

## АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА. III

*Й. Менчикова. Й. Мейзлик, З. Махачек*

Из наших ранее опубликованных работ [1, 2], касающихся изучения кинетики анионной полимеризации формальдегида, вытекало, что на скорость реакции и молекулярный вес полимера сильно влияют следы примесей кислого характера, которые могут взаимодействовать или с растущим активным центром, или с катализатором полимеризации.

Целью настоящей работы было определение влияния на скорость полимеризации и молекулярный вес полимера веществ, являющихся типичными примесями формальдегида или растворителя, что дало возможность определить энергию активации общей скорости полимеризации и кажущуюся энергию активации молекулярного веса.

## Экспериментальная часть

Применяемый дилатометрический метод и очистка веществ (формальдегида, эфира и катализаторов) описаны в предыдущих сообщениях [1, 2]. Двуокись углерода получали испарением сухого льда в отсутствие воздуха. Окись углерода получали дегидратацией муравьиной кислоты при помощи серной кислоты и очищали пропусканием через 96%-ную серную кислоту и через колонку с твердым  $\text{CaO}$ .

Хлористый водород получали из соляной кислоты чистоты «для анализа» действием серной кислоты. Очищали его пропусканием через колонку с  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Кислород из баллона применяли без дальнейшей очистки.

Остальные вещества (метиловый спирт, муравьиная и уксусная кислоты) применяли без дальнейшей очистки, так как продажные продукты «для анализа» имеют достаточную чистоту.

Двуокись углерода, окись углерода и кислород дозировали в газообразной фазе при помощи шприца в раствор мономера в дилатометре. Остальные примеси (если не указан другой метод) дозировали в дилатометр в виде их раствора в эфире, после дозировки раствора катализатора.

## Результаты и дискуссия

**Влияние примесей.** В одн. Влияние воды на скорость полимеризации и молекулярный вес полимера описаны в нашем первом сообщении [1]. Так как экспериментальная техника была немного модифицирована, то мы проверили влияние воды еще раз; результаты представлены на рис. 1. Как и ожидалось, скорость полимеризации в присутствии дигидроамина в качестве катализатора практически не зависит от концентрации воды, между тем как молекулярный вес при добавлении воды падает.

**М е т и л о в ы й с п и р т.** Влияние метилового спирта на скорость полимеризации и молекулярный вес определяли в двух сериях опытов. В одной применяли в качестве катализатора дигидроамин (ДБА), во второй — тетрабутиламмонийлаурат (ТБАЛ). Из полученных значений вытекает, что добавка метилового спирта незначительно влияет на скорость реакции. При применении ДБА найдено очень незаметное повышение скорости (рис. 2, а), а при применении ТБАЛ — незаметное понижение ее (рис. 2, б). Молекулярный вес падает с повышением концентрации метилового спирта и не зависит от использованного катализатора (рис. 3), что уже было показано в предыдущем сообщении [2].

**Муравьиная кислота.** За влиянием муравьиной кислоты на скорость полимеризации и молекулярный вес полимера следили в одной серии опытов, используя ДБА в качестве катализатора. Из результатов измерений, изображенных на рис. 4, а и 5, а, вытекает, что муравьиная кислота сильно действует в реакции передачи цепи и одновременно она является эффективным замедлителем полимеризации. Скорость полимеризации и молекулярный вес приблизительно обратно пропорциональны концентрации муравьиной кислоты.

