

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1976

УДК 541(64+127):547(281.1+422)

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА С 1,3-ДИОКСОЛАНОМ В РАСТВОРЕ БЕНЗОЛА

Л. Л. Иванова, Н. А. Гребенникова, Г. П. Соколова,  
Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян

Изучена кинетика сополимеризации формальдегида ( $M_1$ ) с 1,3-диоксоланом ( $M_2$ ) в растворе бензола при  $40^\circ$  с катализатором  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ . Найдено значение константы перекрестного роста  $M_2$  на формальдегидном активном центре ( $k_{12}=13 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$ ). Рассчитаны приблизительные значения  $k_{21}$  и  $k_{22}$ . Сополимеризация формальдегида с 1,3 диоксоланом описывается единичными с гомополимеризацией представлениями о механизме протекания процесса.

Повышение термостабильности полиформальдегида (ПФА) к деструкции в процессе переработки возможно введением в структуру полимера небольших количеств С—С-связей [1–3]. Среди сомономеров, способных сополимеризоваться с формальдегидом и образующих С—С-связи, наибольшее внимание уделено 1,3-диоксолану [3, 4]. Следует отметить, что особый интерес представляют сополимеры с небольшими добавками 1,3-диоксолана (до 5% звеньев в цепи), так как только в этом случае практические сохраняются ценные физико-механические свойства ПФА.

Исследование некоторых кинетических закономерностей катионной сополимеризации формальдегида с 1,3-диоксоланом в углеводородных растворителях проведены в работах [4–7]. Однако все эти работы носят качественный характер.

Цель настоящей работы – количественное описание процесса сополимеризации формальдегида с 1,3-диоксоланом в растворе бензола при  $40^\circ$ . В качестве инициатора использован эфират трехфтористого бора.

Методика эксперимента и характеристика исходных веществ, кроме 1,3-диоксолана, даны в работе [8]. 1,3-Диоксолан сначала кипятили и перегоняли с дилитийстильбеном, отбирая фракцию с т. кип.  $74,5^\circ$ . Затем многократно переконденсировали на вакуумной установке над сплавом К–На и хранили над свежей порцией сплава К–На. По мере необходимости очищенный таким образом 1,3-диоксолан перемораживали в ампулу и использовали в течение не более 3 дней. За расходом 1,3-диоксолана следили методом ГЖХ на хроматографе «Цвет-1-64» с пламенно-ионизационным детектором ДИП-1. В качестве неподвижной фазы использовали апиезон N и полиэтиленгликоль-2000 на носителе целин-545.

В настоящей работе использован довольно узкий интервал концентраций катализатора –  $8 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Это связано с тем, что при более низких его концентрациях выход полимера запределяется на ранних стадиях, а при более высоких процесс по формальдегиду протекает в диффузионной области [8], что затрудняет исследование. Выбор интервала концентраций 1,3-диоксолана ( $0,026$ – $0,3$  моль/л), как уже отмечалось, продиктован тем, что влияние «стабилизирующего» сомономера должно быть минимальным на физико-механические свойства продукта.

На рис. 1 точками приведена зависимость расходования 1,3-диоксолана во времени для различных начальных концентраций 1,3-диоксолана и ка-

тилизатора. Сплошными линиями изображены теоретические кривые, речь о которых пойдет позже. Видно, что характер кривых во всех случаях одинаков. Можно отметить следующие особенности расходования 1,3-диоксолана.

1. Скорость расхода 1,3-диоксолана максимальна в нулевой момент времени, в то время как при гомополимеризации 1,3-диоксолана [9] на катализаторе (эфирате  $\text{BF}_3$ ) его расход начинается после некоторого периода индукции и носит автокатализический характер. Автокатализ при гомополимеризации 1,3-диоксолана объясняется медленным инициированием [9]. Поскольку гомополимеризация формальдегида в бензоле на этом же катализаторе протекает с мгновенным инициированием [8], можно по-

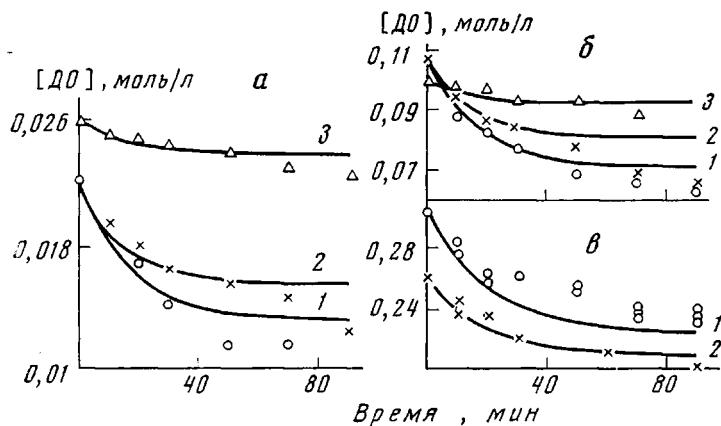


Рис. 1. Изменение концентрации 1,3-диоксолана [ДО] во времени. Катализатор —  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ , бензол,  $40^\circ$ ;  $[\text{ДО}]_0 = 0,022 - 0,026$  (а);  $0,1 - 0,106$  (б) и  $0,26 - 0,303$  моль/л (в);  $c_0 \cdot 10^3 = 3$  (1); 2 (2) и  $0,8$  моль/л (3)

лагать, что при сополимеризации 1,3-диоксолан в реакции инициирования не участвует, а расходуется только за счет роста цепи.

