

О КИНЕТИКЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА
В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ¹⁾

А. Абкин и С. Медведев

Настоящая работа имеет целью выяснение кинетических закономерностей реакции полимеризации 1,3-бутадиена, протекающей в присутствии металлического натрия. Эта реакция подробно исследована Циглером с сотрудниками¹, которые дали весьма наглядную и правдоподобную схему действия натрия и других щелочных металлов.

Работы же по полимеризации 1,3-бутадиена, в которых дана количественная трактовка процесса, относятся, главным образом, к термополимеризации² и к полимеризации в эмульсиях³.

При предварительном исследовании выяснилось, что реакция полимеризации 1,3-бутадиена в присутствии металлического натрия весьма чувствительна к кислороду, что наряду с чувствительностью к свету определило условия экспериментальной работы. Изучение полимеризации бутадиена проводилось в жидкой и газовой фазах.

Аппаратура и методика

Исходным продуктом для получения бутадиена являлся тетрабромид (т. пл. 117° С) подвергнутый пятикратной перекристаллизации из этилового спирта. Восстановление тетрабромида производилось цинковой пылью в бензольном растворе по способу, описанному Шидовым и Смирновым⁴. Реакция проводилась на специально сконструированной установке, обеспечивающей получение бутадиена в атмосфере азота, тщательно освобожденного от кислорода (рис. 1). Аппаратура позволяла осуществить многократное фракционирование бутадиена в вакууме и распределение его по ампулам, из которых он в дальнейшем переводился в систему для изучения процесса полимеризации.

Пары бутадиена, освобожденные от паров бензола, спирта и воды, конденсировались в приемнике, охлаждаемом смесью твердой углекислоты с ацетоном. Фракционирование производилось после эвакуирования системы (приемник с бутадиеном охлаждался жидким воздухом), причем в последующий приемник переводилось около $\frac{2}{3}$ бутадиена, и установка перепайвалась. Аналогичным образом проводилась его дальнейшая разгонка и наполнение ампул. Показателем чистоты полученного продукта являлось отсутствие вымораживающихся из бутадиена при температуре -78°C примесей. Существующие методы⁵ количественного определения дивинила не отличаются достаточной точностью и не являются достоверными для определения весьма малых количеств посторонних примесей.

Полимеризация 1,3-бутадиена в конденсированной фазе

Изучение жидкофазной полимеризации бутадиена проводилось в приборе, изображенном на рис. 2. Толстостенный реакционный сосуд, изготовленный из стекла "Дюран", и соединительные стеклянные трубки спаивались при помощи сплава Вуда в гайки, ввинчиваемые в металлический двусторонний вентиль⁴. Применение металлического вентиля делало возможным проведение опытов при повышенных давлениях. При этом его устройство позволяло производить различные манипуляции, обеспечивающие проведение опытов в отсутствие кислорода, введение в реакционный сосуд кислорода и дивинила во время опыта или, наоборот, их удаление из системы.

1) Статья, напечатанная в Trans. Farad. Soc., 23, № 177, 286, 1936 г., переработана и дополнена новыми исследованиями по кинетике сорбции бутадиена полимером и определению коэффициента диффузии при различных температурах, что позволило сделать более точные расчеты некоторых кинетических величин.

Введение в реакционный сосуд металлического натрия (25—40 м) в виде проволоки диаметром 0,4 мм осуществлялось через специальный отросток 3 в токе чистого азота. Ввод бутадиена из ампулы 12 в реакционный сосуд, охлаждаемый жидким воздухом, производился в вакууме, причем о его количественной конденсации судили манометрически.

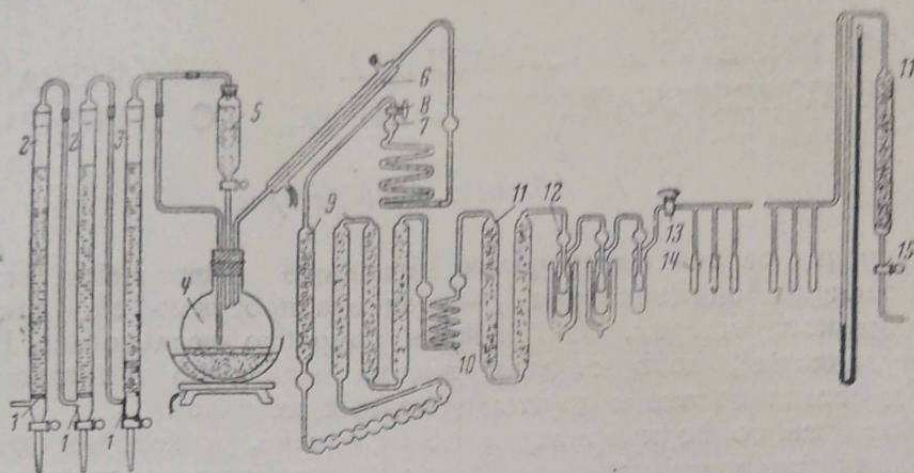


Рис. 1. Прибор для получения бутадиена.

1 — пористые стеклянные фильтры; 2 — колонки со щелочным раствором пирогаллола; 3 — колонка с крепкой серной кислотой; 4 — реакционный сосуд; 5 — воронка с этиловым спиртом; 6 — холодильник Либиха; 7 — промывалка с насыщенным раствором хлористого кальция; 9 — трубки с хлористым кальцием и парафином; 10 — промывалка с α -бромнафталином; 11 — трубка с едким кали; 12 — ловушки для 1,3-бутадиена; 13, 8 — предохранительные краны; 14 — ампулы для бутадиена; 15 — кран, соединяющий установку с вакуумом.

