

УДК 66.095.264+678.5

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ ДИЭТИЛАМИНОЭТАНОЛА
КАК КАТАЛИЗАТОРА ***

***A. A. Шагинян, B. A. Минин, H. Ф. Кедрина,
H. С. Ениколопян***

В последнее время появился ряд работ, посвященных исследованию кинетики полимеризации формальдегида [1—6, 8]. Однако общие кинетические закономерности процесса полимеризации изучены недостаточно. В первую очередь это касается кинетики полимеризации формальдегида (ФА) в присутствии аминных катализаторов. Процесс полимеризации в этом случае осложнен участием примесей, всегда имеющихся в мономерном ФА, в актах инициирования, передачи и обрыва цепи [3, 5].

Из литературных данных следует, что общий порядок реакции полимеризации ФА в присутствии таких катализаторов, как дибутиламин [3] и триэтиламин [4] выше второго.

В случае катализа дибутиламином порядок реакции по катализатору равен первому, по мономеру — больше второго. Как видно, по этим данным трудно создать исчерпывающее представление о механизме процесса.

Целью настоящей работы было изучение некоторых особенностей кинетики полимеризации ФА в концентрированном растворе его в толуоле в присутствии диэтиламиноэтанола (ДЭАЭ) как катализатора. Помимо общих кинетических закономерностей, в работе исследовалось изменение молекулярного веса полиформальдегида (ПФА) по ходу процесса, что является одной из наиболее характерных особенностей процесса полимеризации ФА [6]. Для исследования кинетики процесса был применен дилатометрический метод, подробное описание которого приведено в [5].

Молекулярный вес ПФА рассчитан из значений вязкости растворов полимеров в диметилформамиде концентрации 0,3 г / 100 мл при 150° на основании зависимости [7]:

$$[\eta] = 4,4 \cdot 10^{-4} M_w^{0,68}.$$

Результаты и их обсуждение

Исследовалась кинетика полимеризации ФА в толуоле при концентрации 23,3 моль/л и при —30° в присутствии ДЭАЭ, концентрация которого изменялась в интервале 0,5 — 3 · 10⁻⁴ моль/л. Общий вид кинетических кривых показан на рис. 1. Для определения общего порядка реакции полученная кинетическая кривая была пересчитана по следующим законам.

* 6-е сообщение из серии «Полимеризация формальдегида».

1) Закон мономолекулярного процесса

$$|\ln(1-q)| = kt, \quad (1)$$

где q — выход полимера, t — время полимеризации, мин.

2) Закон бимолекулярного процесса

$$(1-\beta) \left(\frac{1}{1-q} - 1 \right) - \beta \ln(1-q) = kt, \quad (2)$$

где $\beta = N_0 / (v_{0p} + v_{0m}) \cdot (1/\rho_m)$, v_{0p} и v_{0m} — начальные объемы раствори-

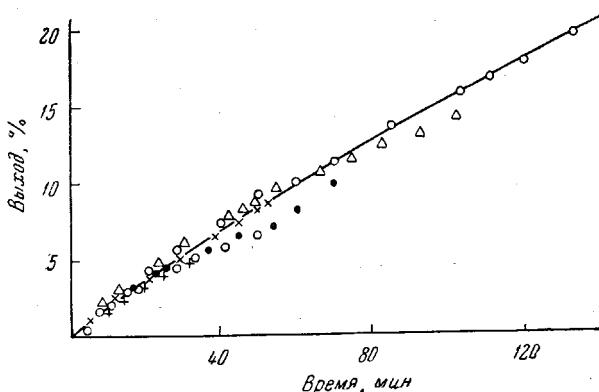


Рис. 1. Общий вид кинетической кривой полимеризации ФА в присутствии ДЭАЭ

теля и мономера соответственно, ρ_m — плотность мономера. Для исследуемой нами системы $\beta = 0,8$.

3) Закон тримолекулярного процесса

$$(1-\beta) \left(1 - \frac{1}{1-q} \right) \left[2\beta + \frac{(1+\beta) \left(1 + \frac{1}{1-q} \right)}{2} \right] - \beta^2 \ln(1-q) = kt. \quad (3)$$

Соответствующие кривые приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, кинетическая кривая не спрямляется при пересчете по указанным выше законам. Следовательно, общий порядок реакции полимеризации ФА в присутствии ДЭАЭ выше третьего. Таким образом, как и в случае катализаторов триэтиламина и дибутиламина, полимеризация ФА в присутствии ДЭАЭ является крайне сложным процессом. Для определения порядка реакции по концентрации катализатора изучена зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации катализатора (рис. 3). Значения начальной скорости рассчитаны по наклону соответствующих кинетических кривых в начале процесса. Как видно из рис. 3, между начальной скоростью полимеризации и концентрацией катализатора существует линейная зависимость. Отсюда следует, что порядок реакции полимеризации по концентрации катализатора равен единице. Характерно, что кривая не идет в начале координат. Аналогичное явление наблюдалось при полимеризации ФА с катализатором дибутиламином [3], и, по-видимому, связано с частичной дезактивацией катализатора примесями к ФА.

