

УДК 541.64+661.727.1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

I. ПОРЯДОК РЕАКЦИИ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Н. Ф. Прошлякова, И. Ф. Саная, Н. С. Ениколопян

До недавнего времени наибольшее внимание уделялось исследованию кинетики полимеризации винильных соединений. Однако несомненный интерес представляет также полимеризация гетероцепных соединений. Изучение кинетики и механизма полимеризации гетероцепных соединений имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение. Кинетические работы в области гетероцепной полимеризации посвящены главным образом мономерам, полимеризующимся с раскрытием цикла (α -окиси, лактамы, лактоны и т. д.). Большой интерес представляет изучение кинетики и механизма полимеризации по $C=O$ -связи. Связь $C=O$, как правило, более полярна, чем связь $C=C$ в обычно изучаемых винильных соединениях, поэтому все закономерности ионной полимеризации в случае полимеризации по $C=O$ -связи должны проявляться наиболее четко.

Простейшим представителем класса соединений, полимеризующихся по ионному механизму с раскрытием $C=O$ -связи, является формальдегид, стабильные полимеры которого в последнее время приобрели важное практическое значение [1, 2].

Кинетические особенности полимеризации формальдегида изучены очень мало. Имеется несколько работ, посвященных выяснению отдельных, не связанных друг с другом вопросов (полимеризация в блоке [3], на твердых поверхностях [4, 5], в органических растворителях [6] и радиационная полимеризация [7]). Настоящая работа посвящена исследованию кинетики и механизма полимеризации формальдегида в концентрированных растворах в присутствии анионных катализаторов.

Методика эксперимента

Мономерный формальдегид (ФА) получали термическим разложением предварительно высущенного в вакууме (при 100°) α -полиоксиметилена, содержащего 99,2—99,9% ФА. Газообразный ФА очищали пропусканием его над алюмосиликатом при —15—18° и сжижали при —80°. Жидкий ФА дополнительно очищали в вакууме при частичной полимеризации и многократной перегонке его при —80°. После очистки содержание воды в ФА, определенное по методу Фишера [8], не превышало 0,01%; общая кислотность по данным титрования была менее 0,05 мол. %.

Вследствие отсутствия достаточно чувствительных методов анализа примесей в жидком ФА, приводятся приблизительные данные. Помимо химического анализа, качество ФА контролировали путем выяснения характера кинетических кривых полимеризации ФА при —30° в отсутствие катализатора. Использовали мономерный ФА, в котором спонтанная полимеризация проходила на 2—3% за час.

Применявшиеся растворители (спектрально чистый гептан и сцинтилляционный толуол) были осушены многократной перегонкой над натрием. Катализаторы использовали в виде их растворов в толуоле. Для исследования кинетики процесса была применена дилатометрическая методика. Схема дилатометра представлена на рис. 1.

Проводили предварительную тренировку дилатометров путем прогрева в вакууме.

Большая склонность к полимеризации жидкого ФА вызывала необходимость применения особых методических приемов при заполнении дилатометров и наблюде-

нии кинетики процесса. Заполнение дилатометров осуществлялось в вакууме путем последовательного намораживания на слой предварительно внесенного катализатора измеренных количеств толуола, ФА и гептана. Наблюдение кинетики процесса производили после размораживания содержимого дилатометра при -80° и перемешивания при помощи магнитной мешалки при -30° . Полимеризацию ФА осуществляли под слоем гептана (ФА в гептане не растворим) для того, чтобы иметь возможность наблюдать кинетику процесса по уровню гептана в капилляре дилатометра. Недостатком применяемой методики является потеря начального момента полимеризации (5—7 мин.), что соответствует 1—2% превращения, вследствие необходимости установления температурного режима в дилатометре. Точность дилатометрической методики для нашей системы была проверена путем сравнения величин глубины превращения, рассчитанных двумя путями: из кинетических данных и по весу полимера. Получены значения, совпадающие в пределах ошибки, равной 5%. Контракцию в дилатометре измеряли с точностью до 0,5% в пересчете на глубину превращения. Молекулярный вес полиформальдегида рассчитывали из значений вязкости растворов полимера концентрации 0,5 г/100 мл в диметилформамиде при 150° по формуле $[\eta] = 4,44 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,66}$ [9].