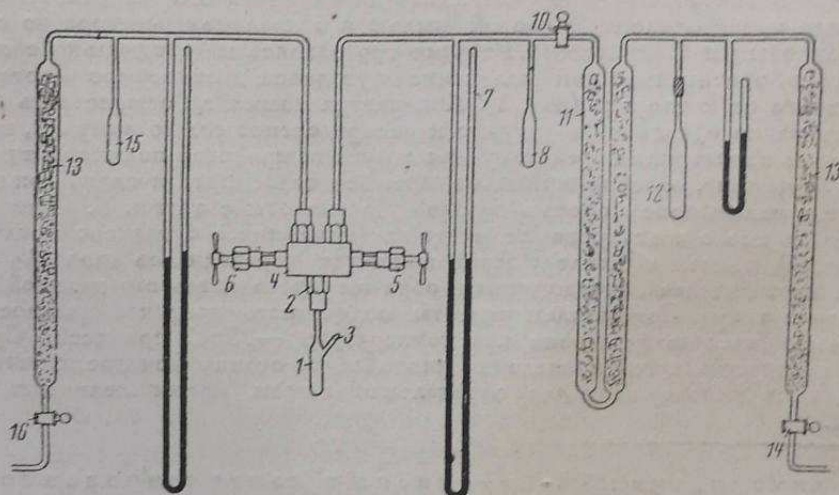


Рис. 2. Прибор для изучения жидкофазной полимеризации бутадиена.

1 — реакционный сосуд; 2 — металлическая гайка; 3 — отросток для ввода металлического натрия; 4 — металлический вентиль; 5, 6 — затворы; 7 — ртутный манометр; 8, 15, 12 — ампулы для бутадиена; 10 — предохранительный кран; 11, 13 — трубки с хлористым кальцием и едким кали; 14, 16 — краны, соединяющие установку с вакуумом.

Реакция полимеризации проводилась в термостате ($\pm 0,25^\circ$). Прекращение опыта осуществлялось замораживанием реакционного сосуда смесью твердой углекислоты с ацетоном. Удаление непрореагировавшего бутадиена производилось при пониженной температуре в вакууме. В каждом опыте определялось количество натрия, бутадиена и

количество полученного полимера. Воспроизводимость отдельных опытов, если пользоваться бутадиеном, полученным в один прием, вполне удовлетворительная; отклонения составляют не более 3% от веса взятого бутадиена.

Полимеризация бутадиена в паровой фазе

В процессе работы¹⁾ было сделано наблюдение, что газообразный бутадиен также полимеризуется в присутствии металлического натрия. Для изучения этой весьма своеобразной реакции была создана специальная установка, изображение которой дано на рис. 3.

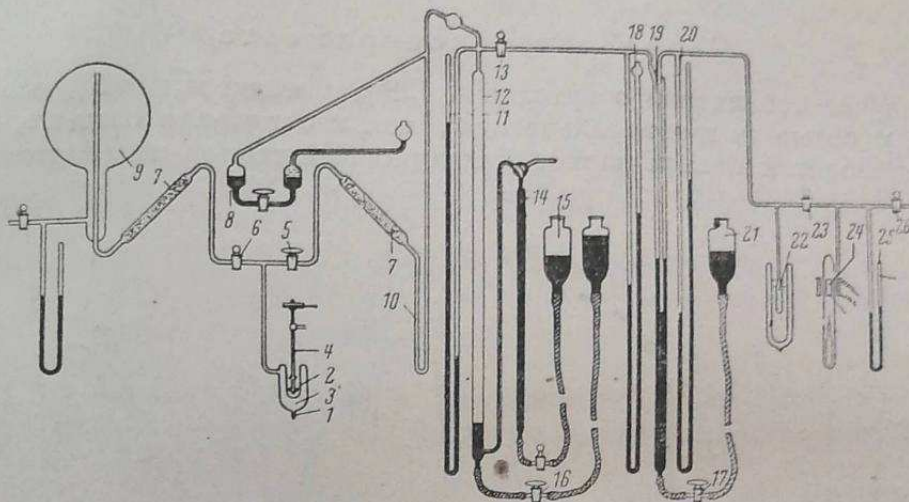


Рис. 3. Прибор для изучения газовой полимеризации бутадиена.

1 — реакционный сосуд; 2 — слой металлического натрия; 3 — отросток для припаивания ампулы с Na; 4 — мешалка; 5, 6, 13, 16, 17, 23 — предохранительные краны; 7 — трубки с золоченым асбестом; 8 — манометр Гюйгенса; 9 — запасной резервуар; 10 — трубка для улавливания паров ртути; 11, 18, 20 — ртутные манометры; 12 — бюретка для бутадиена; 14 — бюретка для кислорода; 15, 21 — уравнители давления; 19 — бюретка с ртутным затвором; 22 — ампула с бутадиеном; 24 — электромагнитная разбивалка; 25 — укороченный манометр; 26 — кран, соединяющий установку с вакуумом.

Аппаратура для газовой полимеризации отличалась тем, что на ней можно было производить наблюдения над ходом полимеризации волюметрически (при постоянном давлении) или манометрически (при постоянном объеме), причем опыты могли проводиться в значительном интервале давлений (от малых давлений до атмосферного) и при различных объемах системы. Первый способ обладает тем преимуществом, что константа получается в результате непосредственных измерений и поэтому для сравнения экспериментальных данных он оказывается более удобным, чем манометрический способ.

Реакционный сосуд 1 в этом случае представлял собой дьюаровский стаканчик, на внутреннюю поверхность 2 которого наносился слой металлического натрия желаемой толщины. Возгонка металлического натрия производилась в высоком вакууме, причем ампула с натрием и реакционный сосуд нагревались в тигельной печи до температуры 250—280° С, а вогнутая часть дьюаровского стаканчика охлаждалась твердой углекислотой. После возгонки ампулу 3 с остатками натрия отпаивали.

Для получения воспроизводимых результатов необходимы тщательная промывка всей системы чистым азотом и возможно полное эвакуирование, что достигалось ртутными насосами Лангмюра. Необходимым также оказалось полное устранение паров ртути, дезактивирующих натрий, для чего в систему, между реакционным сосудом и всеми приборами со ртутью, впаивали трубки 7, наполненные золоченым асбестом.