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации и  $[\eta]$  от концентрации воды при  $-59,3^{\circ}$

Концентрация формальдегида 4,46 моль/л, концентрация дигидроламина  $7,7 \cdot 10^{-6}$  моль/л, 1 — скорость полимеризации, 2 —  $[\eta]$

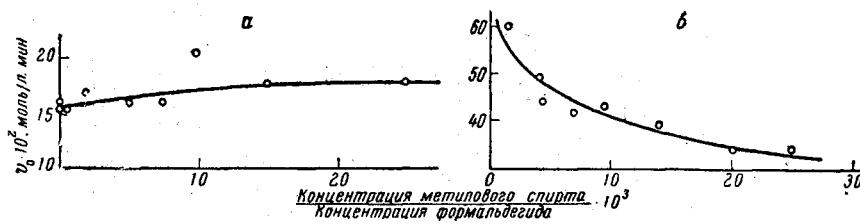
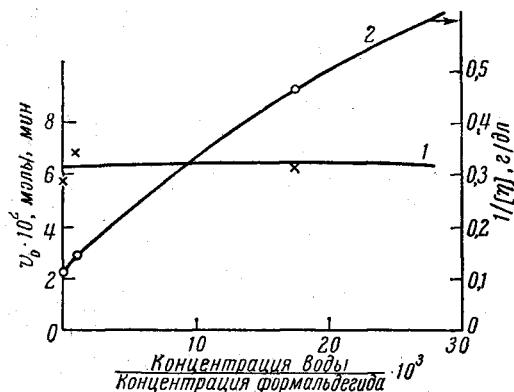


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации метилового спирта при  $-59,3^{\circ}$

а: концентрация формальдегида 4,70 моль/л, концентрация дигидроламина  $9,99 \cdot 10^{-6}$  моль/л; б: концентрация формальдегида 3,25 моль/л, концентрация тетрабутиламмонийлаураата  $1,55 \cdot 10^{-6}$  моль/л

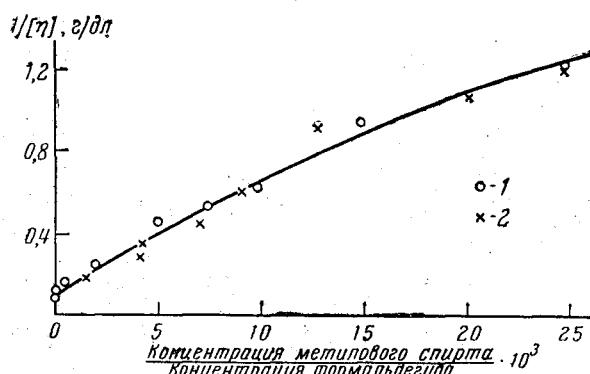


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  от концентрации метилового спирта при  $-59,3^{\circ}$

1 — концентрация формальдегида 4,70 моль/л, концентрация дигидроламина  $9,99 \cdot 10^{-6}$  моль/л; 2 — концентрация формальдегида 3,25 моль/л, концентрация тетрабутиламмонийлаураата  $1,55 \cdot 10^{-6}$  моль/л

**Д в у о к и с ь у г л е р о д а.** Влияние  $\text{CO}_2$  на скорость полимеризации и молекулярный вес определяли в одной серии опытов в присутствии ТБАЛ в качестве катализатора и ориентировано — в другой серии в присутствии ДБА. Результаты измерений, изображенные на рис. 4, б и 5, б, показывают, что скорость полимеризации и молекулярный вес

обратно пропорциональны концентрации  $\text{CO}_2$ , так же как и в случае муравьиной кислоты.

Так как полимеризационная смесь всегда содержит определенное количество воды (порядка  $7 \text{ моль/л}$ ), нельзя было однозначно решить, проявляется ли влияние  $\text{CO}_2$  или же угольной кислоты. Поэтому в полимери-

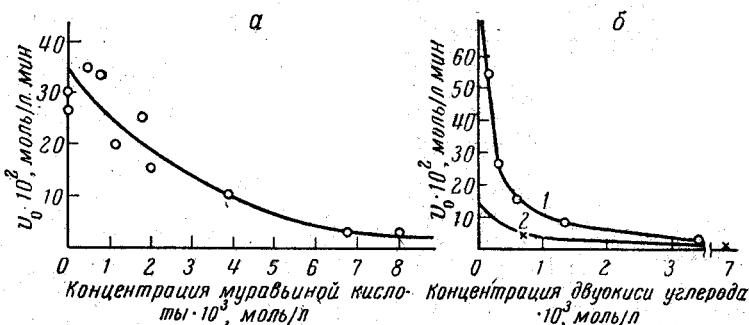


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации при  $-59,3^\circ$ : *a* — от концентрации муравьиной кислоты; *b* — от концентрации двуокиси углерода

