

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА. II

Й. Мейзлик, Й. Менчикова, З. Махачек

В нашем первом сообщении [1] была описана дилатометрия при низких температурах и были опубликованы некоторые результаты анионной полимеризации формальдегида в растворе в эфире. В предлагаемой работе мы публикуем результаты опытов, показавших, что эта полимеризация является цепной реакцией, катализированной соединениями типа аминов и четвертичных солей.

Экспериментальная часть

Описанную в предыдущем сообщении [1] экспериментальную технику изменили следующим образом. Работали с запасным ($\sim 30\%$ -ным) раствором формальдегида в эфире, у которого несколько дней не проявляются признаки полимеризации, так как обращение с ним удобнее. Одновременно изменили форму дилатометра таким образом, что диаметр нижней градуированной части дилатометра равнялся диаметру средней части. Нижняя часть мешалки из нержавеющей стали была снабжена не спиралью, а шарнирными лопастями, так же как средняя часть.

Формальдегид, очищенный способом, описанным в [1], конденсировали в эфир при $-78,5^\circ$ ($\sim 1 : 1$ по объему). Из этого раствора отгоняли приблизительно одну третью формальдегида (которая содержит практически всю CO_2) и следующую фракцию формальдегида собирали при $-78,5^\circ$ в градуированном приемнике, содержащем эфир. Концентрацию формальдегида в запасном растворе определяли сульфитным методом [2]. Раствор мономера в количестве, необходимом для полимеризации, передавали азотом по капилляру, доходящему до дна дилатометра, и измеряли его объем по уровню в градуированной части дилатометра. В каждой серии опытов, проведенной для выяснения той или иной зависимости, применяли для всех опытов один и тот же запасный раствор мономера, так как даже при щадительной работе растворы, полученные в разное время, отличаются друг от друга по содержанию следов примесей, влияющих на скорость полимеризации и молекулярный вес полимера. Воспроизводимость полимеризации в каждой серии опытов $\sim \pm 15\%$.

Молекулярный вес полимеров оценивали по вязкости растворов в смеси тетрахлорэтана с фенолом (3 : 1) при 90° . Сравнивали приведенные вязкости полимеров $\eta_{\text{прив}} = (t - t_0)/t_0 c$ при $c = 0,2$ г полимера/100 мл раствора.

Течение полимеризации оценивали следующим образом: для каждого отсчета контракций рассчитывали мгновенную концентрацию формальдегида в гомогенной фазе и из полученной кривой рассчитывали начальную скорость, как приведено ниже.

Результаты и дискуссия

Форма кривых полимеризации. Типичная кривая полимеризации приведена на рис. 1, где соответствующая ей кривая скорости изображена пунктиром. Из хода кривой очевидно, что полимеризация является реакцией высшего порядка по отношению к мономеру, даже если порядок реакции, рассчитанный из начальных скоростей полимеризации, приблизительно 2 (см. далее). Кроме того, этот порядок с конверсией повышается — в приведенном случае изменяется с 1,95 до 4,6. По этим причинам принимали во внимание только начальные скорости, рассчитанные из экспериментальных точек для промежутка времени между 0 и 2 мин. как для реакции второго порядка, считая на мономер.

Молекулярный вес — конверсия. Зависимость молекулярного веса от конверсии является одним из главных критериев для решения вопро-

са, является ли реакция цепной или ступенчатой. Эту зависимость измеряли в 4 сериях опытов и отдельные точки получали при одинаковых условиях прекращением полимеризации через различные промежутки времени. Как видно из рис. 2, молекулярный вес до 40—60%-ной конверсии изменяется относительно мало, затем падает, несмотря на то, что