Реакционный сосуд соединялся с системой манометров, бюреток, уравнителей давления и других приспособлений, обеспечивающих необходимую точность измерений. Незначительные изменения давления (при атмосферном давлении) в реакционном сосуде регистрировались весьма чувствительным горизонтальным манометром 8 типа Гюйгенса. В опытах как при атмосферном, так и при пониженных давлениях постоянство давления достигалось поднятием ртути в бюретке 12, причем соответствующее изменение объема характеризовало скорость процесса.

Бутадиен вводился в систему из ампулы, капиллярный конец которой разбивался (в высоком вакууме) электромагнитной разбивалкой 24.

¹⁾ Наблюдения относятся к 1934 г.

Аппаратура была сконструирована таким образом, что она позволяла вводить новые порции бутадиена в правую часть системы 23, не прерывая полимеризации.

В систему была включена бюретка 14 для кислорода, действие которого было исследовано на процесс полимеризации. В известных случаях кислород применялся для полного отравления процесса.

Воспроизводимость результатов на одном и том же слое получается вполне удовлетворительная. На разных слоях достигнуть полной воспроизводимости не удается, что вполне понятно, так как скорость полимеризации сильно зависит от дисперсности и толщины слоя натрия, величины его поверхности, от объема сосуда и от других факторов, сохранение постоянства которых в различных опытах весьма затруднительно. Поэтому все сравнительные измерения были выполнены с одним и тем же слоем натрия

Результаты эксперимента

В случае технического бутадиена (79% бутадиена, 19,5% псевдобутилена и сотые процента альдегида), как и следовало ожидать, опыты воспроизводятся весьма плохо. Индукционный период колеблется от 20

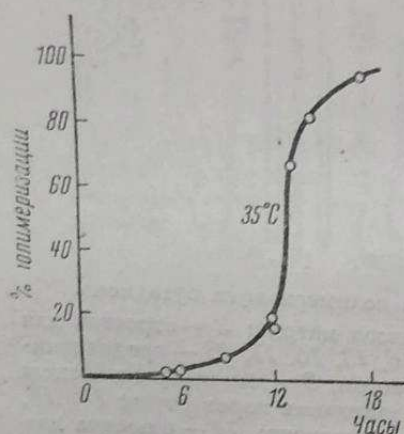


Рис. 4. Полимеризация в жидкой фазе. На оси ординат — процент полимеризации бутадиена; на оси абсцисс — время.

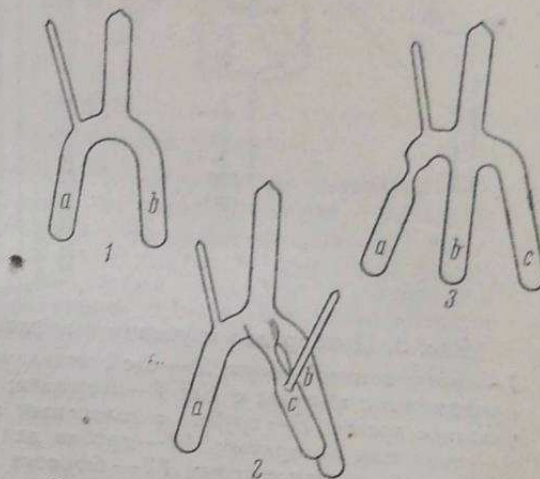


Рис. 5. Приборы для установления гетерогенности процесса полимеризации бутадиена.

до 100 час. Стадия заметной полимеризации в различных опытах имеет также различную продолжительность. Отсутствие воспроизводимости связано не столько с присутствием больших количеств псевдобутилена, который оказывает мало заметное действие, сколько с наличием небольших, иногда аналитически неопределимых, количеств других веществ, главным образом, альдегидов.

Однозначные результаты получаются только в случае тщательно очищенного бутадиена и при проведении опытов в отсутствие света и кислорода. Индукционного периода в этом случае вовсе не наблюдается (рис. 4).

Процесс сначала протекает с возрастанием скорости и по истечении некоторого периода становится стационарным. Форма кривой (см. рис. 4) процент полимеризации — время весьма походит на форму аналогичных кривых реакций, протекающих по механизму разветвляющихся цепей („вырожденные взрывы“). Сходство это, однако, исключительно внешнее. Действительно, в случае энергетических или материальных цепей, звеньями которых являются относительно неустойчивые соединения типа свободных радикалов, после перерыва процесса (например, быстрого охлаждения) и его дальнейшего возобновления должны были бы получиться результаты, не укладывающиеся в рамки кинетической непрерывности. Опыты, поставленные с замораживанием реакционной системы жидким воздухом, дали, однако, результаты, вполне тождественные с результатами, полученными за то же время без перерыва. То же

самое, но в еще более наглядной форме наблюдается в случае полимеризации в газовой форме и является убедительным доказательством того, что в данном случае процесс полимеризации протекает через устойчивые химические соединения.

В связи с весьма правдоподобными представлениями Циглера о протекании процесса полимеризации диеновых углеводородов в присутствии щелочных металлов через металло-диеновые промежуточные соединения и в связи с предполагавшейся некоторыми исследователями гомогенностью изучаемого процесса,⁶ нами были поставлены опыты в сосудах, изображенных на рис. 5. В сосуде 1 реакция вначале проводилась в колене *a*. После того как степень полимеризации достигла определенной величины, жидкость посредством наклона аппарата переливалась в *b*. При этом наблюдается весьма интересное явление: полимеризация продолжается в *a* и через некоторое время жидкость в *b* полностью исчезает. Скорость этой газовой полимеризации соответствует скорости полимеризации в жидкой фазе, т. е. при одинаковых давлениях скорости жидкофазной и парофазной полимеризации одинаковы.

