

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 8

УДК 541.64:66.081

КИНЕТИКА ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА

С. П. Давтян, Б. А. Комаров, Б. А. Розенберг,
Н. С. Ениколопян

Одним из методов получения термостабильных полимеров формальдегида является введение термостабильных групп в уже сформированную макромолекулу путем обменного взаимодействия полиформальдегида с модифицирующей добавкой [1, 2].

В качестве модифицирующей добавки могут быть использованы либо полимеры с ацетальными группами, либо низкомолекулярные вещества, не разлагающиеся в условиях переработки полиформальдегида в изделия.

В первом случае образуются сополимеры формальдегида, а во втором — гомополимеры с заданными концевыми группами.

Важное значение приобретает выбор модифицирующей добавки. Большой практический интерес в этом отношении могут представить формолиты (продукты поликонденсации ароматических углеводородов с формальдегидом в условиях, обеспечивающих образование ацетальных групп) и диметиловые эфиры полиоксиметиленгликоля.

В настоящей работе было предпринято исследование процесса получения термостабильного сополимера формальдегида обменным взаимодействием [3, 4] гомополимера формальдегида с одним из представителей класса формолитов — полипараксилиленформалем $-\left(-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\right)_n-$ и с одним из представителей класса диметиловых эфиров полиоксиметиленгликоля — метилалем.

Полиформальдегид ($\bar{M}_w = 210\,000$, производство Кусковского химзавода, получен в присутствии стеарата олова) многократно промывали последовательно влажным гептаном, сухим гептаном, эфиром и высушивали в вакууме при 30° до постоянного веса. Полипараксилиленформаль [5] получен поликонденсацией параксилиленгликоля с формальдегидом в присутствии серной кислоты.

Метилал предварительно сушили над пятиокисью фосфора и перегоняли над натрий-калиевым сплавом.

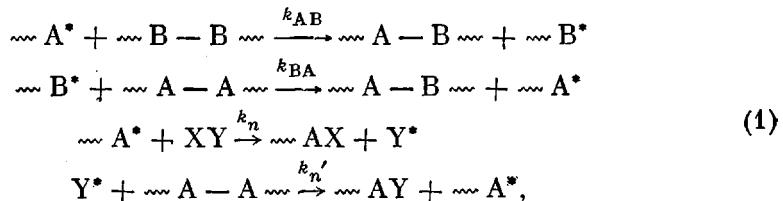
После нейтрализации катализатора пиридином пробы подвергали анализу. Хроматографически определяли расход метилала по ходу реакции. В качестве внутреннего стандарта применяли гексан. В работе использовали хроматографическую колонку длиной 2 м; носитель — целллит марки «545», адсорбент — апизон Н. Определяли также молекулярные веса и термостабильность проб. Подробно методика эксперимента описана в [2].

Об обменном взаимодействии полиформальдегида с полипараксилиленформалем. В результате реакции обменного взаимодействия изменяются молекулярные веса и доля термостабильного полимера. Мы исследовали изменение этих параметров в зависимости от различных начальных условий. Средневесовой молекулярный вес определяли вискозиметрически в растворе в диметилформамиде с 2 вес. % дифениламина [6], а термостабильность — по потере веса (навеска 0,1 г) в вакууме 10^{-3} мм при 200° за 1 час.

Начальные скорости накопления термостабильного сополимера и падение молекулярных весов, как и следовало ожидать, возрастают с увеличением концентрации катализатора и полипараксилиенформалля и с повышением температуры (рис. 1). Независимость предельных значений термостабильности и молекулярных весов от температуры (рис. 1, *B*) свидетельствует о равновесном характере процесса. Предельные значения термостабильности возрастают с увеличением концентрации катализатора и полипараксилиенформалля (рис. 1, *A*, *B*, кривые *a*), а предельные значения молекулярных весов уменьшаются.