*a*: концентрация формальдегида  $4,65 \text{ моль/л}$ , концентрация дибутиламина  $8,65 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ ; *b*: 1 — концентрация формальдегида  $3,60 \text{ моль/л}$ , концентрация тетрабутиламмонийлаурата  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ ; 2 — концентрация формальдегида  $4,50 \text{ моль/л}$ , концентрация дибутиламина  $5,44 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$

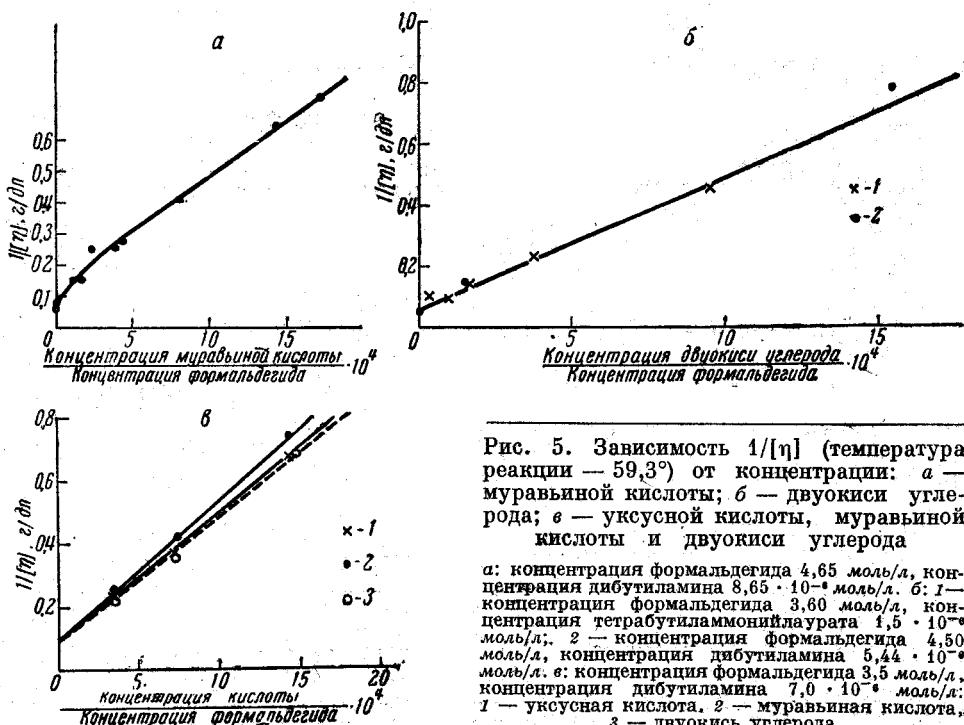


Рис. 5. Зависимость  $1/[\eta]$  (температура реакции  $-59,3^\circ$ ) от концентрации: *a* — муравьиной кислоты; *b* — двуокиси углерода; *c* — уксусной кислоты, муравьиной кислоты и двуокиси углерода

*a*: концентрация формальдегида  $4,65 \text{ моль/л}$ , концентрация дибутиламина  $8,65 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ . *b*: 1 — концентрация формальдегида  $3,60 \text{ моль/л}$ , концентрация тетрабутиламмонийлаурата  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ ; 2 — концентрация формальдегида  $4,50 \text{ моль/л}$ , концентрация дибутиламина  $5,44 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ . *c*: концентрация формальдегида  $4,65 \text{ моль/л}$ , концентрация дибутиламина  $7,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ ; 1 — уксусная кислота, 2 — муравьиная кислота, 3 — двуокись углерода

