

УДК 66.095.26.678.55

**ВЛИЯНИЕ ВОДЫ, МЕТАНОЛА, МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ
И МЕТИЛАЛЯ НА ГАЗОФАЗНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ФОРМАЛЬДЕГИДА В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ**

П. И. Пенчев, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян

Известно, что вода, метанол, муравьиная кислота и метилаль являются обычными примесями в формальдегиде, используемом при полимеризации. В зависимости от метода получения и сушки в данном мономере могут содержаться и другие вещества [1]. При жидкофазной полимеризации формальдегида вода и метанол передают кинетическую цепь, а муравьиная кислота ингибирует процесс [2—8]. В газовой фазе и замкнутой системе вода и муравьиная кислота инициируют полимеризацию формальдегида, однако их эффективность намного ниже, чем в случае триэтиламина. Вода участвует в реакции передачи цепи [9, 10]. В работах [11, 12] была предложена модель газофазной полимеризации формальдегида под действием триэтиламина в реакторе идеального смешения. Было показано, что содержащиеся в мономере примеси принимают участие в реакциях инициирования и ограничения роста цепи.

Мы поставили задачу изучить влияние воды, метанола, муравьиной кислоты и метилала, вводимых в реактор как добавки, на выход и молекулярный вес полиформальдегида, полученного газофазной полимеризацией в указанной выше открытой системе под действием триэтиламина как катализатора. Это необходимо для выяснения роли этих веществ в инициировании и ограничении роста макромолекул, а также возможности использования их в качестве регуляторов молекулярного веса при получении полимера.

Методика эксперимента

В экспериментальной работе использовали те же самые вещества и установку и сохранили те же самые условия проведения опытов, как и в работах [11, 12].

Используемые вещества. Технический α -полиоксиметилен сушили при 80° и остаточном давлении 100 мм до уменьшения веса на 10%.

Триэтиламин (ТЭА) марки х.ч. перегоняли на ректификационной колонке при $87,8^\circ$ и сушили последовательно едким кали и металлическим натрием. Воду перегоняли.

Метанол марки х.ч. перегоняли на ректификационной колонке и обрабатывали магнием и иодом.

Муравьиную кислоту марки ч.д.а. (азеотроп) перекристаллизовали и сушили серпокислой медью.

Метилаль получали из параформальдегида и метанола под действием серной кислоты, затем фракционировали на ректификационной колонке и обрабатывали натрием.

Азот марки «особой чистоты» характеризовался точкой росы — 100° и содержанием кислорода 0,0005%.

Технический *n*-хлорфенол фракционировали при 112° .

α -Пинен получали при перегонке скпицдара на ректификационной колонке, причем отбирали фракцию, кипящую при $157,5^\circ$.

Установка и условия проведения эксперимента. Схематический вид установки для полимеризации формальдегида в газовой фазе показан на рис. 1.

Перед началом эксперимента установку продували азотом в течение 30 мин. Расход азота, измеряемый реометром 9, составлял 10 $\text{л}/\text{час}$. В колбу 2, объемом 500 мл , помещали 200 г α -полиоксиметиlena и начинали его деполимеризацию; средняя скорость деполимеризации составляла 1,09 $\text{г}/\text{мин}$. Ее поддерживали постоянной, регулируя нагрев с помощью асBESTовой крышки 7. Отклонения от средней скорости поли-

меризации от опыта к опыту не превышали $\pm 0,017$ г/мин. Количество выделяющегося формальдегида (ФА) измеряли реометром 8. Первую порцию формальдегида выпускали в атмосферу.

Спустя 60 мин. с момента начала разложения α -полиоксиметилена, ФА начинали пропускать через четыре змеевика 12, находящиеся в ванне 22, заполненной льдом с водой. Мономер очищался в результате охлаждения и частичной полимеризации. Внутренний диаметр змеевиков равнялся 10 мм, а общая поверхность охлаждения — 400 см². Первые порции очищенного ФА выпускали в атмосферу.