С целью изучения специфичной для процесса полимеризации ФА зависимости молекулярного веса от глубины превращения была получена система кинетических кривых при концентрации катализатора $1,1 \cdot 10^{-4}$ и $2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (см. рис. 1). Полимеризацию прерывали при различных величинах конверсий. На рис. 4 показана зависимость молекулярного веса ПФА от выхода полимера: кривая I соответствует концентрации катали-

затора $2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, кривая 2 — $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Как видно из рис. 4, в начале процесса наблюдается быстрый рост молекулярного веса ПФА. По достижении глубины превращения порядка 10% происходит резкое падение молекулярного веса; при выходах ~ 15% молекулярный вес достигает минимального значения и в дальнейшем остается постоянным в изученном интервале выходов.

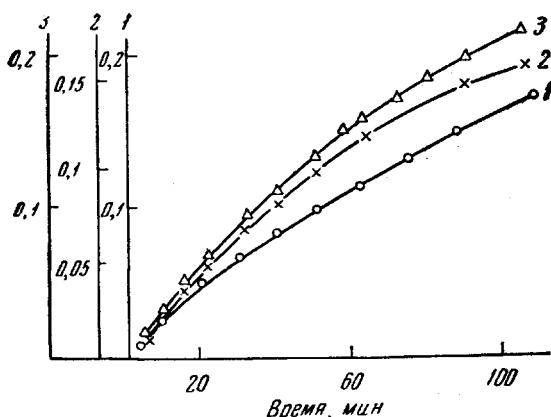


Рис. 2

Рис. 2. Типичная кинетическая кривая, рассчитанная по законам: 1 — первого, 2 — второго, 3 — третьего порядка

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации катализатора
По оси ординат w , %/мин.

Ширина и положение максимума кривой практически не меняются с изменением концентрации катализатора.

Максимальное значение молекулярного веса различно. Однако сделать вывод о зависимости максимального значения молекулярного веса полимера от концентрации катализатора не представляется возможным, так как точность эксперимента (относительная ошибка 10%) не позволяет установить максимальное значение молекулярного веса с полной достоверностью.

Данные об изменении молекулярного веса в зависимости от начальной концентрации катализатора при значениях выхода порядка 20% приведены на рис. 5.

Как видно, молекулярный вес не зависит от концентрации катализатора. Своебразная форма зависимостей «молекулярный вес — выход» и «молекулярный вес — концентрация катализатора» указывает на специфическое протекание процессов передачи и гибели полимерных цепей, а возможно, и инициирования. Повидимому, эти особенности обусловлены участием примесей к мономер-

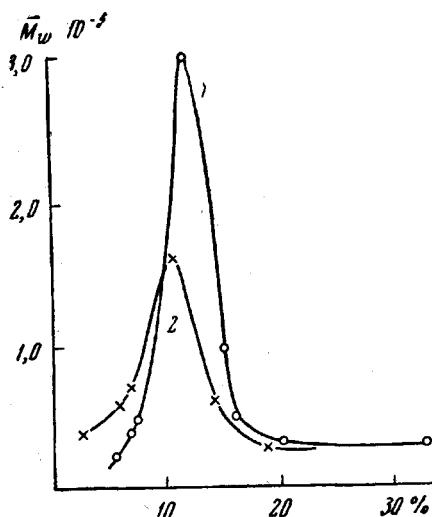


Рис. 4. Зависимость молекулярного веса от выхода полимера:
1 — концентрация катализатора $2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
2 — концентрация катализатора $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

ному ФА в элементарных актах полимеризации, соответствующая полимеризации при наличии реакции передачи цепи на примесях, вводимых в полимеризационную систему с мономером, рас-

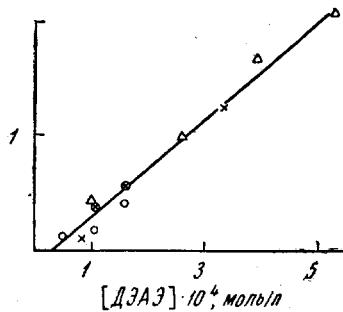


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации катализатора
По оси ординат w , %/мин.

смотрена в работе [9]. Сравнение экспериментальных данных с теоретическими показывает, что рост молекулярного веса полимера с выходом в начальной части кривой (рис. 4) соответствует механизму полимеризации, учитывающему одновременное существование в полимеризационной системе «живого» и «неживого» полимера и участие примесей к ФА, как в реакции передачи, так и в реакции инициирования в качестве сокатализатора. Уменьшение молекулярного веса полимера с выходом не может быть объяснено с точки зрения рассмотренного механизма.