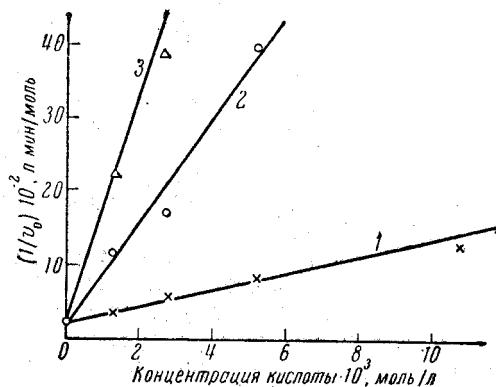
зационную систему, содержащую  $28 \text{ ммоль CO}_2/\text{л}$ , добавляли воду до эквивалентного количества, считая на  $\text{CO}_2$ . Установили, что при добавлении воды скорость реакции не понижается. Из этого следует, что замедление полимеризации вызвано не угольной кислотой, а молекулярной  $\text{CO}_2$ .

Сравнение уксусной и муравьиной кислот и  $\text{CO}_2$ . С целью определения относительной эффективности отдельных

кислот при реакции передачи цепи была проведена серия опытов с мономером одинаковой чистоты и при одинаковой концентрации катализатора. В качестве замедлителей применяли уксусную кислоту, муравьиную кислоту и  $\text{CO}_2$ . Все указанные вещества дозировали в мономерную фазу в дилатометре, так как было установлено, что замедляющее действие муравьиной кислоты значительно выше при добавке ее в мономер, чем при добавке в жидкость, находящуюся над мономером, и перемешивании ее с мономером только в моменте начала полимеризации. Результаты опытов, изображенные на рис. 5, 6 и 7, показывают, что действие упомянутых кислот различается очень незначительно в реакции передачи цепи, но эти различия значительны при их действии как замедлителей.

Рис. 6. Зависимость обратного значения скорости полимеризации от концентрации уксусной кислоты, муравьиной кислоты и двуокиси углерода (при  $-59,3^\circ$ )

Концентрация формальдегида 3,5 моль/л, концентрация ДБА  $7,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 1 — уксусная кислота; 2 — муравьиная кислота; 3 — двуокись углерода



**Хлористый водород.** В качестве примеси при полимеризации формальдегида следует учитывать также и хлористый водород, если в качестве растворителей используют хлорированные углеводороды. Результаты измерений влияния  $\text{HCl}$  на скорость полимеризации и молекулярный вес полимера в присутствии ДБА изображены на рис. 7. Из них

Рис. 7. Зависимость скорости полимеризации и  $1/[\eta]$  от концентрации хлористого водорода

Концентрация формальдегида 4,68 моль/л, концентрация дигидриламина  $9,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л, температура  $-59,3^\circ$ ; 1 — скорость полимеризации; 2 —  $[\eta]$



следует, что хлористый водород взаимодействует с катализатором приблизительно в эквивалентном отношении и продукт этой реакции (появившемуся, хлоргидрат дигидриламина) имеет, вероятно, очень низкую катализитическую эффективность. Эффективность в реакции передачи цепи также не высока, так как добавка хлористого водорода практически не влияет на молекулярный вес.

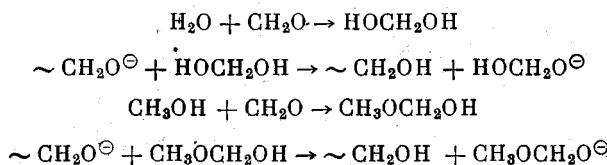
**Окись углерода и кислород.** Эти вещества при концентрации 50 моль/л практически не влияют ни на скорость полимеризации, ни на молекулярный вес полимера.

