ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том V 1963 № 11

УДК 541.64+661.727.1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

III. ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА В РАСТВОРАХ

Л. П. Бобкова, В. С. Корсаков, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопян

В предыдущем сообщении [1] было показано, что полимеризация формальдегида (ФА) в концентрированных растворах идет без обрыва кинетической цепи, тогда как материальная цепь имеет конечную длину. Это может быть в том случае, если в системе есть примесь, которая участвует в реакции передачи цепи.

Настоящая работа имела своей целью исследование влияния различного рода добавок, которые могут присутствовать в виде примесей в мономере и растворителе, на полимеризацию ФА. В качестве добавок были выбраны углекислый газ, окись углерода и муравьиная кислота.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Формальдегид получали разложением при 180—190° α-полиоксиметилена, предварительно освобожденного от адсорбированной воды нагреванием в вакууме на кипящей водяной бане. Перед полимеризацией газ проходил через колонку, наполненную алюмосиликатом, охлаждаемую до —15 ——19°. ФА, обработанный таким образом, содержал 0,005 — 0,01% воды и $1 \cdot 10^{-4}$ моля кислоты на моль ФА, считая на HCOOH.

Добавки. Углекислый газ получали разложением бикарбоната натрия; окись углерода — разложением щавелевой кислоты; выделяющийся одновременно углекислый газ поглощали 30%-ной щелочью. Перед употреблением оба окисла углерода сушили пропусканием через раствор фосфорного ангидрида в фосфорной кислоте. Муравьиная кислота — продажный препарат квалификации ч. д. а.

Смеси определенной концентрации из аргона и добавок готовили смешением определенных объемов газа, в случае CO_2 и CO, или разбавлением аргона, насыщенного парами добавок при 20°, в случае HCOOH. Точность этого метода была нами проверена. Муравьиную кислоту поглощали избытком щелочи и последнюю оттитровывали. Количества муравьиной кислоты, вычисленные по упругости паров и по титрованию, совпадают.

Растворитель — толуол, обычным способом очищенный и перегнанный на ректификационной колонке, дополнительно сушили натриевой проволокой и перед каждым опытом перегоняли над натрием.

Инициатор — стеарат кальция, продажный препарат, перед приготовлением раствора в толуоле высушивали в вакууме при нагревании на кипящий водяной бане. Раствор инициатора (0,1 *г* в 100 *мл* толуола) готовили в сосуде Шленка без доступа воздуха.

Методика проведения опытов

Опыты по полимеризации ФА проводили на установке, изображенной на рис. 1.

В трехтубусную колбу *1* помещали навеску α-полиоксиметилена (30 *г*); к одному из тубусов был подведен аргон, другой закрыт. Система сообщается с атмосферой через хлоркальциевую трубку. В собранном виде установку откачивали и промывали сухим аргоном в течение 30 мин. В полимеризационные сосуды *3* вводили свежеперегнанный толуол (50 *мл*) и раствор инициатора ($3 \cdot 10^{-6}$ моля). После этого выход из системы *2* перекрывали, открывали тубус колбы *4*, которую начинали нагревать на масляной бане. Выделяющийся в это время ФА отбрасывали. По достижении в бане температуры 180—190° колонку с адсорбентом *5* охлаждали до —15 ——19°, закры-

вали тубус колбы *4*, открывали выход из системы *2* и включали магнитные мешалки 6. Этот момент считали началом опыта. ФА с контролируемым количеством газа-носителя — аргона из колбы *1* попадает в колонку с алюмосиликатом и далее по трубкам, обогреваемым электрическим током до 100° во избежание полимеризации на стенках, поступает в полимеризационные сосуды. Исследуемые добавки подавали равномерно из мерной бюретки *7* через градуированные капилляры *8* в течение всего времени полимеризации. В дальнейшем это количество добавки для краткости называем концентрацией добавки. По истечении часа подачу ФА в систему прекращали и реакцию считали законченной. Полимер отфильтровывали, промывали метанолом и эфиром и затем сушили в вакууме при комнатной температуре. Влияние добавки характеризовалось выходом и логарифмическим числом вязкости полученного полимера.