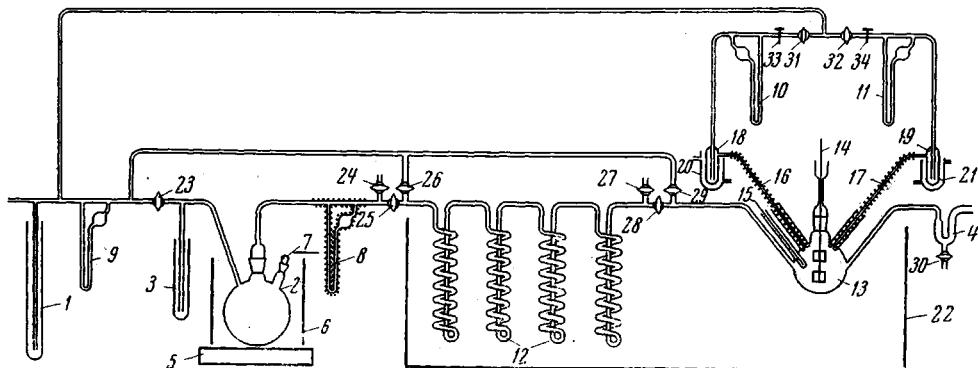


Рис. 1. Схема установки для получения полиформальдегида в газовой фазе:

1 — маностат; 2 — колба; 3, 4 — затворы; 5 — нагреватель; 6 — асбестовый цилиндр; 7 — асбестовая крышка; 8 — реометр с нагревателем; 9—11 — реометры; 12 — змеевики; 13 — реактор; 14 — мешалка; 15 — термометр; 16, 17 — трубы с нагревателем; 18, 19 — барботеры; 20, 21 — водяные бани; 22 — ванна; 23—32 — краны; 33, 34 — зажимы

Спустя 15 мин. с момента очистки в реактор 13, представляющий собой сферическую колбу с поверхностью 200 см², начинали подавать ФА, катализатор (ТЭА) и соответствующую добавку. Этот момент считали началом полимеризации. Скорость подачи мономера составляла 1,00 г/мин, а воспроизводимость от опыта к опыту $\pm 0,02$ г/мин. ТЭА и добавку подавали в реактор через барботеры 18 и 19 постоянными токами азота, контролируемыми с помощью реометров 10 и 11. Постоянное давление азота поддерживали с помощью маностата 1. Посредством водяных бань 20 и 21 температуру катализатора поддерживали постоянной, а температуру добавки изменяли, регулируя тем самым количество уносимых паров. Воспроизводимость дозировки катализатора составляла $\pm 0,0002$ г. Мольное отношение ТЭА : ФА составляло 10^{-4} . Полимер получался в виде плотной корки на стенах сосуда.

Логарифмическое число вязкости растворов полученных образцов полиформальдегида (ПФА) определяли при помощи вискозиметра Оствальда в смеси 98% *n*-хлорфенола и 2% α -пинена. Концентрация полимера составляла 0,5 г на 100 мл. Предельное число вязкости вычисляли по уравнению Хаггинаса с константой Хаггинаса 0,2. Расчет средневязкостного молекулярного веса проводили по уравнению Марка, причем использовали константы формулы Какиучи [13].

Результаты и их обсуждение

Опытные данные будут обсуждены на основе представлений о газофазной полимеризации ФА в открытой системе под действием ТЭА, развитых в работах [11, 12], а именно: полимеризация протекает в стационарном состоянии. В ФА содержатся примеси, которые являются сокатализаторами и ингибиторами. Сокатализаторы образуют с ТЭА активные комплексы; в свободном состоянии они передают цепь с восстановлением активного центра. Ингибиторы также образуют с катализатором комплексы и ограничивают цепь; для ингибитора принимается, что активностью комплексов и центров, образующихся в результате передачи цепи, можно пренебречь. Из обычных примесей сокатализаторами могут быть вода и метанол, ингибитором — муравьиная кислота. Константы скоростей комплексообразования намного больше, чем константы скоростей передачи. Времена завершения реакций инициирования и среднее время роста макромолекул намного меньше среднего времени пребывания частиц в реакторе. Активные центры из системы практически не выводятся.

