакции.

В данной статье приводятся результаты исследования кинетики анионной стереоспецифической полимеризации ацетальдегида по изменению электрического сопротивления. Полимеризация ацетальдегида производилась в среде толуола, с использованием в качестве катализатора раствора $Al(изо-C_4H_9)_3$, при температуре -78° . Глубину превращения определяли взвешиванием полученного порошкообразного полимера. Рентгенографические исследования показали высокую степень кристалличности полученного полимера.

Экспериментальная часть

Очистка растворителя. Толуол несколько раз промывался серной кислотой, разбавленным раствором бикарбоната натрия и после сушки над CaCl_2 дважды ректифицировался в присутствии натрия в атмосфере инертного газа на колонке с эффективностью 20 теоретических тарелок.

Очистка ацетальдегида. Ацетальдегид-ректификат ГОСТ 9585—61, предварительно выдержанный над карбонатом натрия, ректифицировался на лабораторной колонке с эффективностью 30 теоретических тарелок и высушивался пропусканием через колонку, заполненную молекулярными ситами марки 4А*. Последующая ректификация производилась в атмосфере инертного газа.

Катализатор. Триизобутилалюминий применялся в виде разбавленного раствора в гептане концентрации 0,19 г/мл.

В качестве полимеризатора служил цилиндрический стеклянный сосуд с никелевыми электродами в виде пластинок ($40 \times 20 \times 1$), разделенными фторопластом—4. Расстояние между пластинами составляло 15 мм. Сосуд был снабжен трубками для ввода компонентов полимеризации, а также для инертного газа.

После тщательной продувки системы аргоном, шприцем вводили 20 мл толуола, реактор помещали в сосуд Дьюара с температурой -78° . Через боковую трубку конденсировали 20 мл ацетальдегида, вводили 1 мл катализатора и сразу же производили измерение электрического сопротивления системы при помощи тераомметра типа Е6—3. Вся система вместе с сосудом Дьюара помещалась при этом в экранированный ящик. В каждом опыте через определенные промежутки времени полимеризация прерывалась добавлением метанола. Полимер отделялся от растворителя, промывался метанолом и сушился в вакууме. Выход полимера определялся взвешиванием после сушки с вычетом количества оставшегося в полимере катализатора.

Результаты и их обсуждение

Опыты показали, что в присутствии триизобутилалюминия полимеризация ацетальдегида при -78° заканчивается в течение 60 минут. Глубина превращения при этом достигает 26%. На рисунке 1 представлена зависимость логарифма удельного электрического сопротивления (а) и глубины превращения (б) от времени полимеризации ацетальдегида. Из рисунка видно, что основное изменение электрического сопротивления (рис. 1а) происходит в первые 20 минут полимеризации, после чего сопротивление увеличивается незначи-

* Высушивать ацетальдегид необходимо в атмосфере инертного газа, в противном случае имеет место окисление ацетальдегида на поверхности сит. Его очистку необходимо производить весьма тщательно: находящиеся в нем примеси — спирт, вода, уксусная кислота заметно влияют на процесс полимеризации.

тельно. Глубина превращения в первые 20 минут полимеризации достигает 15%, а в оставшиеся 40 минут полимеризации, увеличивается только на 10–11% (рис. 1 б). Эти рассуждения становятся очевидными при рассмотрении зависимости изменения логарифма удельного объемного сопротивления $\Delta \lg \rho_v = \lg \rho_v - \lg \rho_{v_0}$ (где ρ_{v_0} — удельное объемное сопротивление мономера) от глубины превращения (рис. 2а). Основное изменение $\Delta \lg \rho_v$ приходится на глубину

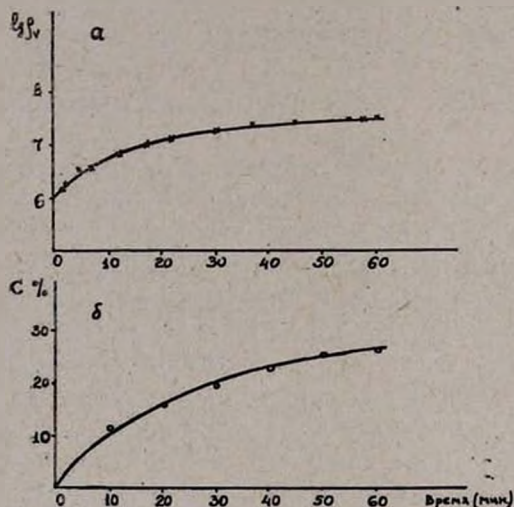


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления (а) и глубины превращения (б) от времени полимеризации.