Эти опыты, однако, не исключают возможности гомогенного процесса, так как скорость последнего, определяемая концентрацией натрий-бутадиеновых соединений, должна быть мала по сравнению со скоростью процесса, протекающего в присутствии натрия, где, следовательно, все время происходит образование новых натрий-бутадиеновых молекул. Отсутствие гомогенного процесса, однако, легко доказывается опытами в сосудах 2 и 3.

В сосуде 2 колена расположены таким образом, что после переливания жидкости из *a* и *b* можно из *c*, в котором находится ртуть, перелить последнюю в *a* и, закрыв ртутью полимер, устранить возможность газовой полимеризации. Опыты в сосуде 3 отличались от опытов в сосуде 2 только тем, что после переливания колена *a* с натрием и полимером отпаивалось, и тем самым исключалась возможность отравления гомогенного процесса парами ртути. Опыты в сосудах 2 и 3 показали, что перелитая жидкость, даже после стояния, в течение многих месяцев не полимеризуется. Этим однозначно устанавливается гетерогенный характер полимеризации бутадиена в присутствии натрия.

При исследовании жидкофазной полимеризации было обнаружено отравляющее действие кислорода, легко объясняемое разрушением кислородом натрий-бутадиеновых соединений. Это явление, повидимому, весьма типично для полимеризации диеновых углеводородов, протекающей под влиянием щелочных металлов. В других случаях, особенно там, где в основе полимеризации лежит резко выраженный цепной механизм, как, например, при автополимеризации хлоропрена⁷, кислород является положительным фактором для скорости процесса.

Выше было уже отмечено, что при одинаковых давлениях жидкофазная и парофазная полимеризация кинетически вполне тождественны. Поэтому при парофазной полимеризации наблюдаются те же особенности, только в еще более выпуклой и наглядной форме. Кроме того результаты, полученные при изучении парофазной полимеризации, дают возможность описать более подробно кинетику процесса.

Прежде всего здесь удастся показать так же, как при полимеризации в жидкой фазе, что перерыв в проведении реакции (в этом случае удобнее не замораживать, а откачивать бутадиен из реакционного сосуда), не вызывает нарушения нормального хода процесса.

На рис. 6 приведена типичная кривая полимеризации на тонком слое натрия, полученная из опыта, проведенного при постоянном давлении ($p = 742$ мм Hg) и при 30°C . В отмеченных точках бутадиен был откачан и снова пущен в систему. Следует отметить, что после эвакуирования прежняя скорость восстанавливается только через некоторое

время, так как после впуска бутадиена в эвакуированный сосуд всегда наблюдается повышенная скорость вследствие растворения мономера в полимере (на рис. 6 это время вычтено). Здесь также показан весь начальный нестационарный период, заключающийся в постепенном образовании натрий-бутадиеновых соединений, пока весь натрий в слое не прореагировал.

На рис. 7. приведен один из опытов, иллюстрирующих влияние кислорода. Кривой 1 выражается скорость реакции во времени до прибавления, а кривой 2 — после прибавления кислорода. Эти опыты были выполнены с толстым слоем полимера, поэтому накладывающиеся эффекты растворения здесь весьма велики. При значительном времени соприкосновения кислорода с натрий-бутадиеновым полимером полимеризация совсем прекращается. Существенная разница наблюдается между полимеризацией на толстых и тонких слоях натрия. Отличие заключается в том, что в случае толстослойного катализатора в системе всегда имеется металлический натрий,

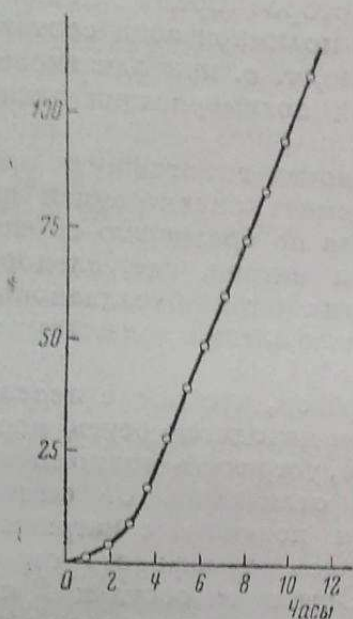


Рис. 6. Полимеризация в газовой фазе. На оси ординат — количество прореагировавшего бутадиена в см³; на оси абсцисс — время.

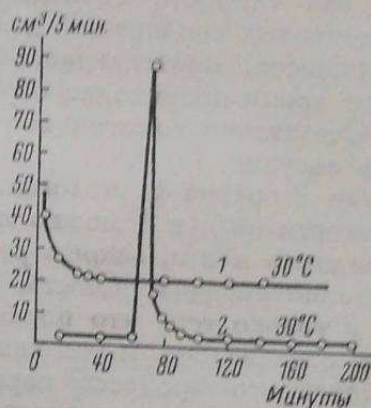
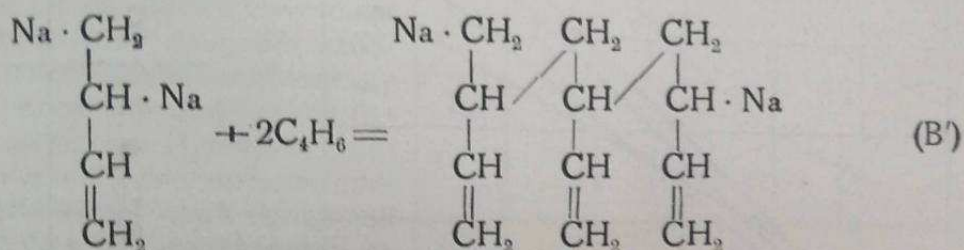
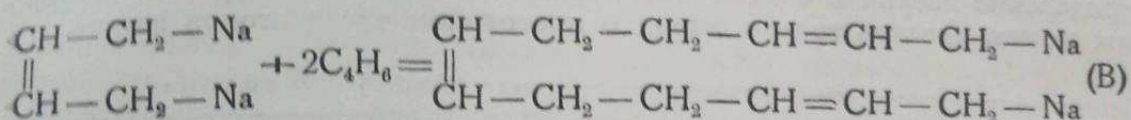
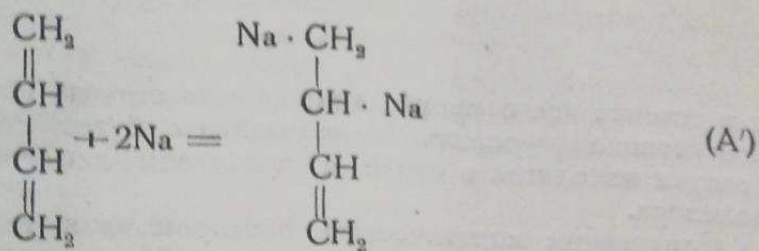
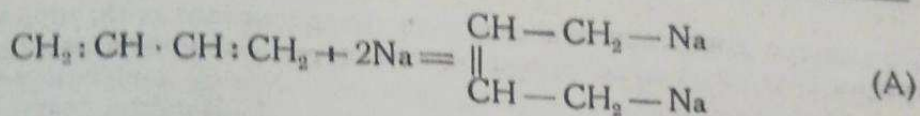