Согласно результатам работы [12] при мольном отношении ТЭА : ФА, равном 10^{-4} , и при условии, что в систему не вводятся добавки, приблизительно выполняется равенство:

$$r \equiv \frac{\Sigma C_{i0}' v_1 + \Sigma I_{j0} v_1}{C_0 v_1^c} \approx 1, \quad (1)$$

где C_0 , C_{i0}' , I_{j0} — молярные концентрации на входе реактора ТЭА, i -го сокаталлизатора, j -го ингибитора, соответственно, v_1 , v_1^c — объемные скорости подачи формальдегида и триэтиламина, соответственно. Равенство (1) означает, что молярная скорость подачи катализатора приблизительно равна сумме молярных скоростей подачи сокаталлизаторов и ингибиторов в ФА.

При введении в данную систему добавки, взаимодействующей с ТЭА, равенство (1) переходит в неравенство $r > 1$, вследствие добавления в числителе члена $X_0 v_1^x$, где X_0 — молярная концентрация добавки на входе, v_1^x — объемная скорость подачи добавки. Одновременно в реакторе увеличиваются концентрации сокаталлизаторов и ингибиторов, вводимых вместе с ФА, так как начинается конкуренция между ними и добавкой.

Система уравнений, которая описывает изменение концентраций в реакторе при условии, что без катализатора инициирование добавкой малоэффективно, имеет вид:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_0 v_1^c}{V} - \Sigma k_{k^i}^i CC_i' - k_{k^c}^c CX_c' - \Sigma k_{k^j}^j CI_j - k_{k^I}^I CX_I = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d(C \dots C_i')}{dt} = k_{k^i}^i CC_i' - k_{k^i}^i (C \dots C_i') \Phi = 0. \quad (3)$$

$$\frac{d(C \dots X_c')}{dt} (= k_{k^c}^c CX_c' - k_{k^c}^c (C \dots X_c') \Phi = 0 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC^*}{dt} = & \Sigma k_{k^i}^i (C \dots C_i') \Phi + k_{k^c}^c (C \dots X_c') \Phi - k_r C^* - \\ & - \Sigma k_{k^j}^j C^* I_j - k_{k^I}^I C^* X_I = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{dC_i'}{dt} = \frac{C_{i0}' v_1}{V} - k_{k^i}^i CC_i' - k_{k^i}^i C^* C_i' - \frac{C_i' v_2}{V} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{dI_j}{dt} = \frac{I_{j0} v_1}{V} - k_{k^j}^j CI_j - k_{k^j}^j C^* I_j - \frac{I_j v_2}{V} = 0 \quad (7)$$

$$\frac{dX_c'}{dt} = \frac{X_{c0} v_1}{V} - k_{k^c}^c CX_c' - k_{k^c}^c C^* X_c' - \frac{X_c' v_2}{V} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{dX_I}{dt} = \frac{X_{I0} v_1}{V} - k_{k^I}^I CX_I - k_{k^I}^I C^* X_I - \frac{X_I v_2}{V} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{d\Phi}{dt} = \frac{\Phi v_1}{V} - k_p C^* \Phi - \frac{\Phi v_2}{V} = 0, \quad (10)$$

где C , C_i' , I_j , X_c , X_I , C^* , Φ — соответственно, молярные концентрации в реакторе катализатора, i -го сокаталлизатора и j -го ингибитора, содержащихся в ФА, сокаталлизатора и ингибитора, вводимых в систему как добавки, активного центра и ФА; символы в скобках обозначают комплексы катализатора с сокаталлизаторами; $k_{k^i}^i$, $k_{k^c}^c$, $k_{k^j}^j$, $k_{k^I}^I$ — соответственно константы скоростей комплексообразования, инициирования и передачи цепи для C_i ; $k_{k^c}^c$, $k_{k^c}^c$, $k_{k^c}^c$ — соответствующие константы скоростей для X_c ; $k_{k^j}^j$, $k_{k^j}^j$, $k_{k^I}^I$, $k_{k^I}^I$ — соответственно константы скоростей комплексообразования и передачи цепи для I_j и для добавки X_I ; k_r — константа скорости мономолекулярной гибели активных центров; k_p — константа скорости роста цепи; V — объем реактора, v_2 — объемная скорость выходящего из реак-

тора потока. Заметим здесь, что поскольку $v_2 > 0$ и Φ всегда намного большее концентрации остальных частиц, можно считать Φ в системе практически постоянным и соответствующим атмосферному давлению.