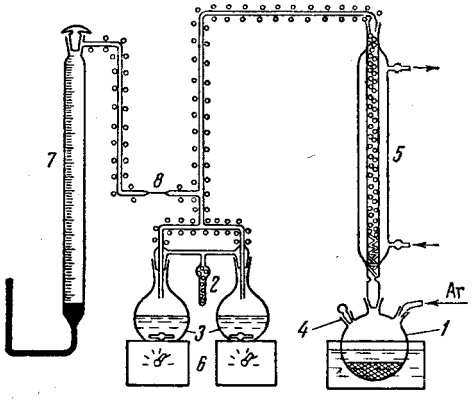

Рис. 1. Схема установки для полимеризации формальдегида.
Пояснения см. в тексте

Вязкость определяли в вискозиметре с висящим уровнем при 150° и концентрации полимера в диметилформамиде 0,3%. Как показано Бельговским [2], $\eta_{лог}$ для полиформальдегида (ПФА) при указанной концентрации очень близка к $[\eta]$, и последняя связана с молекулярным весом формулой $[\eta] = 4{,}4 \cdot 10^{-4} M^{0{,}66}$.

Результаты

В л и я н и е CO_2. Добавка углекислого газа влияет как на молекулярный вес, так и на выход полиформальдегида, снижая последний (см. рис. 2, *а*). Существенно, что и выход и молекулярный вес полимера изменяются обратно пропорционально корню квадратному из концентрации CO_2 (рис. 3 и 4, *а*).

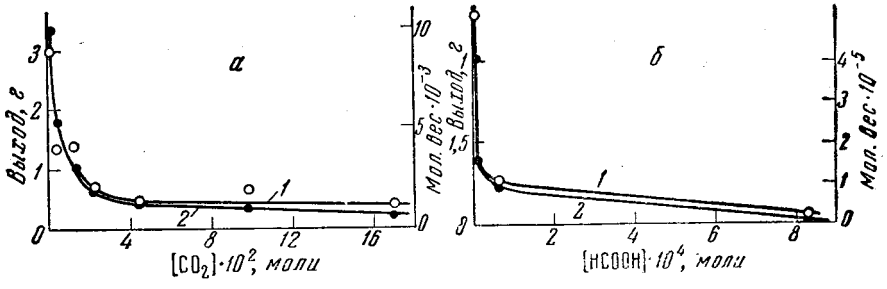

Рис. 2. Зависимость выхода и молекулярного веса полиформальдегида от концентрации: *а* — CO_2; *б* — HCOOH.
1 — выход, *2* — молекулярный вес

В л и я н и е CO. Присутствие в системе окиси углерода не оказывает влияния на полимеризацию ФА. Выход и молекулярный вес полимера не зависят от присутствия CO.

В л и я н и е HCOOH. Характер действия муравьиной кислоты подобен действию CO_2. Результаты приведены на рис. 2, *б*, 4, *б* и 5.

Здесь также выход и молекулярный вес полимера обратно пропорциональны концентрации добавки в степени, близкой к $^1/_2$ (0,46).

Обсуждение результатов

В предыдущем сообщении [1] было показано, что скорость полимеризации ФА является линейной функцией и концентрации мономера и концентрации инициатора $w = k\,[M]\,[I_0]$.

Для того чтобы исследовать влияние различных добавок на полимеризацию, необходимо было создать такие условия проведения процесса, при которых последний имел бы место в кинетической области и концентрация мономера была бы постоянной. Эти условия выполняются при таком оформлении опытов, когда мономер в газообразном состоянии находится в избытке над растворителем и скорость его растворения больше скорости расходования, что достигается разумным выбором концентрации инициатора, скорости перемешивания и т. д. В этом случае скорость процесса полимеризации должна быть постоянной и выход полимера должен линейно зависеть от времени.

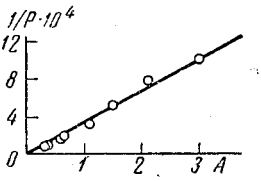

Рис. 3. Зависимость $1/\bar{P}$ от корня квадратного из концентрации $[CO_2]^{1/2}$. 10^1, *моль*$^{1/2}$ (*A*)

С одной стороны, наши данные о влиянии активных добавок, в частности CO_2 (изменение выхода полимера с изменением концентрации добавки), свидетельствуют о том, что процесс протекает в кинетической области. С другой стороны, линейная зависимость выхода полимера от времени (в отсутствие добавок) указывает на то, что выполняется условие постоянства концентрации мономера (рис. 6).