Падение молекулярных весов полиформальдегида связано с введением полипараксилиенформалля, молекулярный вес которого намного меньше начального молекулярного веса полиформальдегида (полипараксилиенформаль можно рассматривать как низкомолекулярный передатчик цепи) и, наконец, связано также с возможным присутствием в реакционной системе неидентифицированных низкомолекулярных примесей. Несоответствие теоретически рассчитанных предельных молекулярных весов с экспериментально найденными может служить подтверждением наличия в системе активных примесей, участвующих в деструктивных реакциях полиформальдегида.

Исходя из наблюдаемых закономерностей, реакции обменного взаимодействия полиформальдегида и полипараксилиенформалля можно представить схемой



где A^* , B^* , Y^* — активные центры полиформальдегида, полипараксилиенформалля и низкомолекулярного вещества; $A - A$, $B - B$ — звенья полиформальдегида и полипараксилиенформалля; XY — низкомолекулярные примеси.

Резкое падение молекулярных весов в начальные моменты реакции двух гомополимеров свидетельствует о быстром установлении в системе наиболее вероятного молекулярно-весового распределения, для которого характерно отношение

$$\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2 \tag{2}$$

В этом случае термостабильность [7] можно представить следующим образом:

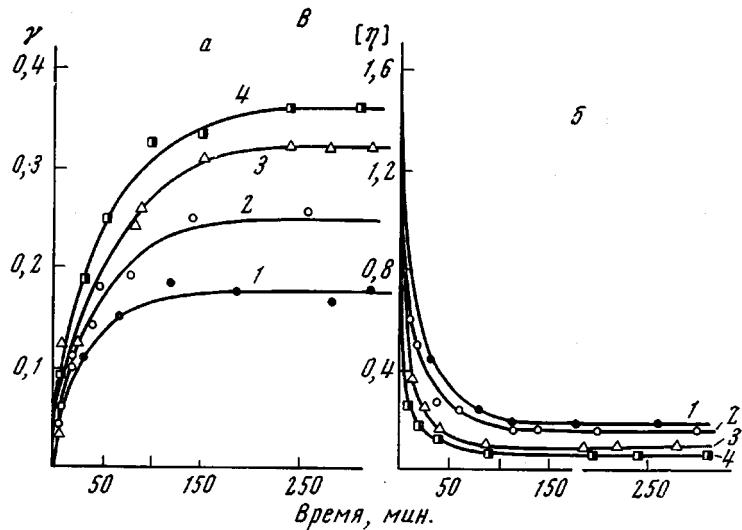
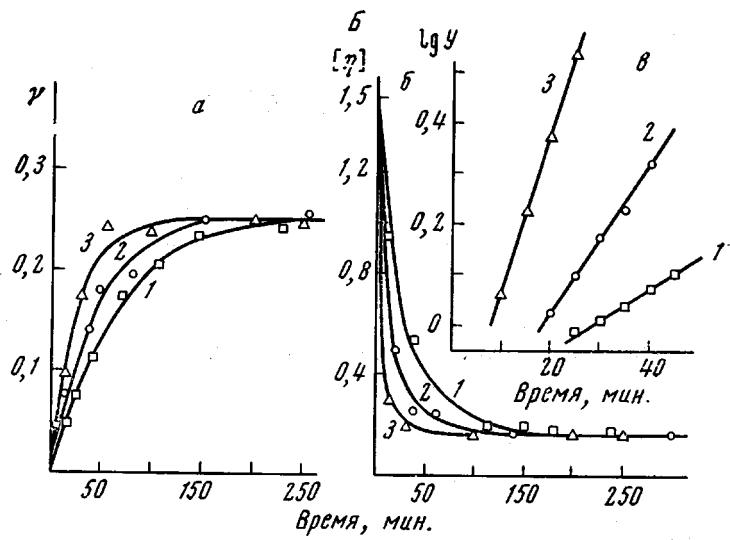
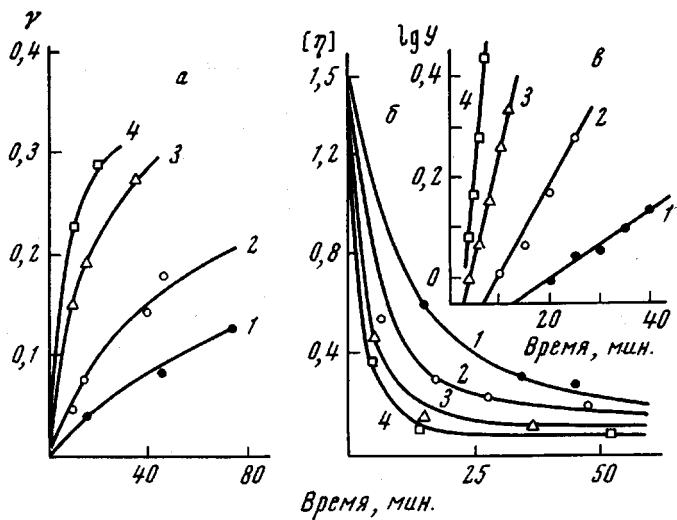
$$\gamma = \left(\frac{\bar{P}_n q}{1 - \bar{P}_n q} \right)^2, \tag{3}$$