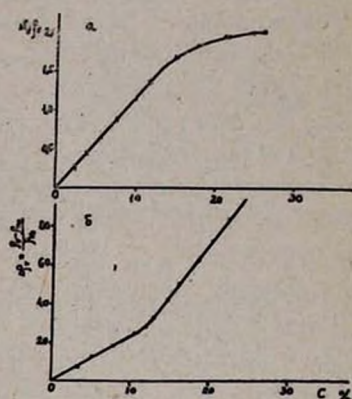


Рис. 2. Зависимость изменения логарифма удельного сопротивления (а) и инкремента сопротивления (б) от глубины превращения.

превращения до 15%. Это показывает, что для различных стадий полимеризации ацетальдегида характерна неодинаковая зависимость ρ_v от глубины превращения.

Кривая зависимости инкремента сопротивления от C (рис. 2б) имеет два прямолинейных участка — до 11% и от 14% и выше. Для этих участков связь сопротивления с глубиной превращения можно представить следующими соотношениями:

$$C_1 = K \Delta \rho_v \text{ до } 11\%, \quad C_2 = K_2 + K_3 \Delta \rho_v \text{ выше } 14\% \text{ превращения.}$$

Подставляя значение констант K_1, K_2, K_3 , рассчитанные из кривых, получим следующие соотношения, связывающие глубину превращения с инкрементом сопротивления: $C_1 = 0,412 \Delta \rho_v$ до 11% и $C_2 = 6,4 + 0,185 \Delta \rho_v$ выше 14%.

Из этих соотношений можно определить скорость полимеризации $\frac{dc}{dt}$ для всего процесса полимеризации ацетальдегида:

$$\frac{dc_1}{dt} = 0,412 \frac{d\Delta \rho_v}{dt} \quad \text{и} \quad \frac{dc_2}{dt} = 0,185 \frac{d\Delta \rho_v}{dt}.$$

Из приведенных соотношений видно, что анионная стереоспецифическая полимеризация ацетальдегида (в присутствии триизобутил-алюминия при -78° в среде толуола) характеризуется двумя участками зависимости скорости от инкремента сопротивления. Вначале полимеризации, т. е. до 11% превращения, скорость процесса примерно в 2,2 раза больше, чем после достижения 14% превращения.

Таким образом, между глубиной превращения, скоростью полимеризации и электрическим сопротивлением системы существует прямолинейная зависимость. Это дает возможность в течение процесса полимеризации судить о глубине превращения и скорости полимеризации по величине измеряемого электрического сопротивления системы.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 27 VIII 1965

ԷԼԵԿՏՐԱԶԼՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՍԵՔՈՂԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Գ. Ա. Չուխաճյան, Լ. Գ. Մելիֆոնյան, Յու. Կ. Կաբալյան,
Ս. Մ. Ոսկանյան և Յու. Ս. Կոսիկյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է ացետալդեհիդի ստերեոսպեցիֆիկ պոլիմերացումը -78° -ում տոլուոլում, տրիիզոբուտիլալյումինիումի ներկայությամբ: Պոլիմերացման ընթացքում, պոլիմերի գոյացմանը զուգընթաց, սխտեմի էլեկտրական դիմադրողականությունը մեծանում է: Պոլիմերացման խորության կախվածությունը դիմադրության գործակցից բնութագրվում է երկու ուղղա-գրծալին հատվածներով, որոնք ունեն տարբեր թեքություններ: Վերջինս բնութագրում է ռեակցիայի արագության փոփոխությունը պոլիմերացման պրոցեսում:

Կատարված չափումներից արվել է եզրակացություն, որ տեսակարար ծավալային դիմադրության չափումը կարող է ծառայել իբրև մեթոդ ացետալդեհիդի պոլիմերացման կինետիկայի ուսումնասիրման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Furukawa, T. Saccusa, H. Ejlli, A. Kawasaki, H. Jmai, I. Fujii, Makromol. Chem., 37, 149 (1960).
2. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, W. Bassi, Makromol. Chem., 37, 156 (1960).
3. R. H. Krenle, H. H. Rose, Trans. Electrochem. Soc., 65, 87 (1934). K. Hoshimo, E. Makayama, M. Watanabe, Chem. High Polymer. (Japan) 1, 322 (1950);
4. J. R. Purdon, M. Morton, J. Pol. Sci., 57, 453 (1962).
5. С. В. Кузьмина, Г. А. Носаев, Б. И. Сажин, М. П. Эйдельнайт, Пластические массы, № 4, 67, 1965.