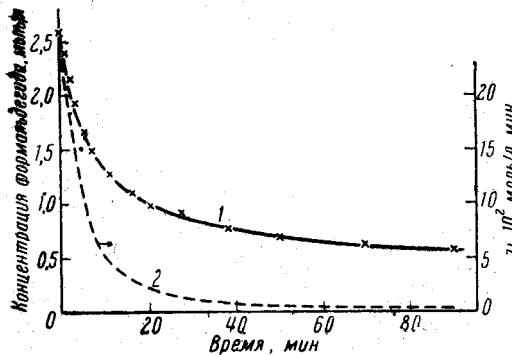


Рис. 1

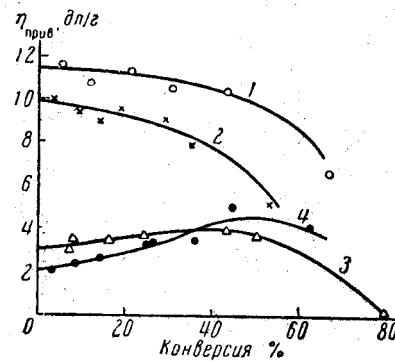


Рис. 2

Рис. 1. Типичная кривая полимеризации (1) и кривая скорости (2), полученная графически из кривой полимеризации

Концентрация формальдегида 2,6 моль/л, концентрация ТБАЛ $1,93 \cdot 10^{-4}$ моль/л, температура $-59,3^\circ$

Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{прив}}$ от конверсии при $-59,3^\circ$:

1 — концентрация формальдегида 4,5 моль/л, концентрация ДБА $7,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 2 — концентрация формальдегида 2,3 моль/л, концентрация ДБА $3,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 3 — концентрация формальдегида 2,75 моль/л, концентрация ДБА $1,93 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 — концентрация формальдегида 4,67 моль/л, концентрация ТБАЛ $6,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л

предыдущая часть кривой имела слабо выраженный восходящий или нисходящий характер. Для этого понижения молекулярного веса не нашли до сих пор удовлетворительного объяснения, но предполагают, что его нельзя объяснить только кинетическим изменением молекулярного веса в зависимости от конверсии, для которого математическую формулу вывел Тоболский [3].

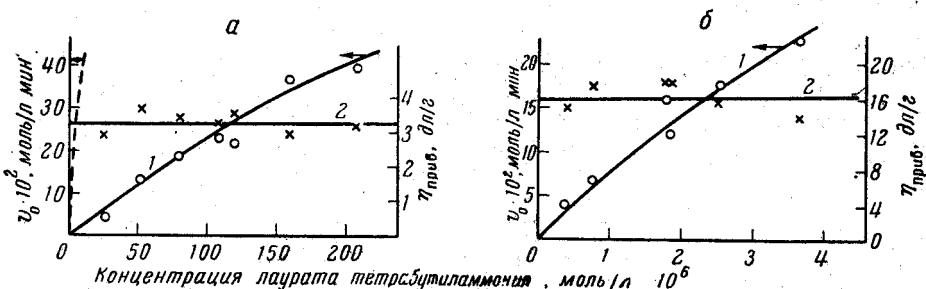


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации и $\eta_{\text{прив}}$ от концентрации ТБАЛ при $-59,3^\circ$: а — концентрация формальдегида 4,73 моль/л; б — концентрация формальдегида 4,55 моль/л:

1 — скорость полимеризации; 2 — $\eta_{\text{прив}}$.

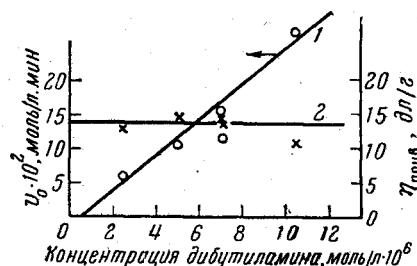
Влияние природы и концентрации катализатора. В патентной литературе приведено большое количество соединений, каталитически действующих на полимеризацию формальдегида. Их можно разделить на 2 группы: 1) основания типа ионных пар, т. е. такие, в результате ионизации которых образуются свободные ионы; 2) остальные основания, т. е. амины, фосфины, арсины и карбонилы металлов.

Для опытов выбрали типичные соединения из обеих групп; из первой — тетрабутиламмонийлаурат(ТБАЛ), из второй — дибутиламин (ДБА) и провели ориентировочные опыты с трибутиламином (ТБА).