где $q = m_B / m_A$ — отношение мольных концентраций звеньев типа B и A в сополимере; \bar{P}_n — среднечисленный коэффициент полимеризации.

При условии, что $m_A \gg m_B$ (именно в таких условиях был проведен эксперимент) и $A^* \gg B^*$, Y^* и при учете выражений (2) и (3) анализ

Рис. 1. Кинетические кривые накопления термостабильного полиформальдегида (*a*) и падения молекулярных весов (*b*) при взаимодействии полиформальдегида ($\bar{M}_w = 210\,000$) с полипараксилиенформаллем ($\bar{M}_w = 1500$); *в* — прямые, рассчитанные по формуле (4')

A — концентрация катализатора $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ (моль/л): 1 — $5 \cdot 10^{-4}$, 2 — 10^{-3} , 3 — $3 \cdot 10^{-3}$, 4 — 10^{-2} ; 50°; концентрация полиформальдегида (m_A) — 3,03 моль/л; полипараксилиенформалль (m_B) — 0,012 моль/л; *B* — концентрация катализатора 10^{-3} моль/л; m_A — 3,03; m_B — 0,012 моль/л; температура: 1 — 40, 2 — 50, 3 — 60°; *B* — концентрация катализатора 10^{-3} моль/л; m_A — 3,03 моль/л; 50°; m_A/m_B : 1 — 525, 2 — 250, 3 — 100; 4 — 52,5



схемы (1) для доли термостабильного полимера приводит к выражению

$$\bar{\gamma} = \frac{\bar{P}_w [m_B (1 - e^{-k_{AB} c_0 t}) + n_B^0 e^{-k_{AB} c_0 t}]}{2m_A + \bar{P}_w [m_B (1 - e^{-k_{AB} c_0 t}) + n_B^0 e^{-k_{AB} c_0 t}]}, \quad (4)$$

где c_0 — начальная концентрация катализатора; n_B^0 — начальная концентрация макромолекул полипарацисилиленформалая. Предельное значение термостабильности из выражения (4) равно

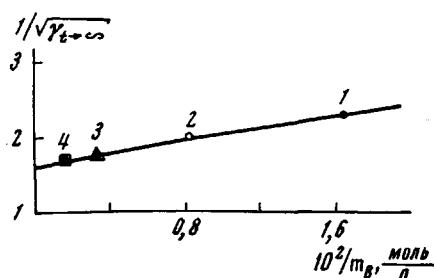


Рис. 2. Влияние исходного соотношения гомополимеров на предельное значение термостабильности. Значения m_A / m_B : 1 — 525; 2 — 250; 3 — 100; 4 — 52,5

$$\sqrt{\gamma_{t \rightarrow \infty}} = \frac{m_B \bar{P}_w^{t \rightarrow \infty}}{2m_A + m_B \bar{P}_w^{t \rightarrow \infty}} \quad (5)$$

Для количественных расчетов выражение (4) удобнее записать в виде

$$\begin{aligned} \lg Y &\equiv \lg \frac{m_B \bar{P}_w (1 - \bar{\gamma})}{m_B \bar{P}_w (1 - \bar{\gamma}) - 2m_A \bar{\gamma}} = \\ &= -\lg \left(1 - \frac{1}{\bar{P}_w^0} \right) + \frac{k_{AB} c_0}{2,3} t, \end{aligned} \quad (4')$$

где \bar{P}_w^0 — начальный среднечисленный коэффициент полимеризации полипарацисилиленформалая.

