

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

## СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 11

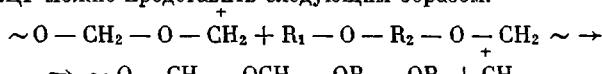
УДК 66.095.26:678.55

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА  
В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ**

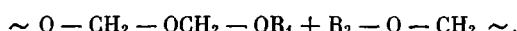
*А. Г. Грузнов, Л. М. Пущаева, Л. М. Романов*

Получение стабильного полиформальдегида в процессе катионной полимеризации основано на использовании элементарного акта передачи цепи с разрывом макромолекулы (ПЦР) [1].

Сущность ПЦР можно представить следующим образом.



или



где  $R - CH_3$  или любой другой углеводородный радикал,  $R_2$  — радикал, содержащий, по меньшей мере,  $-CH_2 - CH_2$ -группу.

В качестве блокирующих соединений можно применять диметиловые эфиры полиоксиметиленгликолей [2] общей формулы  $CH_3 - O - (CH_2O)_n - CH_3$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$

В этом случае должен образоваться полиформальдегид, содержащий на концах цепи стабильные метоксильные группы.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей полимеризации газообразного формальдегида в растворе под влиянием  $SnCl_4$  с добавками диметилового эфира триоксиметиленгликоля.

#### Экспериментальная часть

Толуол очищали окислами азота, промывали серной кислотой, водой до нейтральной реакции, раствором щелочи, водой, сушили и ректифицировали на колонке над металлическим натрием. Отбирали фракцию с т. кип.  $110,6^\circ$ .

Диметиловый эфир триоксиметиленгликоля (ДЭТОМГ) получали по методике [3]. Сушили металлическим натрием и ректифицировали на колонке над натрием. Использовали фракцию с т. кип.  $155,2^\circ$ .

Четыреххлористое олово. Продажный препарат перегоняли с дефлегматором и отбирали фракцию с т. кип.  $113,5 - 113,8^\circ$ . Полученный продукт перемораживали в вакууме и расфасовывали в ампулы по  $0,05 - 0,2$  г.

Методика эксперимента. Полимеризацию проводили на установке, изображенной на рис. 1. В колбу 1 загружали 800 г  $\alpha$ -полиоксиметилена и нагревали на бане 2 до  $180^\circ$ . Выделяющийся в это время формальдегид сбрасывали в токе аргона. По достижении  $180^\circ$  газ направляли в колонку 3 с насадкой из стеклянных колец и далее в змеевики 4 (длина 25 мм, диаметр 8 мм), охлаждаемые до  $-19^\circ$ . Очищенный на холодных поверхностях формальдегид поступал в реакционную колбу 5, куда предварительно вводили толуол, ДЭТОМГ и необходимое количество стандартного раствора  $SnCl_4$  в толуоле. Общий объем системы составлял 50 мл. Реакционный сосуд терmostатировали при  $30^\circ$  с помощью ультратермостата.

Подачу формальдегида производили с таким расчетом, чтобы газ непрерывно барботировал через запорную склянку с толуолом, находящуюся на выходе из реактора.

По окончании полимеризации подачу формальдегида в реактор прекращали и немедленно вводили раствор триэтиноламина в этаноле для нейтрализации катализатора.

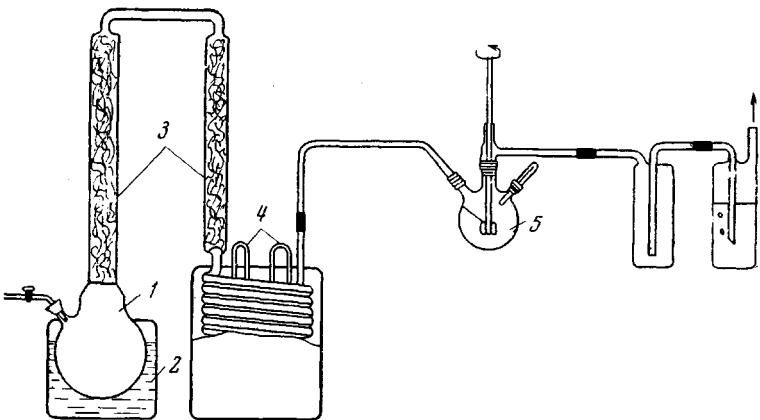


Рис. 1. Схема установки для полимеризации газообразного формальдегида. Объяснения см. в тексте

тора. Полимер отфильтровывали, промывали ацетоном, горячей водой, ацетоном, эфиром и сушили при 60°.