Рис. 7. Полимеризация на полимере, обработанном кислородом.

к которому диффундирует бутадиен, образуя новые натрий-бутадиеновые центры. Это является фактором, увеличивающим скорость. С другой стороны, увеличение толщины слоя полимера служит постепенно растущим препятствием для проникновения бутадиена к натрию. Кроме того при быстрой откачке, в случае толстых слоев, происходит отслаивание полимера, и обнажаются новые поверхности натрия, что влечет за собою увеличение скорости. В результате этих явлений получаются менее отчетливые результаты. Поэтому систематические опыты по полимеризации в газовой фазе были проведены на тонких слоях натрия. В этом случае вслед за некоторым периодом возрастающей скорости наступает вполне стационарная реакция.

Механизм и кинетика полимеризации

Данные работы Циглера и результаты, полученные нами, приводят к следующей общей схеме механизма реакции полимеризации бутадиена в присутствии натрия. Бутадиен реагирует с натрием не только 1,4, но и 1,2 атомами углерода, образуя первичные динатровые соединения (реакции А и А'). Реакция полимеризации заключается в последовательном присоединении бутадиеновых молекул к этим соединениям (реакции В и В').



В обоих случаях процесс полимеризации можно представить как последовательное внедрение бутадиеновых молекул между углеродом и натрием натрий-органического соединения.

Представления Бергмана⁸ об образовании моонатриевых соединений типа свободных радикалов мало вероятны и не отвечают опытным данным, которые подтверждают значительную устойчивость образующихся натрий-бутадиеновых молекул.

Исходя из предложенных выше схем, следует, что натрий все время как бы передвигается к периферическим частям и концентрирован на поверхности полимера, где он реагирует с предварительно адсорбированным бутадиеном, что могло бы объяснить гетерогенный характер полимеризации. Эта общая схема, за исключением чисто поверхностного характера процесса, как это будет показано далее, подтверждается кинетикой процесса. Формальное сходство с цепной кинетикой заключается в том, что в данном случае „активными центрами“ являются сами продукты реакции — натрий-бутадиеновые соединения, все время обладающие способностью реагировать с молекулами бутадиена. Как предполагает Циглер и подтверждается нашими исследованиями, скорость образования первичных натрий-бутадиеновых соединений из натрия и бутадиена значительно меньше скорости дальнейших актов присоединения бутадиена к готовым натрий-органическим соединениям; таким образом, появление в единицу времени небольшого числа первичных центров обуславливает реагирование громадного числа бутадиеновых молекул. Поэтому пока в системе имеется металлический натрий, наблюдается нестационарный период, аналогично явлениям „вырожденного взрыва“, где разветвление цепи осуществляется в результате медленно протекающей параллельной или последовательной реакции. В данном случае такой параллельной реакцией, ведущей к образованию нового „активного центра“, является реакция между бутадиеном и металлическим натрием.

В настоящее время мы обладаем данными, позволяющими произвести более строгую трактовку реакции, протекающей в объеме полимера. Изучение явлений растворов бутадиена в полимере, предварительно дезактивированном кислородом, показало, что содержание мономера

в полимере достигает относительно больших величин, причем концентрация бутадиена в полимере определяется равновесным соотношением:

$$\frac{C_{\text{гос}}}{C_{\text{полимер}}^n} = \text{const} \quad (1)$$

и в течение всего процесса поддерживается на постоянном или близком к постоянному уровню. В дальнейшем будет показано, что скорость реакции находится в связи с процессом диффузии бутадиена в слой полимера.

Следующим кинетическим фактором являются концентрация и распределение натрия в объеме полимера. Из постоянства скорости реакции мы можем сделать только вывод о постоянном числе атомов натрия.

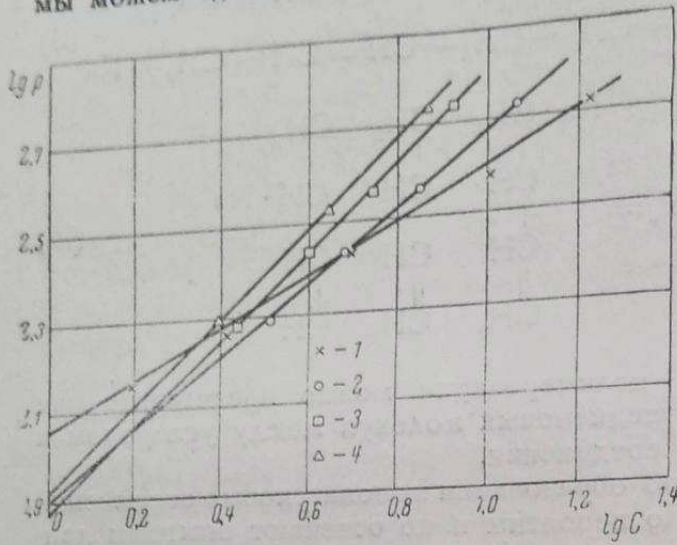


Рис. 8. Изотермы сорбции бутадиена на полимере.
1—30° С; 2—40° С; 3—50° С; 4—60° С.