Из результатов, приведенных выше, вытекает, что вещества, прибавляемые в полимеризационную систему, можно разделить на 4 группы:

1) Вещества, которые не влияют ни на скорость полимеризации, ни на молекулярный вес полимера (кислород, окись углерода). Они не взаимодействуют ни с катализатором, ни с активным центром полимеризации.

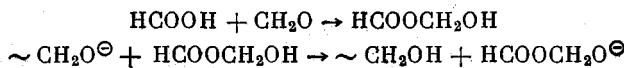
2) Вещества, понижающие молекулярный вес и существенным образом не влияющие на скорость полимеризации (вода, метиловый спирт). Их эффективность в реакции передачи цепи практически не зависит от природы использованного катализатора (см. рис. 3); следовательно, имеет место реакция растущего аниона с соответствующим переносчиком цепи.

Независимость скорости полимеризации от концентрации этих веществ можно объяснить тем, что вода или метиловый спирт очень быстро присоединяют формальдегид, образуя метиленгликоль или же полуацеталь [3], которые взаимодействуют с растущим активным центром.

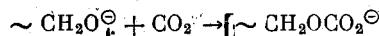


Анионы, возникшие в результате реакции передачи цепи, имеют приблизительно ту же основность, как и растущие анионы; поэтому реакции передачи не влияют на общую скорость полимеризации.

3) Вещества, понижающие молекулярный вес и скорость полимеризации (муравьиная и уксусная кислоты,  $\text{CO}_2$ ). Эффективность этих веществ в реакции передачи цепи практически также не зависит от природы катализатора, и реакцию передачи, например, для муравьиной кислоты можно представить таким образом:



При реакции передачи возникает анион менее основной, чем растущий анион, что приводит к снижению общей скорости полимеризации. Реакция передачи цепи  $\text{CO}_2$  будет, вероятно, протекать по такому механизму:



Возникший анион весьма вероятно не способен расти, так как одновременно не могло бы происходить снижение молекулярного веса под влиянием  $\text{CO}_2$ . Чтобы вызвать рост новой макромолекулы, должна наступить новая реакция иницирования.

4) Вещества, понижающие скорость полимеризации и не понижающие молекулярного веса (хлористый водород). В этом случае можно предполагать взаимодействие указанных веществ с катализатором, которое вызывает падение скорости реакции, но не влияет на молекулярный вес.

Так как до сих пор неизвестно отношение между среднечисленным молекулярным весом и  $[\eta]$  для полиформальдегида, то можно только взаимно сопоставлять эффективность отдельных веществ, прибавляемых в полимеризационную систему, при реакции передачи цепи. Если эффективность воды (или же метиленгликоля) в реакции передачи цепи положить равной единице, то из рис. 1, 3, 5, а, б и в получим такие относительные значения:

Вода . . . . .	1
Метиловый спирт . . . . .	3,1
Двуокись углерода . . . . .	21,5
Уксусная кислота . . . . .	21,9
Муравьиная кислота . . . . .	23,8

Можно сравнить отдельные вещества с точки зрения их эффективности как замедлителей. Например, если замедлительную эффективность уксус-

ной кислоты положить равной единице, то из рис. 5, в можно установить следующие значения:

Уксусная кислота . . . . .	1
Муравьиная кислота . . . . .	6,2
Двоокись углерода . . . . .	13,8

**Влияние температуры.** Энергию активации полимеризации формальдегида определяли в одной серии опытов в присутствии ТБАЛ в качестве катализатора при температурах от  $-58,5$  до  $-34,9^\circ$ . Энергию активации общей скорости полимеризации рассчитывали из углового коэффициента