2. Наблюдается падение скорости расходования 1,3-диоксолана во времени. Это падение вероятнее всего связано с гибелю активных центров, которая присуща гомополимеризации формальдегида [8]. Действительно, использованные в этой работе концентрации 1,3-диоксолана гораздо ниже, чем выход полимера (0,3 моля 1,3-диоксолана на 8–9 основных моля полимера), поэтому 1,3-диоксолан не может изменить существенно картину гибели активных центров.

При постоянной концентрации 1,3-диоксолана его расход увеличивается с ростом концентрации катализатора. Однако, как видно из рис. 2, при концентрации 1,3-диоксолана выше, чем 0,026 моль/л, даже начальная скорость расхода 1,3-диоксолана не пропорциональна концентрации активных центров в нулевой момент времени\*. Этот факт не является неожиданным, поскольку скорость расходования мономеров в сополимеризации является сложной величиной. Для 1,3-диоксолана она будет иметь вид

$$w = d[\text{ДО}]/dt = -[\text{ДО}] (k_{12}[\Phi^+] + k_{22}[\text{ДО}^+]), \quad (2)$$

где  $[\text{ДО}]$  — текущая концентрация 1,3-диоксолана;  $k_{12}$ ,  $k_{22}$  — константы скоростей роста на формальдегидных  $[\Phi^+]$  и диоксолановых  $[\text{ДО}^+]$  активных центрах соответственно.

\* Поскольку 1,3-диоксолан не участвует в реакции инициирования, концентрация активных центров в нулевой момент времени  $[c_0^*]$  равна исходной концентрации катализатора  $[c_0]$  минус  $3,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л [8]

$$[c_0^*] = [c_0] - 3,6 \cdot 10^{-4} \quad (1)$$

Поскольку первая экспериментальная проба взята через 10 мин. от начала сополимеризации, величина начальной скорости, взятая по кривой расхода 1,3-диоксолана, может зависеть от суммы членов выражения (2). Вероятнее всего замедление скорости расхода 1,3-диоксолана связано со вторым членом выражения (2)  $k_{22}[\text{ДО}^+]$ . Действительно, с одной стороны, замедление тем больше, чем выше исходная концентрация 1,3-диоксолана; с другой,— чем выше концентрация 1,3-диоксолана, тем больше в системе диоксолановых активных центров. В свою очередь,  $k_{22}$  должна быть меньше  $k_{12}$ , поскольку стабильность диоксоланового активного центра должна быть больше, а активность меньше, чем у полиформальдегидного [10]. В соответствии с механизмом, предложенным нами для гомополимеризации формальдегида [8], скорость изменения концентрации формальдегидных активных центров имеет вид

$$d[\Phi^+]/dt = k_{22}[\text{ДО}^+][M] - k_{12}[\Phi^+][\text{ДО}] - k_r[\Phi^+], \quad (3)$$

где  $[M]$  — текущая концентрация формальдегида;  $k_r$  — константа скорости реакции гибели формальдегидных активных центров.

Аналогичную формулу можно записать и для диоксолановых активных центров

$$d[\text{ДО}^+]/dt = k_{12}[\Phi^+][\text{ДО}] - k_{22}[\text{ДО}^+][M] - k_r'[\text{ДО}^+] \quad (4)$$

Величина  $k_r$  известна из опытов по гомополимеризации и равна  $0,06 \text{ мин}^{-1}$  [8]. Величина константы скорости реакции гибели 1,3-диоксолановых активных центров  $k_r'$ , вообще говоря, должна быть меньше величины  $k_r$ . Действительно, как уже отмечалось [8], гибель формальдегидных активных центров вероятнее всего является физической, связанной с гетерогенным характером процесса. Растворимость диоксоланового активного центра должна быть больше, поскольку полидиоксолан — растворимый полимер. Однако концентрация диоксолановых звеньев в сополимере мало меняется по ходу и не превышает величины  $10^{-2} \text{ моль/осново-моль}$ , поэтому с большой степенью точности можно считать  $k_r' = k_r$ . Тогда суммарная концентрация активных центров по ходу полимеризации при учете мгновенного инициирования будет равна

$$[\Phi^+] + [\text{ДО}^+] = (c_0 - 3,6 \cdot 10^{-4}) e^{-k_r t} \quad (5)$$

Таким образом, чем больше диоксолановых активных центров в системе, тем меньше концентрация формальдегидных активных центров и тем меньше скорость расходования 1,3-диоксолана.