видных кристаллитов в растянутом бутадиеновом каучуке также говорит в пользу переплетенной сетчатой структуры.

Поэтому предположение о более или менее равномерном распределении атомов натрия в объеме полимера надо считать весьма правдоподобным, и в качестве средней величины для его концентрации можно принять величину, определяемую из анализа.

Если принять во внимание, что коэффициент распределения

$$a = \frac{p}{C^n}, \quad (2)$$

то скорость полимеризации, которую мы измеряем манометрически определяется уравнением:

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{K}{a^{1/n}} \cdot p^{1/n}. \quad (3)$$

(В коэффициент скорости входит также постоянная концентрация натрия). Для вычисления величины n напомним выражение (2) в виде логарифмического уравнения.

Из рис. 8, на котором представлены изотермы сорбции бутадиена при 30, 40, 50 и 60° С, видно, что, при графическом изображении $\lg C$ как функции $\lg p$, в измеренном интервале давлений получают вполне удовлетворительные прямые линии (p — давление; C — равновесная концентрация бутадиена в 1 см³ полимера). Значения величины n определяем из наклона прямых.

Таблица 1

$t^{\circ} \text{C}$	n
30	0,54
40	0,75
50	0,94
60	0,94

Однако, как было отмечено раньше, молекулы бутадиена реагируют с натрий-органическими соединениями не только по месту 1 и 4, но и по месту 1 и 2. Отсутствие ните-

Как видно из полученных данных (табл. 1), величина n растет и с повышением температуры стремится к единице.

Подставляя соответствующее значение величины n в уравнение (3), мы видим, что в изученной зоне температур порядок реакции полимеризации может меняться в зависимости от температуры, от первого до второго.

Действительно, для согласования уравнения (3), например, с бимолекулярным законом, необходимо, чтобы $n=0,5$. Как видно из табл. 1, $n=0,54$ при 30°C . Опытами было установлено, что скорость процесса при 30°C почти точно пропорциональна квадрату давления.

Из рис. 9, где приведена кривая, давление — время, вычисления по бимолекулярному закону¹⁾ при константе, равной $1,05 \cdot 10^{-6}$ мм/мин видно, что экспериментальные точки хорошо совпадают с вычисленной кривой. Для более точной трактовки кинетики изучаемого процесса необходимо установить зависимость между скоростью реакции и диффузией бутадиена в полимер. Принимая процесс стационарным, рассмотрим произвольно выбранный слой толщиной dx , находящийся на расстоянии x от поверхности. В этот слой диффундирует некоторое количество бутадиена, причем часть его расходуется на реакцию, а остальное количество диффундирует дальше в глубь пленки. Таким образом, скорость химической реакции мы можем связать с процессом диффузии следующим выражением:

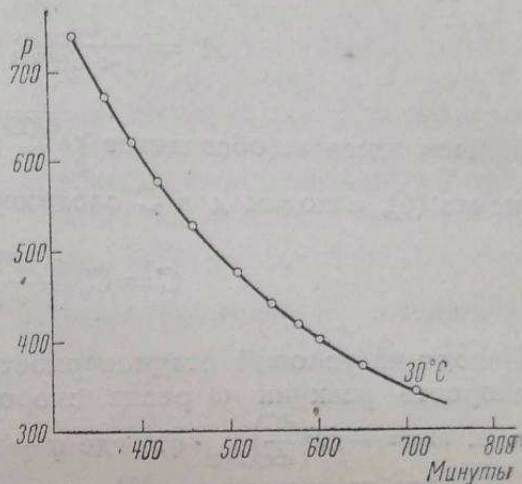


Рис. 9. Зависимость полимеризации от давления.

$$KCC' q dx dt = \left[-Dq \frac{dC}{dx} dt \right] - \left[-Dq \left(\frac{dC}{dx} + \frac{d^2C}{dx^2} dx \right) \right] dt,$$

или

$$KCC' = D \frac{d^2C}{dx^2}, \quad (4)$$

где: D — константа, диффузии, K — константа скорости реакции, C — концентрация бутадиена в полимере, C' — концентрация натрия в полимере, q — поверхность полимера, $\frac{dC}{dx}$ — градиент концентрации, x — произвольно выбранная толщина слоя. Принимая $C = e^{mx}$, уравнение (4) может быть представлено в следующем виде:

$$KC' e^{mx} = Dm^2 e^{mx},$$

откуда

$$m = \pm \sqrt{\frac{KC'}{D}}. \quad (5)$$

Исходя из этих частных решений величину C представляем так:

$$C = A_1 e^{\sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot x} + A_2 e^{-\sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot x}. \quad (6)$$

В случае $x=0$ (на поверхности полимера), $C=C_0$, и уравнение (6) принимает следующий вид:

$$A_1 + A_2 = C_0. \quad (7)$$

¹⁾ $p = \frac{p_0}{K_2 t p_0 + 1}$; $p_0 = 809.5$ мм Hg, $K = 1.05 \cdot 10^{-6}$.

В случае $x=a$, где a — толщина слоя, $\frac{dC}{dx}=0$ (около поверхности стекла), и уравнение (6) после дифференцирования и преобразования принимает следующий вид:

$$A_1 e^{\sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot a} - A_2 e^{-\sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot a} = 0. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) находим значение величин

$$A_1 = \frac{C_0}{1 + e^{2ma}}; \quad A_2 = \frac{C_0}{1 + e^{-2ma}},$$

причем здесь m обозначает $\sqrt{\frac{KC'}{D}}$; подставляя значения A_1 и A_2 в уравнение (6), находим для C следующее выражение:

$$C = C_0 \left(\frac{e^{mx}}{1 + e^{2ma}} + \frac{e^{-mx}}{1 + e^{-2ma}} \right). \quad (9)$$

Исходя из условий стационарности процесса, мы можем считать, что скорость реакции ω равна скорости поглощения бутадиена пленкой, т. е. $\omega = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} \cdot q$, где q — поверхность полимера.