Поскольку добавки подаются с мономером равномерно и их абсолютные количества очень малы, можно считать, что концентрация добавок в растворе пропорциональна их содержанию в газовой фазе и, следовательно, их абсолютному количеству, так как время проведения опыта во всех случаях одинаково и равно 1 часу. Переходим к рассмотрению действия различных добавок.

В л и я н и е CO_2. Влияние углекислоты на процесс полимеризации, протекающий по анионному механизму, может быть двоякого рода. В аб-

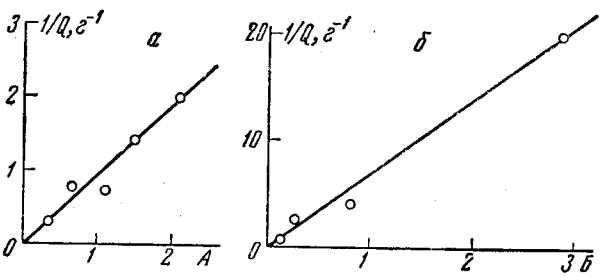

Рис. 4. Зависимость $1/Q$ от корня квадратного из концентрации: *а* — $[CO_2]^{1/2} \cdot 10^1$ *моль*$^{1/2}$ (*A*); *б* — $[HCOOH]^{1/2} \cdot 10^2$ *моль*$^{1/2}$ (*Б*); (*Q* — выход)

солютно сухой системе CO_2 может взаимодействовать с растущей полимерной цепью, обрывая ее и давая на конце —C<— O-группу. В этом случае очевидно, что $\bar{P}$ должен быть обратно пропорционален концентрации CO_2. Если же в системе присутствует вода, возникает еще одна возможность — образование угольной кислоты и обрыв цепей на протоне. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в нашем случае первый механизм не имеет места (рис. 3), так как $\bar{p}$ обратно пропорционален корню квадратному из концентрации CO_2. Так как вода содержится и в растворителе ($1 \cdot 10^{-5}$—10^{-6} моля) и в мономере (0,01—0,005%), имеются условия для реализации второго механизма. Тогда

$$w_{\text{обрыва}} = k_0 [\varkappa] [H^+] + k_{\text{п}} [H_2O] [\varkappa] \text{ и } \bar{P} = \frac{k_{\text{р}} [M]}{k_{\text{п}} [H_2O] + k_0 [H^+]}.$$

Полагая $k_0[H^+] \gg k_п\,[H_2O]$, имеем $\overline{P} = (k_р\,[M]/k_0\,[H^+])$. Учет $k_п[H_2O]$ приводит к усложнению выражения, но не изменяет существа дела. На рис. 3 видно, что прямая проходит через начало координат, следовательно, членом $k_п\,[H_2O]$ мы действительно можем пренебречь. Поскольку угольная кислота диссоциирует не полностью (растворитель толуол), концентрацию водородных ионов можно найти из равновесия (расход ионов H^+ на обрыв восполняется за счет диссоциации)

$$H_2CO_3 \overset{K}{\rightleftarrows} H^+ + HCO_3^- \text{ и } [H^+] = K^{1/2}(H_2CO_3)^{1/2} = K^{1/2}K_1^{1/2}[CO_2]^{1/2}[H_2O]^{1/2},$$

где K — константа равновесия, K_1 — константа равновесия образования

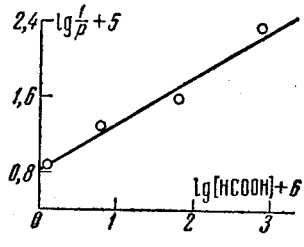

Рис. 5. Зависимость lg $1/\overline{P}$ от lg [HCOOH]