Результаты и их обсуждение

Изучалась кинетика полимеризации ФА в концентрированном растворе его в толуоле (23,3 моль/л) при -30° в присутствии трех катализаторов: стеарата кальция ($4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (рис. 2, а), тетрабутиламмонийлаурата

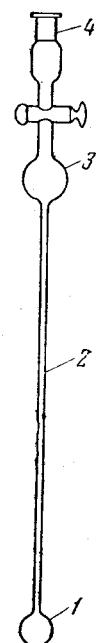


Рис. 1. Схема дилатометра:

1 — резервуар для реакционной смеси; 2 — капилляр; 3 — запасной резервуар;
4 — шлиф, присоединяющий дилатометр в вакуумной установке

($2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (рис. 2, б) и триэтиламина ($3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (рис. 2, в). На рис. 2, а, б и в кривые 1 и 2 представляют собой кинетические кривые полимеризации ФА в присутствии катализатора; кривые 1' и 2' — кинетические кривые самопроизвольной полимеризации, характеризующие партии мономера, на которых изучалась каталитическая полимеризация ФА; кривые 3 и 4 построены путем вычитания кривой самопроизвольной полимеризации ФА из соответствующей кинетической кривой полимеризации его в присутствии катализатора. Способность жидкого ФА полимеризоваться без катализатора указывает на наличие примесей, способных инициировать полимеризацию. Различная скорость спонтанной полимеризации ФА разных партий свидетельствует о том, что количество примесей в мономере изменяется от партии к партии. При исследовании каталитической полимеризации ФА было обнаружено, что кинетические кривые для мономера одной и той же партии строго воспроизводятся. Как видно из приведенных данных, при полимеризации в присутствии стеарата кальция и тетрабутиламмонийлаурата (рис. 2, а и б) наблюдается воспроизводимость кинетических кривых и для разных партий мономера, если кривые построены по вышеописанному методу (кривые 3 рис. 2, а и б).

В случае полимеризации, инициированной триэтиламином, этим методом не удалось получить воспроизводимых кинетических кривых (кривые 3, 4 рис. 2, в). Воспроизводимость кинетических кривых при полимеризации мономера разного состава, найденная в случае полимеризации ФА в присутствии стеарата кальция и тетрабутиламмонийлаурата, позволяет предположить, что в присутствии этих катализаторов происходят две параллельные независимые реакции: полимеризация, вызванная катализатором, и полимеризация, инициированная примесями.

С другой стороны, из невоспроизводимости кинетических кривых полимеризации ФА в присутствии триэтиламина следует, что в этом случае

от характера и количества примесей зависит ход процесса полимеризации. Это свидетельствует о различии в механизме инициирования в присутствии триэтиламина и таких катализаторов, как стеарат кальция и тетрабутиламмонийлаурат. Основное различие, по-видимому, заключается в том, что для случая стеарата кальция и тетрабутиламмонийлаурата при инициировании не требуется специального химического сокатализатора, в то время как для инициирования триэтиламином необходим химический сокатализатор, роль которого могут выполнять различные примеси ФА. Этот результат хорошо согласуется с общими представлениями о химизме действия указанных катализаторов как инициаторов полимеризации ФА. Приведенные выше экспериментальные данные позволяют также сравнить активность примененных катализаторов. Исходя из значений начальных скоростей полимеризации, можно сказать, что ак-