Вязкость полимера определяли в вискозиметре с висящим уровнем при 150° для 0,5%-ного раствора в диметилформамиде с добавкой 2% дифениламина. Молекулярный вес полимера рассчитывали по формуле [4]:  $[\eta] = 4,4 \cdot 10^4 \cdot M^{0.66}$ .

### Обсуждение результатов

Процесс полимеризации газообразного формальдегида в толуоле при 30° под влиянием  $\text{SnCl}_4$  отсутствие и в присутствии ДЭТОМГ характеризуется рядом особенностей (рис. 2).

В области низких концентраций инициатора ( $8 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л) наблюдается резкое падение молекулярного веса полимера с увеличением

концентрации  $\text{SnCl}_4$ . Кривые в координатах молекулярный вес —  $[\text{SnCl}_4]$  при полимеризации как в присутствии ДЭТОМГ, так и в отсутствие последнего практически совпадают. При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{SnCl}_4$  кривые расходятся и медленно приближаются к оси абсцисс.

Скорость полимеризации постоянна во времени в течение 20 мин. (рис. 3, а) и практически не зависит от концентрации инициатора в интервале от  $8 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (рис. 3, б).

Последнее является указанием на то, что процесс полимеризации протекает в диффузионной области по мономеру. В этом случае изменение молекулярного веса полимера должно быть обратно пропорционально концентрации инициатора.

Действительно, как видно из рис. 4, а, кривые в координатах,  $1/P - [\text{SnCl}_4]$  имеют совпадающие прямолинейные участки при концентрациях  $\text{SnCl}_4$ , равных  $8 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л для полимеризации без добавок и  $9 \cdot 10^{-6}$ — $7 \cdot 10^{-5}$  моль/л для полимеризации в присутствии ДЭТОМГ.

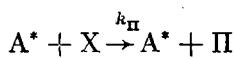
Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полиформальдегида от концентрации  $\text{SnCl}_4$ :

1 — гомополимеризация, 2 — полимеризация формальдегида в присутствии ДЭТОМГ (0,44 моль/л)

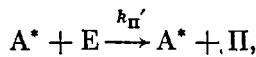
ют совпадающие прямолинейные участки при концентрациях  $\text{SnCl}_4$ , равных  $8 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л для полимеризации без добавок и  $9 \cdot 10^{-6}$ — $7 \cdot 10^{-5}$  моль/л для полимеризации в присутствии ДЭТОМГ.

Переход в область более высоких концентраций инициатора ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) приводит к отклонению от первоначального закона в сторону больших молекулярных весов. При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{SnCl}_4$  снова наблюдаются линейные участки, отличающиеся между собой углами наклона.

Такой характер зависимости молекулярного веса от концентрации инициатора можно объяснить исходя из предположения, что в системе изначально присутствует активный передатчик цепи, который расходуется по схеме:



При наличии в системе ДЭТОМГ последний расходуется аналогичным образом:



где  $A^*$  — активный центр;  $X$  и  $E$  — передатчики цепи (примесь и ДЭТОМГ, соответственно);  $k_{\Pi}$  и  $k_{\Pi}'$  — константы скорости реакции передачи цепи;  $\Pi$  — полимер.

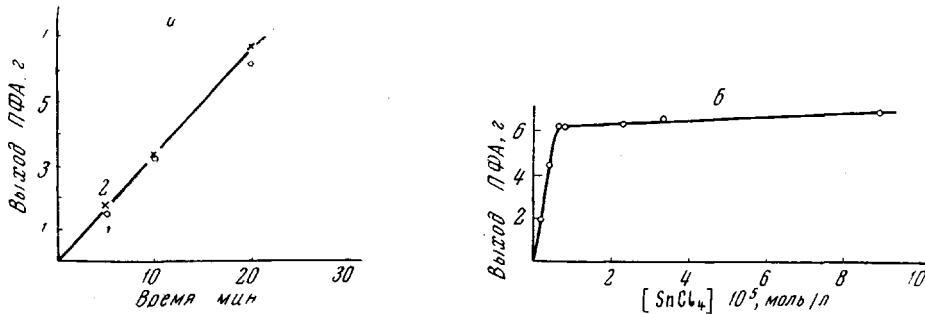


Рис. 3. Зависимость выхода полимера ( $\Pi$ ФА):

*a* — от времени: 1 — гомополимеризация, 2 — полимеризация формальдегида в присутствии ДЭТОМГ (0,44 моль/л); *б* — от концентрации  $\text{SnCl}_4$

Если инициирование происходит мгновенно  $A^* = c_0$  (где  $c_0$  начальная концентрация  $\text{SnCl}_4$ ), то

$$\frac{dX}{dt} = -k_{\Pi c_0} X, \quad \frac{dE}{dt} = -k_{\Pi' c_0} t,$$

откуда  $X = X_0 \cdot e^{-k_{\Pi} c_0 t}$  и  $E = E_0 \cdot e^{-k_{\Pi'} c_0 t}$ .