Тогда из выражения (9) мы получаем:

$$\omega = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} \cdot q = -DC_0 \left(\frac{m}{1 + e^{2ma}} - \frac{m}{1 + e^{-2ma}} \right), \quad (10)$$

где

$$m = \sqrt{\frac{KC'}{D}}.$$

Выражение (10) может быть преобразовано:

$$\begin{aligned} \omega &= C_0 \sqrt{DKC'} \cdot q \left(\frac{1}{1 + e^{-2ma}} - \frac{1}{1 + e^{2ma}} \right) = \\ &= C_0 \sqrt{DKC'} \cdot q \left(\frac{e^{ma} - e^{-ma}}{e^{ma} + e^{-ma}} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Член $\frac{e^{ma} - e^{-ma}}{e^{ma} + e^{-ma}}$ представляет собой $\text{th } ma$, и тогда выражение (11) принимает вид:

$$\omega = C_0 q \sqrt{DKC'} \text{th} \sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot a. \quad (12)$$

Здесь возможны два случая: 1) если $\sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot a < 0,5$, то $\text{th} \sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot a \cong \cong \sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot a$; 2) если $\sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot a > 2$, то $\text{th} \sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot a \cong 1$.

В первом случае выражение (12) имеет следующий вид:

$$\omega = C_0 q \sqrt{DKC'} \sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot a = C_0 q KC' a, \quad (13)$$

т. е. скорость реакции не связана с процессом диффузии. Во втором случае выражение (12) преобразуется в уравнение (14):

$$\omega = C_0 q \sqrt{DKC'}. \quad (14)$$

Для вычисления константы диффузии воспользуемся выражением, выведенным Уордом⁹ для начальной стадии процесса. Уорд применяет следующее уравнение к случаю сорбции водорода медью:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot q \sqrt{D} C_0 \sqrt{t}, \quad (15)$$

где S — количество сорбированного вещества, C_0 — равновесная концентрация, t — время.

На рис. 10 приведены результаты измерений кинетики сорбции бутадиена при 30, 40 и 50°C и различных равновесных концентрациях, причем величина S выражена как функция \sqrt{t} . Как видно из графика, и в нашем случае в определенном промежутке времени наблюдается прямолинейная зависимость S от \sqrt{t} . Значение величины $\frac{S}{\sqrt{t}}$ находим из

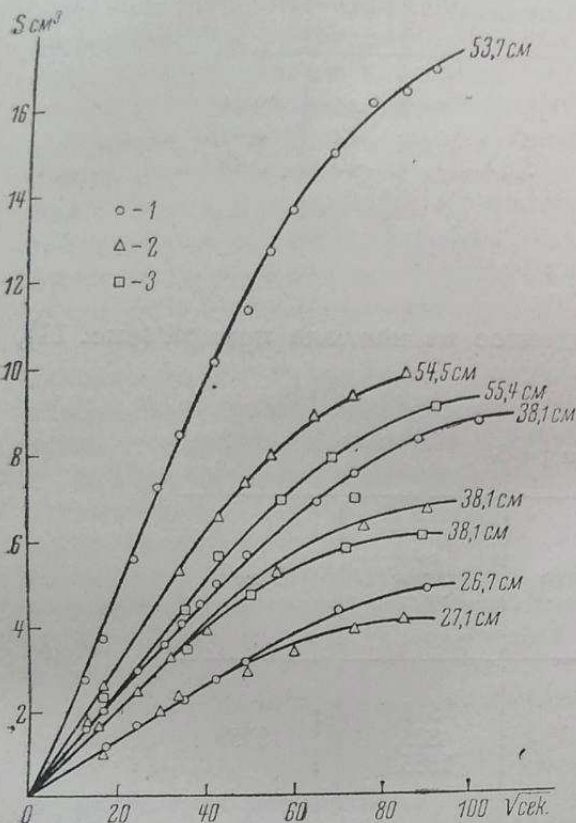


Рис. 10. Кинетика сорбции бутадиена на полимере. 1—30°C; 2—40°C; 3—50°C.

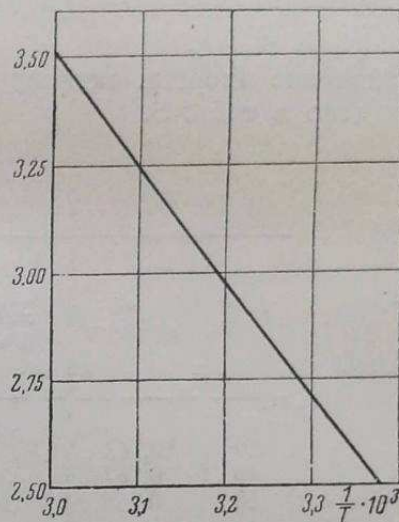


Рис. 11. Температурная зависимость скорости полимеризации. По оси ординат $\lg \frac{\omega^2}{C_0^2 D}$.

наклона прямых на рис. 10. Из табл. 2, где приведены значения констант диффузии, видно, что с повышением температуры их значение увеличивается, причем особенный скачок наблюдается при 50°, что видимо, связано с изменением свойств полимера при этой температуре.

Определяя величину $\sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot a$, находим¹⁾, что в случае применения уравнения (13) ее значение = 2,41; в случае применения уравнения (14) — 5,82. В обоих случаях $\sqrt{\frac{KC'}{D}} \cdot a > 2$, и, следовательно, для нашего случая справедливо уравнение (14), из которого видно, что скорость реакции пропорциональна \sqrt{D} . Существенный интерес представляет определение энергии активации, для вычисления которой необходимо, однако, учитывать температурную зависимость константы диффузии.