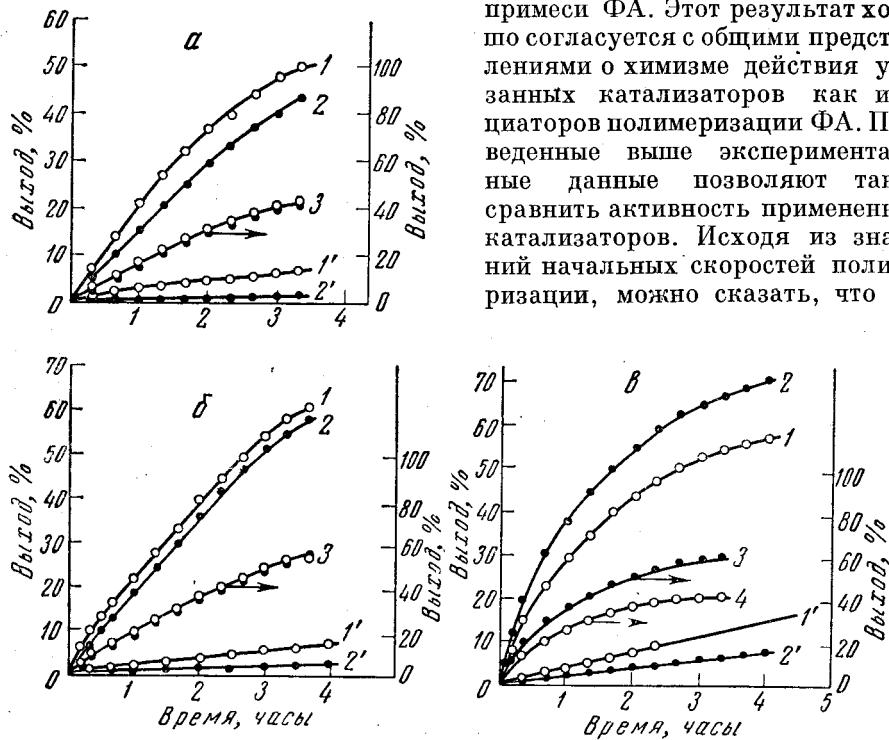


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации формальдегида при -30° а: 1, 2 — в присутствии стеарата кальция:

$1'$, $2'$ — без катализатора; 3 — построена по разности $1-1'$ и $2-2'$

б: 1, 2 — в присутствии тетрабутиламмонийлаурата:

$1'$, $2'$ — без катализатора; 3 — построена по разности $1-1'$ и $2-2'$

в: 1, 2 в присутствии триэтиламина:

$1'$, $2'$ — без катализатора; 3, 4 — построены по разности $1-1'$ и $2-2'$ — соответственно. Правая шкала для кривых 3 и 4;

тивность катализаторов падает в ряду: триэтиламин $>$ тетрабутиламмонийлаурат $>$ стеарат кальция.

Помимо всего вышепизложенного, используя кинетические кривые, можно установить общий порядок реакции полимеризации ФА. На рис. 3 приведена полулогарифмическая анаморфоза кинетических кривых полимеризации ФА в присутствии катализаторов.

Линейный закон для случая полимеризации ФА в присутствии стеарата кальция и тетрабутиламмонийлаурата указывает на общий первый порядок реакции полимеризации. В случае триэтиламина общий порядок больше единицы (константа по ходу реакции уменьшается). Однако примененный нами метод определения общего порядка реакции точен лишь при проведении ее в сильно разбавленном растворе.

В нашем случае раствор сильно концентрирован (80% ФА), т. е. условия близки к полимеризации в массе. При проведении полимеризации в массе в системе, где полимер нерастворим в мономере, концентрация мо-

номера всегда остается постоянной. В связи с этим скорость процесса изменяется пропорционально количеству мономера и независимо от действительного порядка реакции наблюдается закон, характерный для реакций первого порядка. Следовательно, определенный нами первый порядок реакции полимеризации может не соответствовать действительному. Форма кривой полулогарифмической анаморфозы кинетической кривой полимеризации ФА в присутствии триэтиламина (кривая 3 рис. 3) не может служить доказательством того, что мы работаем при разбавлении, достаточном для выявления истинного порядка реакции. Действительно, механизм полимеризации ФА в присутствии этого катализатора крайне сложен и вполне вероятно предположить возможность торможения полимеризации в ходе процесса, что приводит к такой форме кинетической кривой. Для определения истинного порядка воспользуемся следующим кинетическим приемом. Если реакцию истинного первого порядка рассчитать по закону второго порядка, то кинетическая кривая этой реакции должна отклоняться от бимолекулярного закона при определенной глубине превращения, различной в зависимости от разбавления системы. Это значение глубины превращения можно строго вычислить теоретически.