Тетрабутиламмонийлаурат (приготовлен в НИИМХ). Зависимость скорости полимеризации и $\eta_{\text{прив}}$ от концентрации ТБАЛ измеряли в двух сериях опытов с мономером различной чистоты (рис. 3, а и б). Пунктирная кривая на рис. 3, а представляет собой зависимость, приведенную на рис. 3, б, в масштабе рис. 3, а. Зависимость скорости полимеризации от концентрации катализатора нелинейная, и изображением ее в логарифмических координатах получается прямая, угловой коэффициент которой соответствует порядку реакции 0,8, считая на ТБАЛ. В обеих сериях опытов молекулярный вес не зависит от концентраций катализатора. В этих двух сериях опытов абсолютные значения скоростей при одинаковой концентрации катализатора различны и они определяются природой и концентрацией присутствующих примесей, как это будет показано в следующем сообщении. Абсолютные значения молекулярного веса также определяются примесями, присутствующими в системе.

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации и $\eta_{\text{прив}}$ от концентрации ДБА при $-59,3^{\circ}$; концентрация формальдегида 4,20 моль/л:

1 — скорость полимеризации,
2 — $\eta_{\text{прив}}$



Было найдено, что ТБАЛ в запасном растворе со временем повышает свою катализитическую активность; поэтому в каждой серии опытов применяли свежеприготовленный запасный раствор. У остальных катализаторов этого явления не наблюдалось.

Таблица 1

Зависимость $\eta_{\text{прив}}$ от концентрации дибутиламина
(Концентрация формальдегида 2,2 моль/л, температура $-59,3^{\circ}$)

Концентрация ДБА, моль/л	$\eta_{\text{прив.}}$, дП/г	Концентрация ДБА, моль/л	$\eta_{\text{прив.}}$, дП/г
$4,3 \cdot 10^{-6}$	5,91	$1,070 \cdot 10^{-3}$	4,56
$6,41 \cdot 10^{-6}$	5,94	$1,89 \cdot 10^{-2}$	3,05
$6,58 \cdot 10^{-6}$	5,52	$4,3 \cdot 10^{-2}$	3,43

Дибутиламины. На рис. 4 изображена зависимость скорости полимеризации и $\eta_{\text{прив}}$ от концентрации ДБА. Из рисунка видно, что скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации ДБА, причем определенная часть катализатора расходуется на реакцию с сильно кислыми примесями. Молекулярный вес практически не зависит от концентрации ДБА. С целью проверки этой независимости были проведены опыты по полимеризации при более высокой концентрации ДБА, в которых не измеряли скорость полимеризации. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что при повышении концентрации ДБА на 4 порядка $\eta_{\text{прив}}$ падает приблизительно на 40%. Это падение могло быть вызвано также значительным перегревом смеси при высокой концентрации катализатора (приблизительно на 15°). Следовательно, молекулярный вес можно считать независимым от концентрации катализатора.

Далее из табл. 1 вытекает, что на инициирование расходуется только очень малая часть присутствующего катализатора. Например, в последнем опыте молярное отношение формальдегида к дибутиламину было равно ~ 50 , между тем как коэффициент полимеризации образовавшегося полимера был равен ~ 2000 , т. е. почти на 2 порядка выше, чем при 100%-ном использовании катализатора для инициирования.

Для определения катализитической эффективности отдельных катализаторов и влияния природы катализатора на молекулярный вес была проведена серия опытов с одним и тем же образцом мономера. В качестве относительной катализитической эффективности принимали отношение скорости реакции к концентрации катализатора. Из результатов, приведенных в табл. 2, вытекает, что отношение катализитической эффективности ТБАЛ: ТБА: ДБА равно $4,0 : 3,5 : 1,0$ и что молекулярный вес практически не зависит от применяемого катализатора.

Таблица 2
Зависимость скорости полимеризации и прив
от природы катализатора
(Концентрация формальдегида 2,3 моль/л,
температура — 59,3°)

Катали- затор	Концентра- ция, моль/л · 10 ⁴	v_0 , моль/л · мин	v_0 конц. катал.	прив., %
ТБАЛ	4,25	0,326	7,65	9,56
	4,4	0,330	7,5	8,05
ТБА	6,65	0,455	6,85	7,8
	6,70	0,418	6,25	7,56
ДБА	9,65	0,172	1,78	8,0
	10,0	0,188	1,88	7,86
	9,95	0,199	2,00	8,70

Мономер. Зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса от концентрации мономера определяли в присутствии дибутиламина и тетрабутиламмонийлаурата в качестве катализаторов.