Из уравнений (2) — (5) следует выражение для выхода:

$$Q = t k_p \Phi \frac{\sum k_{k'}^i C_i' + k_{k'}^c X_c}{k_r + \sum k_n^j I_j + k_n^I X_I} \cdot \frac{C_0 v_1^c}{\sum k_k^i C_i' + \sum k_k^j I_j + k_k^c \dots + k_k^I X_I} \quad (11)$$

Уравнение (11) показывает, что при введении в систему достаточно большого количества сокатализатора (при $X_I = 0$), выход стремится к максимальному предельному значению:

$$Q_{\text{пп}} = k_p t \Phi \frac{C_0 v_1^c}{k_r + \sum k_n^j I_j}, \quad (12)$$

где I_j — предельная концентрация поступающего с ФА j -го ингибитора при условии, что он не образует комплексов с катализатором. При введении большого количества ингибитора (при $X_c = 0$) согласно (11) Q убывает и стремится к нулю.

При принятой схеме в стационарном состоянии для обратного среднечисленного коэффициента полимеризации $1/\bar{P}_n$ справедливо выражение:

$$1/\bar{P}_n = 1/\bar{P}_n^0 + \frac{k_n^x \cdot X}{k_p \Phi}, \quad (13)$$

где k_n^x — константа скорости передачи через введенную добавку, \bar{P}_n^0 — среднечисленный коэффициент полимеризации, который был бы достигнут, если бы добавка связывала катализатор, но не участвовала в передаче цепи. При больших концентрациях добавки $k_n^x X / k_p \Phi \gg 1/\bar{P}_n^0$ и обратный коэффициент полимеризации пропорционален X/Φ . Используя линейную зависимость между средневязкостным коэффициентом полимеризации \bar{P}_n и \bar{P}_n , которая справедлива в предположении, что функция распределения по молекулярному весу не меняется, получим:

$$1/\bar{P}_n \sim X/\Phi, \quad (14)$$

т. е. $1/\bar{P}_n$ прямо пропорционально X/Φ .

Непосредственное определение X/Φ из системы уравнений связано с большими математическими трудностями. Чтобы найти приближенную формулу для X/Φ , используем тот факт, что при достаточно больших X , при которых молекулярный вес существенно уменьшается, на комплексообразование с ТЭА расходуется значительно меньше добавки, чем на передачу цепи. Тогда в уравнениях (8) и (9) можно пренебречь членами $k_{k'}^c C X_c$ и $k_{k'}^I C X_I$ и определить X как

$$X = \frac{X_0 v_1^x - k_n^x C^* X}{v_2} \quad (15)$$

В принятом приближении для $k_n^x C^* X$ справедлива формула:

$$k_n^x C^* X = 0,45 \cdot 10^{-8} \frac{Q_x}{Q_0} \left(\frac{M_0}{M_x} - 1 \right), \quad (16)$$

где Q_0 , Q_x — выходы ПФА, полученного без добавки и в присутствии добавки, соответственно; M_0 и M_x — соответствующие молекулярные веса; численный коэффициент определен по данным работы [12]. Из (10), (15) и (16) получим:

$$\frac{X}{\Phi} = \frac{X_0 v_1^x - 0,45 \cdot 10^{-8} \frac{Q_x}{Q_0} \left(\frac{M_0}{M_x} - 1 \right)}{\Phi v_1 - Q_x/t} \quad (17)$$

Обсудим теперь полученные опытные данные, используя выведенные нами выражения.

На рис. 2, а показаны зависимости Q , предельного числа вязкости $[\eta]$ и $1/\bar{P}_n$ ПФА от X/Φ при добавлении в реактор воды. Как видно из рисунка, Q практически не изменяется, $[\eta]$ и, соответственно, молекулярный вес уменьшается; $1/\bar{P}_n$ пропорционально X/Φ в соответствии с формулой (14). В работе [12] было показано, что вода является сокаталлизатором по отношению к ТЭА и передатчиком кинетической цепи. Чтобы