¹⁾ $a = 0,15$ см (толщина пленки); для вычисления KC' принимаем: $\omega = 2,382 \cdot 10^{-3}$ см³/сек; $C_0 = 10$ см³/см³; $q = 15,7$ см²; причем ω и C_0 взяты для $p = 381$ мм Hg.

Из уравнения (14) следует, что K , константа скорости реакции, пропорциональна $\frac{\omega^2}{C_0^2 D}$ (q и C' — величины постоянные).

Таблица 2

$q = 15,7 \text{ см}^2$ (поверхность полимера)

$t^\circ \text{C}$	$S^1)$ см ³ бутадиена в полимере ко времени t	C_0 см ³ бутадиена в 1 см ³ полимера (равновесие)	$\sqrt{t} \text{ сек}^{1/2}$	$D \times 10^7$ см ² ·сек ⁻¹
30	5,1	10	46	3,915
40	4,2	8	42	4,976
50	4,0	5,80	40	9,460

Значение энергии активации, найденное из наклона прямой (рис. 11), приведено в табл. 3.

Таблица 3

$t^\circ \text{C}$	ω см ³ /мин	C_0 см ³ бутадиена в 1 см ³ полимера	$\frac{\omega^2}{C_0^2 D}$	$E \text{ кал}$
30	0,143	10,0	518,7	} 12150
40	0,167	8,0	875,7	
50	0,255	5,80	1885,7	

Полученная величина для энергии активации значительно меньше этих же величин для нормальных бимолекулярных реакций, однако, она превышает прежде вычисленную нами энергию активации без учета диффузионного процесса. В последнее время в нашей лаборатории О. М. Мамонтовой закончена работа по изучению кинетики полимеризации бутадиена в растворе в присутствии калий-органических соединений. Опытами установлено, что энергия активации в этом случае находится в пределах 7000—8000 кал. Несколько повышенное значение энергии активации в нашем случае может быть объяснено различной прочностью связи К—С и Na—С.

Выражаем благодарность М. И. Темкину за ценные указания и советы при выводе и решении уравнения (4), касающегося вопроса о роли диффузии в излагаемом процессе.

¹⁾ Величины S и C_0 взяты для $p = 381 \text{ мм Hg}$, причем первая — ко времени t , вторая — для равновесного состояния.

Выводы

1. Проведено исследование полимеризации бутадиена, протекающей под влиянием металлического натрия, в жидкой и газовой фазах. Изучение скорости процесса проводилось с тщательно очищенным бутадиеном и в отсутствие кислорода.

2. Было показано, что полимеризация в жидкой фазе протекает гетерогенно. Скорости парофазного и жидкофазного процессов одинаковы, если полимеризация в обоих случаях проводится при одинаковых давлениях.

3. Независимо от того, в какой фазе проводится полимеризация, — в жидкой или газовой, — вначале всегда наблюдается период, где скорость возрастает до определенного значения, после достижения которого становится постоянной. Было показано, что этот нестационарный период связан с образованием первичных натрий-бутадиеновых соединений и продолжается до тех пор, пока в системе находится металлический натрий. Скорость этой первичной реакции мала относительно скорости дальнейших актов присоединения бутадиеновых молекул к натрий-органическим соединениям, в итоге образующим конечный элемент полимера. Вследствие этого в кинетике полимеризации бутадиена наблюдается внешнее сходство с цепной кинетикой.

4. Доказано сильное ингибиционное действие кислорода на процесс полимеризации бутадиена, протекающий под влиянием металлического натрия, что вполне согласуется с представлением о роли натрий-бутадиеновых соединений в изучаемом процессе.

5. При изучении полимеризации оказалось, что первоначальное представление о полимеризации, как о поверхностном процессе, не отвечает опытным результатам. Было показано, что процесс полимеризации, заключающийся в последовательном присоединении бутадиеновых молекул к натрий-органическим соединениям, происходит в объеме самого полимера.

6. Показано, что в изученной зоне температур порядок реакции в нашем случае может меняться с изменением температуры от первого до второго и находится в зависимости от величины n в уравнении распределения.

7. Изучена сорбция бутадиена полимером при 30, 40, 50 и 60° С и различных давлениях.

8. Выведено основное уравнение, показывающее зависимость между скоростью полимеризации и диффузией, и установлено значение диффузии в кинетике процесса.

9. Вычислены коэффициенты диффузии для 30, 40 и 50° С и определена энергия активации процесса полимеризации с учетом коэффициента диффузии.

Москва

Физико-химический институт

им. Л. Я. Карпова

Лаборатория полимеризационных процессов

Поступило в редакцию

23 ноября 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ziegler u. Bähr, 71, 253, 1938; Ziegler, Crössman, Cleiner u. Schäfer, Ann. 473, 1; Ziegler u. Cleiner, Ann., 473, 57; Ziegler, Dersch u. Wollthan, Ann., 511, 13, 1934; Ziegler, Jacob, Wollthan u. Neuz, Ann., 511, 64, 1934.

2. Лебедев, Хохловкин и др., *Синтетич. каучук*, 1, 1936; Коблянский и Пиотровский, *Синтетич. каучук*, 3, 1936; *Vogel, J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3863, 1932.
3. Догадкин и др., *Изв. Акад. Наук СССР*, 2, 424, 1936.
4. Шилов и Смирнов, *Синтетич. каучук*, 2, 37, 1932.
5. H. Tropsch u. W. Mattox, *Ind. and Eng. Chem. (Analyt.)*, 6, 104—106, 1934.
6. Зельманов и Шальников, *Журнал физич. химии*, 3, 353, 1933.
7. Williams, *Ind. and Eng. Chem.*, 199, 1933.
8. Bergmann, *Trans. Farad. Soc.* 32, 177, 286, 1936.
9. A. Ward, *Proc. Roy. Soc., A*, 133, 524, 1931.