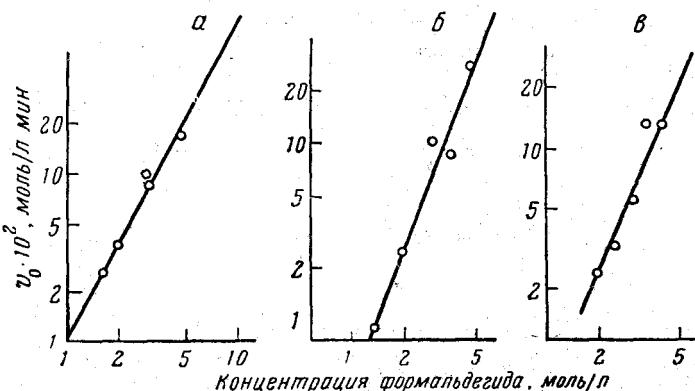


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации от концентрации формальдегида в логарифмических координатах при $-59,3^\circ$:

а — концентрация ДБА $7,20 \cdot 10^{-6}$ моль/л; б — концентрация ДБА $6,94 \cdot 10^{-6}$ моль/л; в — концентрация ТБАЛ $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, концентрация муравьиной кислоты $13,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

С ДБА было проведено две серии опытов. Изображением скорости полимеризации в зависимости от концентрации мономера в логарифмических координатах получили прямые, угловые коэффициенты которых

выражают порядок реакции полимеризации по мономеру. Были получены значения 1,7 (рис. 5, а) и 2,6 (рис. 5, б). Их различие значительно, и на него, вероятно, повлияло изменение загрязненности реакционной смеси вследствие изменения концентрации мономера. Можно только сказать, что порядок реакции, катализированной ДБА, будет лежать вблизи 2. Соответствующие зависимости $\eta_{\text{прив}}$ от концентрации мономера изображены на рис. 6, а и б, и они будут обсуждены позже.

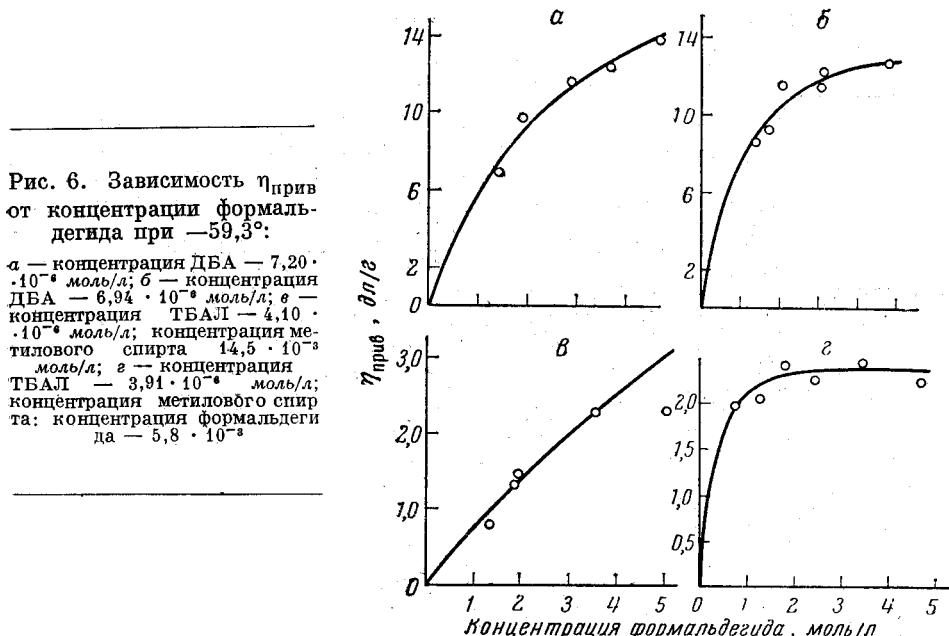


Рис. 6. Зависимость $\eta_{\text{прив}}$ от концентрации формальдегида при -59.3° :