Для процесса полимеризации, протекающего в диффузационной области по мономеру

$$\bar{P} = \frac{q}{c_0 + (X_0 - X) + (E_0 - E)}, \quad (1)$$

где  $\bar{P}$  — коэффициент полимеризации;  $q$  — расход мономера, определяемый по выходу полимера.

Подставляя в уравнение [1] значения  $X$  и  $E$  получаем:

$$\bar{P} = \frac{q}{c_0 + X_0(1 - e^{-k_{\Pi} c_0 t}) + E_0(1 - e^{-k_{\Pi'} c_0 t})}$$

или

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{c_0}{q} + \frac{X_0(1 - e^{-k_{\Pi} c_0 t})}{q} + \frac{E_0(1 - e^{-k_{\Pi'} c_0 t})}{q} \quad (2)$$

Для низких концентраций инициатора, когда  $(1 - e^{-k_{\Pi} c_0 t}) \sim k_{\Pi} c_0 t$

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{c_0}{q} + \frac{X_0 k_{\Pi} c_0 t}{q} + \frac{E_0 k_{\Pi'} c_0 t}{q} \quad (3)$$

Если  $k_{\Pi} \gg k_{\Pi}'$ , то последним числом в [3] можно пренебречь и

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{c_0}{q} + \frac{X_0 k_{\Pi} c_0 t}{q}, \quad (4)$$

что и наблюдается в действительности (рис. 4, а, совпадающие линейные участки при малых  $[SnCl_4]$ ).

При больших концентрациях инициатора в отсутствие ДЭТОМГ  $e^{-k_{\pi}c_0t} \rightarrow 0$  и

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{c_0}{q} + \frac{X_0}{q}. \quad (5)$$

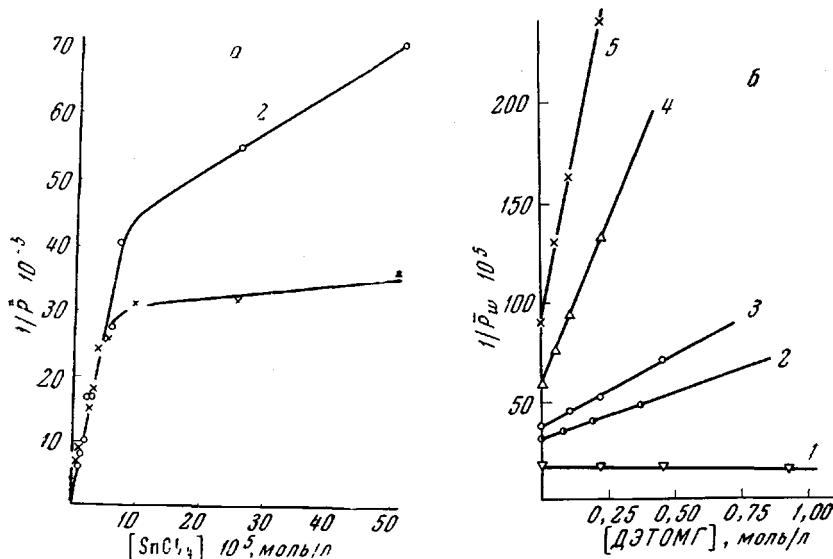


Рис. 4. Зависимость  $1/\bar{P}$ :

а — от концентрации  $SnCl_4$ : 1 — гомополимеризация; 2 — полимеризация в присутствии ДЭТОМГ (0,44 моль/л); б — от концентрации ДЭТОМГ при различных концентрациях  $SnCl_4$  (моль/л): 1 —  $3 \cdot 10^{-6}$ ; 2 —  $2,5 \cdot 10^{-5}$ , 3 —  $5 \cdot 10^{-5}$ , 4 —  $2,5 \cdot 10^{-4}$ , 5 —  $5 \cdot 10^{-4}$