В общем виде скорость реакции определяется как:

$$-\frac{dN}{dt} = kf(c)v, \quad (1)$$

где N — число граммолей мономера, $f(c)$ — некая функция от концентрации мономера, катализатора и т. д., v — общий объем реакционной системы.

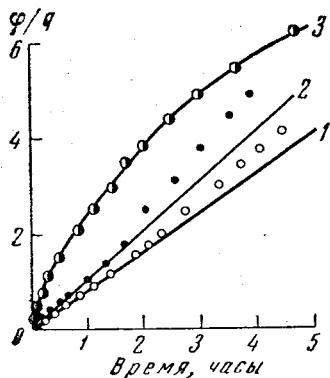


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые, рассчитанные по уравнению бимолекулярного закона, для полимеризации формальдегида при -30° в присутствии стеарата кальция (1), тетрабутиламмонийлаура (2), триэтиламина (3)

Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации формальдегида при -30° от концентрации стеарата кальция

c — концентрация катализатора

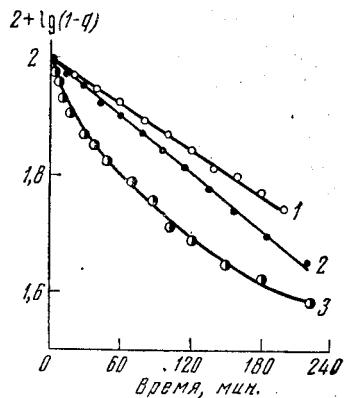


Рис. 3. Полулогарифмическая анаморфоза кинетических кривых полимеризации формальдегида при -30° в присутствии стеарата кальция (1), тетрабутиламмонийлаура (2), триэтиламина (3); q — выход полимера в %

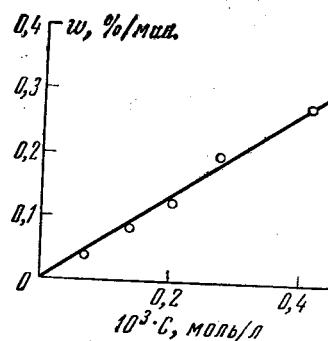


Рис. 5

С учетом изменения объема в ходе процесса в системе, содержащей мономер и растворитель, для бимолекулярного процесса получается следующий закон:

$$(1 - \beta) \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) - \beta \ln \alpha = k\tau, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{N}{N_0}; \quad \beta = \frac{N_0}{v_{\text{оп}} + v_{\text{ом}}} \cdot \frac{1}{d_m},$$

где $v_{\text{оп}}$ и $v_{\text{ом}}$ — исходные объемы растворителя и мономера соответственно, d_m — удельный вес мономера.

Для исследуемой в работе системы $\beta = 0,8$.

На рис. 4 приведены кинетические кривые полимеризации ФА, рассчитанные по уравнению (2). Как видно, в случае стеарата кальция и тетрабутиламмонийлауруата наблюдается отклонение кинетической кривой от закона второго порядка в сторону увеличения константы, указывающее на то, что порядок реакции действительно меньше второго, тогда как отклонение кривой для триэтиламина соответствует порядку больше второго. Более того, из рис. 4 видно, что начало отклонения экспериментальных кривых для стеарата кальция и тетрабутиламмонийлауруата от истинного бимолекулярного закона соответствует глубине превращения 30—35 %. Теоретические кривые истинного мономолекулярного процесса, рассчитанные по бимолекулярному закону для $\beta=0,8$, отклоняются при глубине превращения 33 %. Это уже является однозначным доказательством того, что реакция полимеризации ФА в присутствии стеарата кальция и тетрабутиламмонийлауруата имеет общий первый порядок. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации катализатора (стеарат кальция) представлена на рис. 5.

Как видно, скорость реакции имеет первый порядок по концентрации катализатора.

Исследование зависимости начальной скорости реакции от концентрации мономерного ФА показало, что реакция — первого порядка также и по мономеру [10].