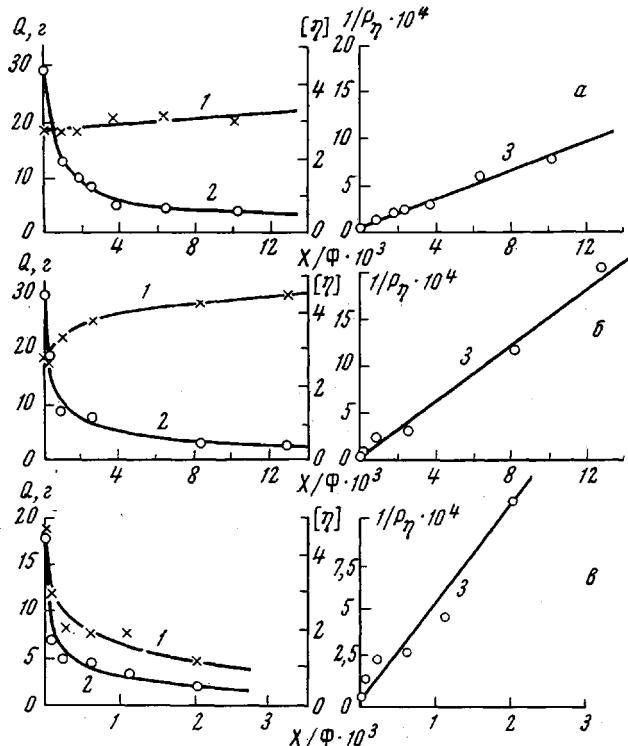


Рис. 2. Зависимости выхода (1) предельного числа вязкости (2) и обратного средневязкостного коэффициента полимеризации (3) газофазного ПФА от мольного отношения X/Φ : вода : ФА (а); метанол : ФА (б) и муравьиная кислота : ФА (в)

объяснить соответствие этого факта с практической независимостью выхода от концентрации воды в реакторе $C'_{\text{H}_2\text{O}}$, необходимо допустить, что константа скорости комплексообразования воды с ТЭА $k_k^{\text{H}_2\text{O}}$ достаточно мала по отношению $k_k^{i,j}$ и $k_k^{j,i}$, так что при данных $C'_{\text{H}_2\text{O}}$ выполняется условие

$$k_k^{\text{H}_2\text{O}} C'_{\text{H}_2\text{O}} \ll \sum k_k^{i,j} C_i' + \sum k_k^{j,i} I_j$$

В этом случае, согласно выражению (11), Q изменяется незначительно с $C'_{\text{H}_2\text{O}}$.

Изменение Q , $[\eta]$ и $1/\bar{P}_n$ в зависимости от мольного отношения метанола к ФА представлено на рис. 2, б. Увеличение концентрации спирта в системе приводит к увеличению и запределиванию Q и уменьшению $[\eta]$; график $1/\bar{P}_n$ от X/Φ линейный. Полученные зависимости соответствуют выражениям (11), (12) и (14). Следовательно, метанол является сокаталлизатором и передатчиком цепи.

На рис. 2, в показано влияние муравьиной кислоты на Q , $[\eta]$ и $1/\bar{P}_n$ ПФА. С увеличением X/Φ , величины Q и $[\eta]$ убывают, а $1/\bar{P}_n$ зависит линейно от X/Φ . При больших X/Φ полученные результаты, согласно уравнениям (11), (14), соответствуют ингибитору, который может как связывать ТЭА, так и участвовать в реакциях обрыва кинетической цепи. Чтобы выяснить дополнительно механизм ингибирования, нами был проведен специальный опыт, в котором ТЭА и муравьиную кислоту дозировали в мольном отношении к ФА $3 \cdot 10^{-4}$ и $1,9 \cdot 10^{-4}$, соответственно, так чтобы выполнялось условие $r < 1$. Таким образом, количество катализатора, связанного с сокатализаторами, оставалось таким же, как в опыте без добавки кислоты. При этом выход не уменьшился; мы получили $Q = 20,8$ и $[\eta] = 3,2$. Расчеты показывают, что скорость расходования передатчиков цепи при больших значениях X/Φ превышает скорость поступления активных примесей, содержащихся в ФА. Например, для $X/\Phi = 2 \cdot 10^{-3}$, мы нашли $k_{\text{п}}^{\text{х}} CX = 0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/мл·мин, и $\sum C_{i_0} v_i + \sum I_{j_0} v_j / V = 0,33 \cdot 10^{-5}$ моль/мл·мин [12].