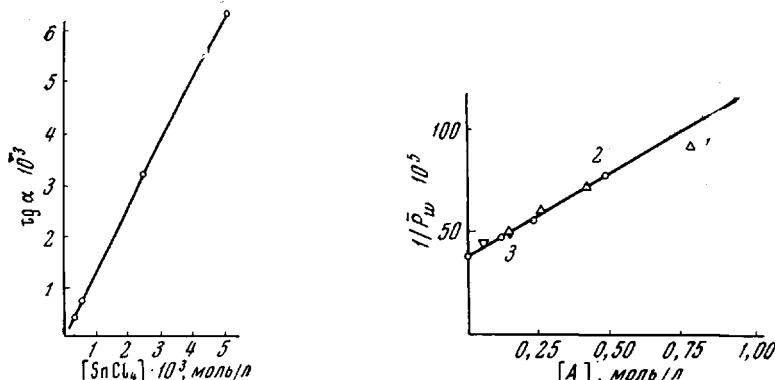


Рис. 5. Зависимость тангенсов углов наклона кривых от концентрации  $SnCl_4$

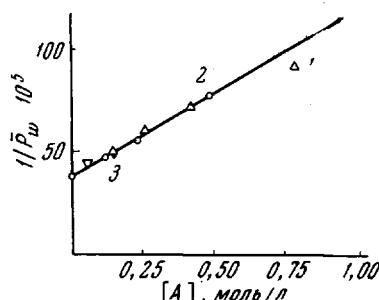


Рис. 6. Зависимость  $1/\bar{P}$  от концентрации  $CH_3O(CH_2O)_nCH_3 [A]$  с различным числом  $n$ : 1 — 1; 2 — 3; 3 — 6

Этому случаю отвечает второй линейный участок кривой (рис. 4, а), отсекающий на оси абсцисс отрезок, равный  $X_0/q$ , откуда  $[X_0] = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ . По уравнению (4) можно оценить  $k_{\pi}$ , значение которой  $7,3 \text{ л/моль}\cdot\text{сек.}$ .

В присутствии ДЭТОМГ (так как  $k_{\pi} \gg k_{\pi}'$ )

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{c_0 + X_0}{q} + \frac{E_0 k_{\pi}' c_0 t}{q}, \quad (6)$$

чему соответствует второй линейный участок кривой 2 (рис. 4, а).

На рис. 4, б представлены результаты опытов по полимеризации формальдегида в присутствии ДЭТОМГ в интервале концентрации  $\text{SnCl}_4$ , удовлетворяющем уравнению (6).

Как и следовало ожидать, наклоны прямых в координатах  $1/P - [\text{E}_0]$  пропорциональны  $c_0$  (см. рис. 5).

Отсюда находим, что  $k_{\text{п}}' = 3 \cdot 10^{-3} \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$ .

Значения  $[\text{X}_c]$ ,  $k_{\text{п}}$  и  $k_{\text{п}}'$  определены с точностью до  $M_w/M_n$ , которое на основании работ [5—7] принимаем равным 2.

Наиболее вероятно, что передатчиком цепи, который обозначен X, является вода, содержащаяся в растворителе. Непосредственное определение воды в толуоле реагентом Фишера дает величину 0,002—0,004%, что достаточно хорошо согласуется с рассчитанным значением.

Следует отметить, что  $k_{\text{п}}'$  не зависит от числа звеньев  $\text{CH}_2\text{O}$  в ДЭТОМГ (рис. 6), по крайней мере, если передача меняется от 1 до 6.

### Выводы

1. Исследована полимеризация формальдегида в среде толуола под влиянием  $\text{SnCl}_4$  в присутствии и в отсутствие диметилового эфира триоксиметиленгликоля (ДЭТОМГ).

2. Показано, что процесс протекает в диффузационной области по мономеру и в кинетической области по примесям и добавкам. Найдены значения констант реакций передачи цепи через ДЭТОМГ и воду, которые равны соответственно  $3 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  и  $7,3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  с точностью до  $M_w/M_n$ .

Научно-исследовательский институт  
пластиических масс

Поступила в редакцию  
18 XI 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., 58, 1301, 1962.
2. Франц. пат. 1461969, 1963.
3. Пат. США 2449469; Chem. Abstrs, 43, 1052, 1949.
4. И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.
5. H. L. Wagner, K. F. Wissbrun, Makromolek. Chem. 81, 14, 1965.
6. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 161, 154, 1965.
7. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, В. П. Волков, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 7, 1830, 1965.

## FORMALDEHYDE POLYMERIZATION IN PRESENCE OF DIMETHYL ETHERS OF POLYOXYMETHYLENEGLYCOLES

A. G. Gruznov, L. M. Pushaeva, L. M. Romanov

### Summary

Polymerization of gaseous formaldehyde in presence of dimethylethers of polyoxy-methyleneglycoles (DEPOMG) results in polyformaldehyde with thermostable end methoxygroups. Chain transfer through DEPOMG at formaldehyde polymerization in toluene caused by  $\text{SnCl}_4$  has been studied. At  $\text{SnCl}_4$  concentration  $8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  polymerization proceeds in diffusion region on monomer and in kinetic on chain transfer agent. The scheme confirmed by the experiment is given. Chain transfer constants through DEPOMG and water have been estimated with accuracy of molecular-weight distribution.