Общий первый порядок реакции, первый порядок по катализатору и мономеру, может иметь место только в двух особых случаях: либо активные центры реакции (катализатор) не расходуются в процессе полимеризации («живые» центры), либо в системе имеется ингибитор, расход которого подчиняется особому кинетическому закону, приводящему к общему первому порядку.

Покажем, что при полимеризации ФА последний случай не может иметь места. Действительно, при гибели активного центра на ингибиторе скорость полимеризации опишется уравнением:

$$w = k_p [M] [C]_0 \left\{ 1 - \rho \left[1 - \left(\frac{[M]}{[M_0]} \right)^{1/\epsilon} \right] \right\}, \quad (3)$$

где k_p — константа роста цепи, $[M]$ и $[C]_0$ — концентрации мономера и исходного катализатора соответственно, $\rho = [X]_0/[C]_0$ — отношение начальных концентраций ингибитора и катализатора, $\epsilon = k_p/k_t$ — отношение констант роста и гибели цепи.

Как видно из уравнения (3), общий первый порядок может быть получен в двух случаях: $\epsilon \gg 1$ и $\epsilon \ll 1$. В первом случае средний молекулярный вес полимера должен падать по мере расходования мономера, что противоречит нашему опыту [11]. При $\epsilon \ll 1$ также можно получить первый порядок. Однако в этом случае либо реакция остановится в начальной стадии (при больших ρ), либо это значит, что гибели вовсе нет (малые ρ).

Таким образом, совокупность экспериментальных данных однозначно показывает, что при полимеризации ФА активные центры реакции не погибают.

Выходы

1. Показано, что при полимеризации формальдегида такие катализаторы, как стеарат кальция и тетрабутиламмонийлаурат, не требуют наличия специального химического сокатализатора, тогда как для триэтиламина наличие такого сокатализатора обязательно.

2. Активность катализаторов падает в ряду: триэтиламин, тетрабутиламмонийлаурат, стеарат кальция.

3. Общий порядок реакции равен единице при полимеризации, вызванной стеаратом кальция и тетрабутиламмонийлауратом. При полимеризации, вызванной триэтиламином, общий порядок реакции выше второго.

4. Показано, что в присутствии стеарата кальция в случае полимеризации формальдегида активные центры реакции по ходу процесса не погибают.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Е николоп ян, М. С. В ардан ян, ЖВХО им. М енделеева, 7, 194, 1962.
2. W. K eg n, H. C her d g o n, et al., Angew. Chem., 73, 5177, 1961.
3. Г. Ш тауди н г ер, Высокомолекулярные органические соединения, Л., 1935, стр. 416.
4. J. E. Carruthers, R. G. W. Norrish, Trans. Faraday Soc., 32, 195, 1936.
5. J. C. Bevington, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A205, 516, 1954.
6. З. М ихачек, Й. М ейзли к, Й. П ац, Высокомолек. соед., 3, 1421, 1961.
7. C. Chac hat y, M. Magat, Z. Т ег. Min assia n, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 427.
8. Д ж. М итчел, Д. С мит, Акваметрия, Изд. ин. лит., 1952, стр. 148.
9. И. М. Бельговский, Н. С. Е николоп ян, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.
10. В. И. И ржа к, Л. М. Р оманов, Н. С. Е николоп ян, Высокомолек. соед., 5, 1632, 1963.
11. Н. Ф. П рошлякова, И. Ф. Саная, Н. С. Е николоп ян, Высокомолек. соед., 5, № 12, 1963.

POLYMERIZATION OF FORMALDENYDE. I. THE ORDER OF THE REACTION IN ANIONIC POLYMERIZATION

N. F. Proshlyakova, I. F. Sanaya, N. S. Enikolopyan

Summary

The polymerization kinetics of a concentrated toluene solution of formaldehyde (23.3 mole/l) in the presence of calcium stearate, tetrabutylammonium laurate and triethylamine at -30° have been investigated. Calcium stearate and tetrabutylammonium laurate have been shown not to require a cocatalyst, but the latter is necessary for the action of triethylamine. The activity of the catalysts falls in the order: triethylamine, tetrabutylammonium laurate and calcium stearate. In the process initiated by calcium stearate and tetrabutylammonium laurate the overall reaction order equals unity.