а — концентрация ДБА — $7,20 \cdot 10^{-4}$ моль/л; б — концентрация ДБА — $6,94 \cdot 10^{-4}$ моль/л; в — концентрация ТБАЛ — $4,10 \cdot 10^{-6}$ моль/л; концентрация метилового спирта $14,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; г — концентрация ТБАЛ — $3,91 \cdot 10^{-6}$ моль/л; концентрация метилового спирта — концентрация формальдегида — $5,8 \cdot 10^{-3}$

С ТБАЛ провели одну серию опытов, в которых исключали влияние различных загрязнений полимеризационной смеси добавкой такого количества муравьиной кислоты, которое перекрывает влияние примесей на скорость полимеризации. Порядок реакции, катализированной ТБАЛ, по мономеру — 2,4 (рис. 5, в). В этой серии получали полимеры с очень низким молекулярным весом, который не определяли.

В двух последующих сериях в присутствии ТБАЛ, как катализатора, установили, что молекулярный вес определяется природой примеси, участвующей в реакции передачи цепи, и отношением ее концентрации к концентрации мономера. В качестве типичной примеси переносчика цепи был выбран метиловый спирт. В первой серии опытов (рис. 6, в) сохраняли постоянную концентрацию метилового спирта и найденная $\eta_{\text{прив}}$ почти пропорциональна концентрации мономера. В другой серии (рис. 6, г) добавляли метиловый спирт так, чтобы его концентрация изменялась пропорционально концентрации мономера, и подтвердили, что $\eta_{\text{прив}}$ практически не зависит от концентрации мономера.

При радикальной полимеризации принято определять относительную константу передачи цепи мономером (C_M) [4], как отрезок на оси y , в диаграмме зависимости $1/P_n$ от $1/[M]$, выраженной отношением

$$\frac{1}{P_n} = C_M + C_X \frac{[X]}{[M]}. \quad (1)$$

На рис. 7 изображена эта зависимость, но вместо P_n пользовались $\eta_{\text{прив}}$. Значения взяты из рис. 6, а и б. Экстраполяцией установленное значение C_M было бы меньше, чем $0,05 \text{ г/дл}$. Мы попробовали решить эту проблему еще другим образом.

Как было показано выше, числовой коэффициент полимеризации P_n пропорционален дроби $[Fd]/[HX]$ (где $[Fd]$ — концентрация формальдегида, $[HX]$ — концентрация примеси). Предполагая, что передачей цепи мономером можно пренебречь и что молекулярный вес падает в результате передачи цепи примесью HX кислого характера (вносимой, с одной стороны, мономером, а с другой — растворителем) из материального баланса примеси HX получаем отношение

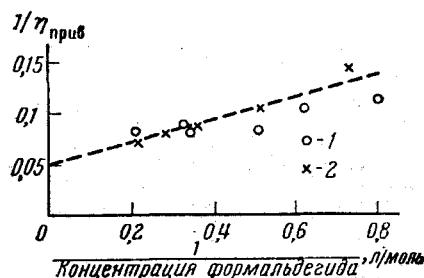


Рис. 7. Зависимость $1/\eta_{\text{прив}}$ от обратного значения концентрации формальдегида при $-59,3^{\circ}$.

1 — концентрация ДБА — $7,20 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
2 — концентрация ДБА — $6,94 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

ности от концентрации мономера в мол. % (G_1) получаются по уравнению (2) характерные кривые для различно выбранных значений $[HX]_1$ и $[HX]_2$ (рис. 8). Из этого рисунка видно, что при значительном загрязнении

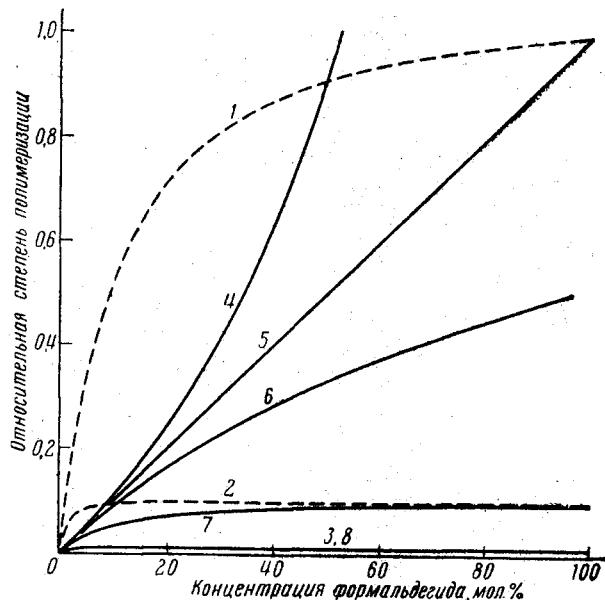


Рис. 8. Зависимость относительной числовой степени полимеризации от концентрации формальдегида при различном загрязнении мономера и растворителя