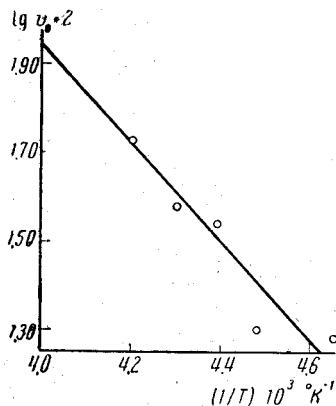


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость скорости полимеризации от температуры  
Концентрация формальдегида 1,88 моль/л, концентрация тетрабутиламмонийлау-  
рата  $2,4 \cdot 10^{-5}$  моль/л

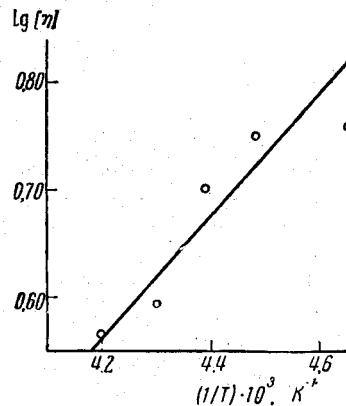


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость  $[\eta]$  от температуры  
Концентрация формальдегида 1,88 моль/л, концентрация тетрабутиламмонийлау-  
рата  $2,4 \cdot 10^{-5}$  моль/л

прямой, приведенной на рис. 8, и нашли, что она равна 4,1 ккал/моль. Кажущуюся энергию активации молекулярного веса рассчитывали из углового коэффициента прямой, приведенной на рис. 9, пренебрегая различием между  $[\eta]$  и молекулярным весом. Найденное значение равно  $-2,7$  ккал/моль.

Кинетический анализ полученных результатов будет приведен в следующем сообщении.

### Выводы

При изучении анионной полимеризации формальдегида в растворе в эфире исследовали влияние добавки отдельных примесей на скорость полимеризации и молекулярный вес полимера.

Найдено, что кислород и окись углерода не влияют на течение процесса полимеризации. Вода, метиловый спирт, двоокись углерода, уксусная и муравьиная кислоты понижают молекулярный вес полимера, и их эффективность относится как 1 : 3,1 : 21,5 : 21,9 : 23,8. Уксусная и муравьиная кислоты и двоокись углерода, кроме того, замедляют полимеризацию, и их эффективность как замедлителей равна 1 : 6,2 : 13,8. Хлористый водородdezактивизирует эквивалентное количество катализатора и тем понижает скорость полимеризации, причем не влияет на молекулярный вес полимера.

Для энергии активации общей скорости полимеризации найдено значение, равное 4,1 ккал/моль, а кажущаяся энергия активации молекулярного веса найдена равной  $-2,7$  ккал/моль.

## ЛИТЕРАТУРА

1. З. Махачек, Й. Мейзлик, И. Паш, Высокомолек. соед., 3, 1425, 1961.
2. Й. Мейзлик, И. Менчикова, З. Махачек. Высокомолек. соед., 4, 769, 1962.
3. J. F. Walker, Formaldehyde, New York, 1953.

## ANIONIC POLYMERIZATION OF FORMALDEHYDE. III

*J. Menčíkova, J. Mejzlik, Z. Macháček*

## Summary

The effect of adding separately naturally occurring impurities to the reaction mixture on the rate of anionic formaldehyde polymerization in diethyl ether solution and on the molecular weight of the polymer formed has been investigated. Oxygen and carbon monoxide exert no effect. Water, methanol, carbon dioxide, acetic acid and formic acid lower the molecular weight of the polymer, their relative efficiencies being 1 : 3.1 : 21.5 : 21.9 : 23.8. Acetic acid, formic acid and carbon dioxide were also found to retard the polymerization; their relative retarding efficiencies are 1 : 6.2 : 13.8. Hydrogen chloride deactivates one equivalent of catalyst and thereby decreases the polymerization rate without affecting the molecular weight of the polymer. The activation energy of the over-all polymerization reaction (4.1 kcal/mole) and the apparent activation energy of molecular weight growth (-2.7 kcal/mole) were also determined.