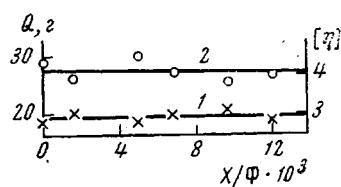


Рис. 3. Зависимости выхода (1) и предельного числа вязкости (2) газофазного ПФА от мольного отношения метилаль:ФА

Следовательно, можно считать, что муравьиная кислота ингибирует процесс, одновременно связывая катализатор и обрывая кинетические цепи.

Значения Q и $[\eta]$ ПФА в зависимости от мольного отношения метилала к ФА (X/Φ) показаны на рис. 3. Величины Q и $[\eta]$ практически не изменяются. Метилаль является неактивной добавкой. Это согласуется со структурой метилала и предполагаемым анионным механизмом полимеризации ФА под действием ТЭА.

Из наклона прямых $1/\bar{P}_n$ от X/Φ можно определить отношение констант скоростей передачи через воду, метanol и муравьиную кислоту; оно равно $1,0 : 1,7 : 6,5$.

Полученные опытные результаты показывают, что вода и метанол могут быть использованы в качестве регуляторов среднего молекулярного веса газофазного полиформальдегида. Они доступны, легко очищаются и удобны для дозировки в газовой фазе. При передаче через метанол должны образовываться стабильные концевые метоксильные группы.

Выводы

1. Изучено влияние воды, метанола, муравьиной кислоты и метилала на газофазную полимеризацию полиформальдегида на твердой поверхности под действием триэтиламина.

2. Вода и метанол являются сокатализаторами триэтиламина и передатчиками кинетической цепи; муравьиная кислота ингибирует полимеризацию, связывая катализатор и ограничивая кинетическую цепь; метилаль является неактивной добавкой.

3. Величины констант передачи цепи через воду, метанол и муравьиную кислоту относятся как $1,0 : 1,7 : 6,5$.

4. Вода и метанол могут быть использованы как регуляторы среднего молекулярного веса газофазного полиформальдегида.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон, Химия и технология полиформальдегида, изд-во «Химия», 1968.
- Англ. пат. 796862, 1958.
- З. З. Махачек, И. Мейзлик, И. Пац, Высокомолек. соед., 3, 1421, 1961.

4. И. Мейзлик, И. Менчикова, З. Махачек, Высокомолек. соед., 4, 769, 1962.
 5. Н. Ф. Прошлякова, И. Ф. Саная, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1776, 1963.
 6. Л. П. Бобкова, В. С. Корсаков, Л. М. Романов, Высокомолек. соед., 5, 1653, 1963.
 7. Л. П. Бобкова, В. С. Корсаков, Л. М. Романов, Высокомолек. соед., 5, 1780, 1963.
 8. M. Tomaszewicz, I. Feigin, L. Zakrzewski, Przem. chem., 42, 633, 1963.
 9. I. E. Carruthers, R. G. W. Norrish, Trans. Faraday Soc., 32, 195, 1936.
 10. Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., 58, 1425, 1966.
 11. П. И. Пенчев, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 188, 145, 1969.
 12. П. И. Пенчев, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 188, 395, 1969.
 13. H. Kakiuchi, W. Fukuda, Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 964, 1963.
-

EFFECT OF WATER, METHANOL, FORMIC ACID AND METHYLAL
ON GAS-PHASE POLYMERIZATION OF FORMALDEHYDE IN OPEN SYSTEM

P. I. Penchev, V. V. Ivanov, N. S. Enikolopyan

Summary

Effects of water, methanol, formic acid and methylal on gas-phase polymerization of formaldehyde on solid surface caused with triethylamine have been studied. Water and methanol are the cocatalysts and the chain transfer agents. Formic acid inhibits polymerization bounding the catalyst and terminating the kinetic chains. Methylal is unactive agent. Activities of water, methanol and formic acid as chain transfer agents are related as 1:1.7:6.5. Water and methanol can be used as regulators of molecular weight at gas-phase polymerization of formaldehyde.