Относительная молярная концентрация примеси HX (первая цифра — в формальдегиде, вторая — в растворителе): 1 — 1; 0,1; 2 — 10; 0,1; 3 — 100; 0,1; 4 — 0,1; 1; 5 — 1; 1; 6 — 2; 1; 7 — 10; 1; 8 — 100; 1

ниии мономера молекулярный вес практически не зависит от концентрации мономера, что было доказано экспериментально (см. рис. 6, г).

Из результатов одной серии опытов (рис. 6, б) рассчитывали по формуле (2) относительное загрязнение мономера по отношению к растворителю, предполагая, что $\eta_{\text{прив}}$ пропорциональна P_n , и установили, что

$[HX]_1/[HX]_2$ — около 13. Это значит, что растворитель приблизительно на 1 порядок чище мономера, чего можно ожидать, учитывая относительную легкость очистки растворителя (по сравнению с мономером).

Можно предполагать, что на молекулярный вес влияют оба фактора — с одной стороны, передача цепи мономером, а с другой — повышение концентрации загрязнений в полимеризационной системе, вызванное повышением концентрации мономера. По измерениям, проведенным до сих пор, трудно решить, которое влияние преобладает.

Из полученных результатов следует, что на параметры полимеризации формальдегида сильно влияют примеси кислого характера, которые главным образом содержатся в мономере. Главными представителями этих примесей являются вода, метиловый спирт, муравьиная кислота и двуокись углерода, и их влияние на кинетику полимеризации формальдегида является предметом следующего сообщения.

Выводы

- При исследовании анионной полимеризации формальдегида в растворе в эфире установлено, что молекулярный вес не зависит от конверсии до $\sim 50\%$ -ного ее значения, что принято как доказательство цепного механизма полимеризации.
- Установлено, что молекулярный вес полимера не зависит ни от природы, ни от концентрации катализатора. Для определения этой зависимости применяли три катализатора (дибутиламин, трибутиламин и тетрабутиламмонийлаурат), отношение каталитической эффективности которых равно 1 : 3,5 : 4,0.
- В присутствии дибутиламина и тетрабутиламмонийлаурута в качестве катализаторов найденный порядок реакции относительно мономера равен около 2.
- Найдено, что молекулярный вес полимера прямо пропорционален концентрации мономера и обратно пропорционален концентрации примесей.

Институт макромолекулярной химии,
Брюно, ЧССР

Поступила в редакцию
30 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

3. Махачек, Й. Мейзлик, Й. Пач, Высокомолек. соед., 3, 1421, 1961.
- J. F. Walker, Formaldehyde, New York, 1953.
- H. Mark, A. V. Tobolsky, Physical Chemistry of High Polymeric Systems, New York, 1950, p. 416.
- C. H. Bamford et al., The kinetics of vinyl polymerisation by radical mechanisms, London, 1958, p. 232.

ANIONIC POLYMERIZATION OF FORMALDEHYDE. II

J. Mezlik, J. Menčíkova, Z. Macháček

Summary

A study of the polymerization of formaldehyde in diethyl ether solution has shown that the molecular weight of the resultant polymer is independent of the degree of conversion up to 50% conversion. This is regarded as proof of the chain mechanism of the reaction. Using three catalysts (dibutylamine, tributylamine, tetrabutylammonium laurate) of relative activities 4 : 3.5 : 4, the molecular weight of the polymer formed has been found to be independent of both the type and concentration of the catalyst. A reaction order of about two with respect to the monomer has been found for the reaction catalyzed by dibutylamine and tetrabutylammonium laurate. It has been found that the molecular weight of the polymer is directly proportional to the monomer concentration and inversely proportional to the concentration of impurities.