Таким образом, зависимость молекулярного веса от выхода

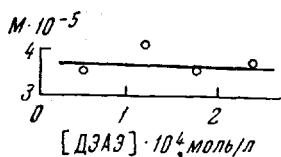


Рис. 5. Зависимость молекулярного веса полиформальдегида от начальной концентрации катализатора

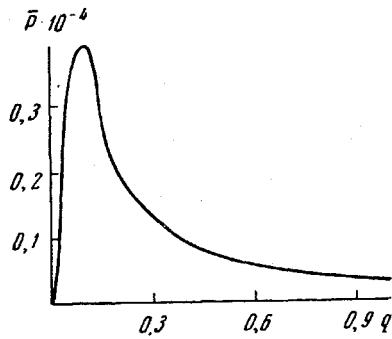
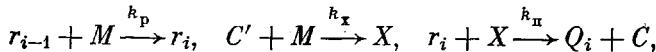


Рис. 6. Теоретическая кривая зависимости среднего коэффициента полимеризации от глубины реакции

полимера связана не только с наличием реакции передачи цепи на примесях. Такой характер изменения молекулярного веса может быть объяснен лишь при дополнительном предположении об образовании передатчика цепи в ходе процесса полимеризации.

Рассмотрим схему:



где k_p , k_n , k_x — константы реакции роста, образования передатчика и передачи; M , C , r_i , Q_i , X — концентрации мономера, катализатора, «живых» и «неживых» молекул с длиной i и образующегося передатчика; C' — доля инициатора, ответственная за образование передатчика. Передатчик может накапливаться в системе при условии $k_n \ll k_x$. Система дифференциальных уравнений, соответствующая схеме, имеет вид:

$$\frac{dX}{dt} = k_x C_0' M, \quad (1')$$

$$\frac{d\Sigma Q_i}{dt} = k_n C_0 X, \quad (2')$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_p C_0 M. \quad (3')$$

Решив систему уравнения (1'), (2'), (3'), найдем выражение для среднего коэффициента полимеризации:

$$\bar{P} = \frac{M_0}{C_0} \frac{q}{1 - \alpha [\ln(1 - q) + q]}, \quad (4')$$

где $q = (M_0 - M) / M_0$ — выход полимера,

$$\alpha \equiv (k_n \cdot k_x / k_p^2) (M_0 / C_0).$$

Зависимость среднего коэффициента полимеризации от выхода, рассчитанная на основании выражения (4') (рис. 6), имеет форму, аналогичную форме экспериментальной кривой. Таким образом, необычная форма зависимости «молекулярный вес — выход» может быть объяснена, если предположить, что, помимо реакции передачи на примесях к мономерному ФА, полимеризация сопровождается накоплением вещества, способного участвовать в реакции передачи цепи.

Выводы

- Найдено, что общий порядок реакции полимеризации формальдегида в присутствии диэтиламиноэтанола больше третьего; порядок по концентрации катализатора равен единице.
- Обнаружена необычная зависимость молекулярного веса полиформальдегида от выхода полимера, имеющая максимум при выходе $\sim 10\%$.
- Установлена зависимость молекулярного веса от концентрации катализатора.
- Для объяснения зависимости «молекулярный вес — выход» предложен качественный механизм, предполагающий накопление передатчика в ходе процесса полимеризации.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

- H. Staudinger, Die Hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin, 1932, S. 216.
- J. F. Walker, J. Amer. Chem. Soc., 55, 2821, 1933.
- З. Махачек, И. Мейзлик, И. Пад, Высокомолек. соед., 3, 1421, 1961.
- В. К. Иражак, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1638, 1963.
- Н. Ф. Пропшлякова, И. Ф. Саная, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1632, 1963.
- Н. Ф. Пропшлякова, И. Ф. Саная, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1776, 1963.
- И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.
- И. Мейзлик, И. Менчикова, З. Махачек, Высокомолек. соед., 4, 776, 1962.
- А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 7, 1866, 1965.

SOME SPECIFIC FEATURES OF FORMALDEHYDE POLYMERIZATION KINETICS IN THE PRESENCE OF DIETHYLAMINOETHANOL CATALYST

A. A. Shaginyan, V. A. Minin, N. F. Kedrina,
N. S. Enikolopyan

Summary

Kinetics of the low temperature polymerization of a 23.3 mole/liter solution of formaldehyde in toluene in the presence of from 0.5 to $3 \cdot 10^{-4}$ mole/liter diethylaminoethanol has been investigated. The reaction was found to obey a more involved law than that for a trimolecular reaction. The reaction order with respect to the catalyst concentration is unity. A specific dependence of the molecular weight of polyformaldehyde on the yield with a maximum in the region of 10—15% yields has been uncovered. It has been shown that at approximately 20% yields the molecular weight of the polymer is independent of the catalyst concentration. The kinetic relations found have been interpreted in terms of the accumulation of chain transfer agents in the course of the polymerization.