Как видно из рис. 1, A, B (прямые σ), экспериментальные результаты хорошо описываются уравнением (4). По углу наклона прямых σ (рис. 1, A, B), рассчитанных по выражению (4'), определены значения констант скоростей передачи активной полиоксиметиленовой цепи через атом кислорода макромолекулы полипарацисилиленформалая для катализической системы $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ в растворе в бензоле при различных концентрациях катализатора и различных температурах. Кинетические параметры рассматриваемой реакции следующие: k_{AB} (л/моль·сек): 0,252 (40°), 0,55 (50°) и 1,223 (60°); E_a — 15,3 ккал/моль; предэкспоненциальный множитель $2,5 \cdot 10^{11}$ л/моль·сек.

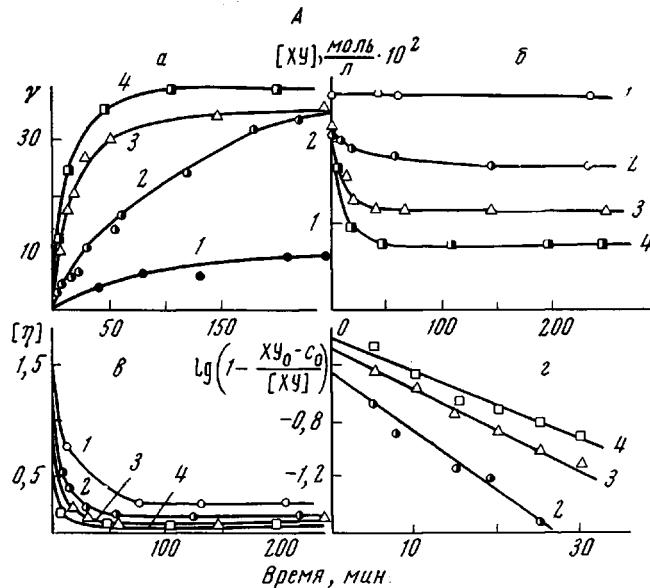


Рис. 3

По полученным экспериментальным результатам нетрудно оценить количество примесей, вносимых с реагентами в реакционную систему.

Для этого сравним величины полученных экспериментально молекулярных весов с теоретически рассчитанными.

С учетом соотношения (2) средневесовой коэффициент полимеризации можно выразить следующим образом:

$$\bar{P}_w^{t \rightarrow \infty} = \frac{2m_A}{c_0 + R_0 + XY}, \quad (6)$$

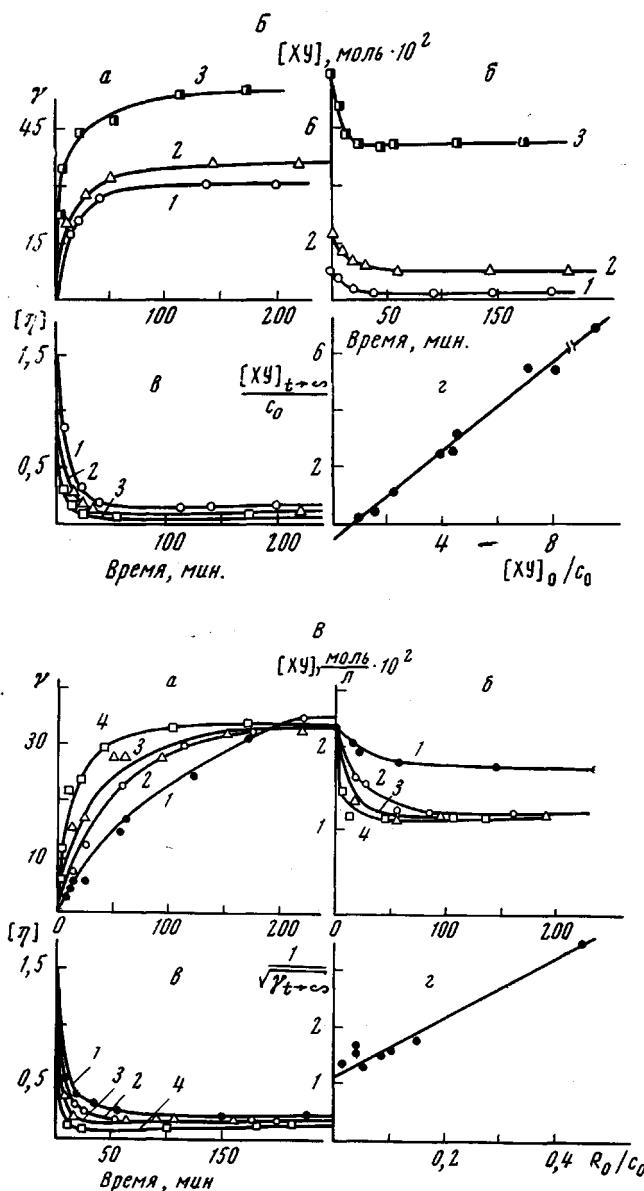


Рис. 3. Кинетические кривые изменения термостабильности (а), молекулярных весов (в) и расходования метилала (б) при концентрации $m_A = 3,03$ моль/л

A — концентрация катализатора SnCl_4 (c_0 , моль/л): 1 — 10^{-3} , 2 — $3 \cdot 10^{-3}$, 3 — $7 \cdot 10^{-3}$, 4 — 10^{-2} ; γ — прямые, рассчитанные по уравнению (9); B — $c_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; концентрация метилала $[XY]_0$, моль/л: 1 — 0,01; 2 — 0,022; 3 — 0,07; η — прямая, рассчитанная по уравнению (10); B — $c_0 = 10^{-3}$ моль/л; температура: 1 — 40, 2 — 50, 3 — 60, 4 — 70°; $\sqrt{\gamma_{t \rightarrow \infty}}$ — прямая, рассчитанная по уравнению (12)

где R_0 — начальная концентрация молекул гомополимеров, $XY = X + + \text{атв}$ — общая концентрация примесей, где X — концентрация низкомолекулярных примесей, вносимых в систему растворителем и полиформальдегидом, а атв — концентрация примесей, вносимых вместе с полипараксилиленформалем.

С учетом (6) выражение (5) можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{1}{\sqrt{\gamma_{t \rightarrow \infty}}} = 1 + a + \frac{1}{P_B^0} + \frac{c_0 + n_A^0 + X}{m_B}, \quad (5')$$

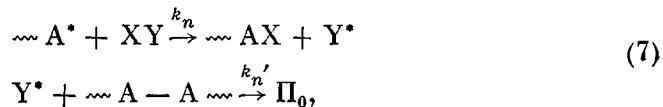
где n_A^0 — начальная концентрация макромолекул полиформальдегида.

Экспериментальные данные также хорошо описываются выражением (5') (рис. 2). По углу наклона прямой найдено количество примесей, вводимых в систему с растворителем и полиформальдегидом, которое составляет $3,4 \cdot 10^{-3}$ моль / л. С полипараксилиленформалем вносится 0,5 мв, что при $m_B = 0,012$ составляет 0,006 моль / л.

Кинетика получения полиформальдегида с метоксильными концевыми группами. Результаты проведенных экспериментов по взаимодействию полиформальдегида с метилалем показали, что как предельные значения молекулярных весов, так и термостабильности изменяются соответственно с изменением не только концентрации катализатора (рис. 3, A, кривые a , e), но и с изменением количества метилаля в системе (рис. 3, B, кривые a , e). Во всех опытах количество израсходованного метилаля практически соответствует начальной концентрации катализатора, поэтому можно полагать, что образовавшийся в результате передачи цепи метоксиметильный карбониевый ион лишь атакует полиформальдегидную цепь без дальнейшего разрыва цепи с образованием полимерного триалкилоксииевого иона.