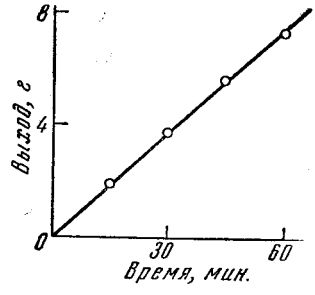

Рис. 6. Зависимость выхода полиформальдегида от времени в отсутствие добавок

угольной кислоты. Подставляя полученное значение $[H^+]$ в выражение для $\overline{P}$, имеем

$$\overline{P} = \frac{k_р\,[M]}{k_0 K^{1/2} K_1^{1/2} [CO_2]^{1/2} [H_2O]^{1/2}},$$

т. е. средний коэффициент полимеризации обратно пропорционален корню квадратному из концентрации CO_2. Для выявления зависимости выхода ПФА от концентрации CO_2 найдем $[\varkappa]$ — концентрацию растущих полимерных цепей. В стационарном состоянии

$$\frac{d[\varkappa]}{dt} = k_и\,[A]\,[B] - k_0\,[\varkappa]\,[H^+] = 0,$$

где $k_и$ — константа скорости реакции инициирования, [A] и [B] — концентрации катализатора и сокатализатора (сокатализатором, возможно, служит мономер). Подставляя в последнее выражение значение $[H^+]$, имеем

$$[\varkappa] = \frac{k_и\,[A]\,[B]}{k_0 K^{1/2} K_1^{1/2} [CO_2]^{1/2} [H_2O]^{1/2}}.$$

Так как $Q = k_р\,[\varkappa]\,[M]t$, а $[\varkappa] \sim [CO_2]^{1/2}$, то выход полимера должен быть обратно пропорционален корню квадратному из концентрации углекислоты, что имеет место в действительности (рис. 4).

В л и я н и е HCOOH. Рассмотрение влияния муравьиной кислоты не отличается от разобранного выше для CO_2. Мы также получаем

$$\overline{P} = \frac{k_р\,[M]}{K_2^{1/2} k_0\,[HCOOH]^{1/2}} \text{ (рис. 5) и } Q \sim \frac{1}{\sqrt{[HCOOH]}} \text{ (рис. 4, } б).$$

Таким образом, можно сделать вывод о том, что характер действия кислых добавок на процесс полимеризации ФА при комнатной температуре в системах, где имеется вода и возможна диссоциация с образованием протона, является общим — происходит обрыв растущей полимерной цепи на протоне. Из наших данных также следует, что анионы HCO^-_3 и $HCOO^-$ не способны инициировать процесс полимеризации ФА. Представляется

интересным изучить влияние высших кислот — уксусной, пропионовой и т. д. с точки зрения способности соответствующих анионов вести полимеризацию ФА, ибо здесь могут открыться широкие возможности для регулирования молекулярных весов полимера и его стабилизации.

Влиянию различных добавок на процесс полимеризации ФА посвящена работа Мейзлика [3]. В ней установлены закономерности для действия воды, углекислоты, муравьиной кислоты и т. п., которые не всегда совпадают с найденными в настоящей работе. Однако мы не дискутируем этот процесс, так как условия проведения полимеризации в работе [3] (растворитель эфир, температура — 60°) существенно отличаются от наших, и, возможно, различие в результатах объясняется различием в системах.

Выводы

1. Углекислота и муравьиная кислота обрывают растущие полимерные цепи. Средний коэффициент полимеризации обратно пропорционален корню квадратному из концентрации добавки. Анионы указанных кислот не инициируют процесс полимеризации формальдегида.

2. Окись углерода не оказывает влияния на полимеризацию формальдегида.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 IV 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Прошлякова, И. Ф. Саная, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1632, 1963.
2. И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.
3. J. Mejzlik, Анионная полимеризация формальдегида, Диссертация, Брно, 1960 г.

POLYMERIZATION OF FORMALDEHYDE. III. EFFECT OF ADDITIVES ON THE POLYMERIZATION OF FORMALDEHYDE IN SOLUTIONS

L. P. Bobkova, V. S. Korsakov, L. M. Romanov, N. S. Enikolopyan

Summary

The effect of carbon dioxide, formic acid and carbon monoxide additives on the polymerization of formaldehyde initiated by calcium stearate at room temperature in toluene solution has been investigated, at constant initiator, monomer and additive concentrations. Carbon dioxide and formic acid terminate the polymer chains, the mean polymerization coefficient being inversely proportional to the square root of the additive concentration. Carbon monoxide has no effect on the polymerization reaction.