Изменение температуры влияет как на начальные скорости расходования метилаля (рис. 3, B, кривые b) и накопления термостабильного полиформальдегида (рис. 3, B, кривые a), так и на начальные скорости падения молекулярных весов. Начальные скорости указанных величин также меняются с изменением начальной концентрации катализатора и метилаля.

Исходя из наблюдаемых закономерностей, реакции можно представить следующей кинетической схемой:



где Π_0 — ониевый ион, образовавшийся при атаке метоксильного карбониевого иона на атом кислорода полиформальдегида. Анализ схемы (7) с учетом равенств $A^* + Y^* + \Pi_0 = c_0$ и $[XY]_0 - [XY] = Y^* + \Pi_0$ показывает, что расходование метилаля можно представить следующим образом:

$$[XY] = \frac{[XY]_0 - c_0}{1 - \frac{c_0}{[XY]_0} e^{-([XY]_0 - c_0)k_n t}}. \quad (8)$$

Для количественных расчетов выражение (8) удобнее представить следующим образом:

$$\lg \left(1 - \frac{[XY]_0 - c_0}{[XY]} \right) = \lg \frac{c_0}{[XY]_0} - \frac{[XY]_0 - c_0}{2,3} k_n t \quad (9)$$

Из выражения (8) также следует

$$\frac{[XY]_{t \rightarrow \infty}}{c_0} = \frac{[XY]_0}{c_0} - 1 \quad (10)$$

Экспериментальные данные хорошо описываются выражениями (9) и (10) (рис. 3, A, B, прямые 2). Значение константы скорости реакции передачи активной полиоксиметиленовой цепи через атом кислорода метилала, рассчитанной по наклонам прямых (рис. 3, A, прямые 2), составляет 5,9 л/моль·сек при 40°.

При установлении в системе наиболее вероятного распределения (в данном случае оно устанавливается из-за деструктивных и обменных реакций) доля термостабильного полимера равна вероятности того, что произвольно выбранная макромолекула будет иметь метоксильные концевые группы с обоих концов:

$$\gamma = \left(\frac{[XY]_0 - [XY] - Y^*}{R_0 + c_0 + [XY]_0 - Y^* - [XY]} \right)^2 \quad (11)$$

Выражение (11) нельзя применять для количественных расчетов, поскольку остается неизвестным Y^* , однако с учетом (8) при $t \rightarrow \infty$ уравнение (11) можно преобразовать

$$\frac{1}{\sqrt{\gamma_{t \rightarrow \infty}}} = 1 + \frac{R_0}{c_0} \quad (12)$$

Выражение (12) хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 3, B, прямая 2).

Выводы

1. Экспериментально изучен процесс образования термостабильного полиформальдегида при обменном взаимодействии полиформальдегида с полипарақсилиенформалем и с метилалем.

2. Показано, что полученные экспериментальные закономерности хорошо описываются в рамках предложенных кинетических схем.

3. Найдена температурная зависимость константы скорости реакции передачи активной полиоксиметиленовой цепи через атом кислорода макромолекулы полипарақсилиенформала и константа скорости реакции передачи активной полиоксиметиленовой цепи через атом кислорода метилала при 40°.

Филиал Института физической химии

Поступила в редакцию
25 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Розенберг, А. И. Ефремова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 7, 2177, 1965.
- С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, 2042, 1969.
- Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, 35, 714, 1966.
- Н. С. Ениколопян, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, Изд-во АН СССР, 1966, стр. 431.
- Н. К. Мощинская, О. В. Шевченко, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 10, 4, 1967.
- И. М. Бельговский, Л. С. Сахоненко, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1967.
- С. П. Давтян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 185, 1309, 1969.

KINETICS OF THERMOSTABILIZATION OF POLYFORMALDEHYDE

S. P. Davtyan, B. A. Komarov, B. A. Rosenberg, N. S. Entikolopyan

Summary

Copolymer of formaldehyde with aromatic nuclei in the main chain and the homopolymer with methoxyl end groups have been prepared. Kinetics of the exchange reaction of polyformaldehyde with polyparaxylyleneformal and methylal have been studied and the main parameters of the process have been calculated.