При концентрации 1,3-диоксолана  $0,026 \text{ моль/л}$  (кривая 1, рис. 2) наблюдается прямая пропорциональность начальной скорости расхода 1,3-диоксолана от концентрации активных центров в нулевой момент времени. Значит, концентрация диоксолановых активных центров в этом случае гораздо меньше концентрации формальдегидных активных центров и членом  $k_{22}[\text{ДО}^+]$  в выражении (2) можно пренебречь. Тогда тангенс угла наклона этой прямой даст нам величину константы скорости реакции перекрестного роста 1,3-диоксолана на формальдегидном активном центре  $k_{12} = 13 \text{ л/моль·мин.}$

В настоящее время в литературе нет количественных данных о константе скорости реакции роста 1,3-диоксолана на диоксолановом активном центре в растворе бензола на катализаторе (эфирате  $\text{BF}_3$ ). Для раствора хлористого метилена эта величина равна  $4,08 \text{ л/моль·мин}$  [11]. Поскольку полярность бензола меньше полярности хлористого метилена, эффективная константа скорости реакции роста 1,3-диоксолана на диоксолановом активном центре в нем также должна быть меньше  $k_{12} \leq 4 \text{ л/моль·мин.}$

Поскольку длина полимерных цепей велика, скорость взаимного превращения одних активных центров в другие должна быть высокой. Исходя из этого, можно применить метод стационарных концентраций для взаимного превращения активных центров, т. е.

$$k_{21}[\text{ДО}^+][\text{M}] = k_{12}[\Phi^+][\text{ДО}] \quad (6)$$

Тогда, принимая во внимание уравнение (5), выражение для концентрации диоксолановых активных центров будет иметь вид

$$[\text{ДО}^+] = \frac{c_0 e^{-k_{12} t}}{1 + k_{21}[\Phi]/k_{12}[\text{ДО}]} \quad (7)$$

Для того чтобы оценить концентрацию диоксолановых активных центров, необходимо знать величину константы скорости реакции роста формальдегида на диоксолановом активном центре  $k_{21}$ .

Казалось бы, что ответ на этот вопрос может дать зависимость выхода сополимера во времени. На рис. 3 точками дана экспериментальная зависимость выхода сополимера при различных исходных концентрациях 1,3-диоксолана для разных концентраций катализатора; сплошные линии — теоретические кривые, речь о которых пойдет ниже. Для сравнения приведены экспериментальные значения выхода гомополимера. Из рис. 3

следует, что введение 1,3-диоксолана если и уменьшает выход полимера, то незначительно. Если учесть, что разброс есть в ту и другую сторону от гомополимеризации, то можно считать, что от введения 1,3-диоксолана выход полимера практически не меняется:  $k_{21} = k_{11} = 6000 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$  [8].

Проанализируем выражение (7). Подставим численное значение констант скоростей реакции перекрестного роста цепей, учитывая, что максимальная концентрация 1,3-диоксолана 0,3 моль/л, а минимальная концентрация формальдегида по ходу полимеризации при концентрации катализатора  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л, как мы показали ранее, равна 0,012 моль/л [8], тогда

$$[\text{ДО}^+] = 0,051 \cdot c_0 e^{-k_{12} t}, \quad (8)$$

т. е. максимальная концентрация диоксолановых активных центров не превышает 5% от общей их концентрации. Если же концентрация формальдегида больше, а концентрация 1,3-диоксолана меньше, концентрацией диоксолановых активных центров можно пренебречь. Это означает, что если константа скорости реакции перекрестного роста формальдегида на диоксолановом активном центре так же велика, как при гомополимеризации, не только зависимость начальной скорости расхода 1,3-диоксолана от концентрации катализатора, но и расход 1,3-диоксолана во времени должны описываться выражением с одной константой скорости реакции роста  $k_{12} = 13 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$ . Экспериментально этого не наблюдается.

Для того чтобы максимальная концентрация диоксолановых активных центров была соизмерима с концентрацией активных центров, находящихся в системе, константа скорости реакции перекрестного роста формальдегида на диоксолановом активном центре должна быть на два порядка меньше константы скорости роста формальдегида при гомополимеризации. Выражение (2) с учетом выражений (5) и (6) будет иметь вид

$$\frac{d[\text{ДО}]}{dt} = - \frac{k_{12}[\text{ДО}]c_0 e^{-k_{12} t}}{k_{21}[\text{M}] + k_{12}[\text{ДО}]} (k_{21}[\text{M}] + k_{22}[\text{ДО}]) \quad (9)$$

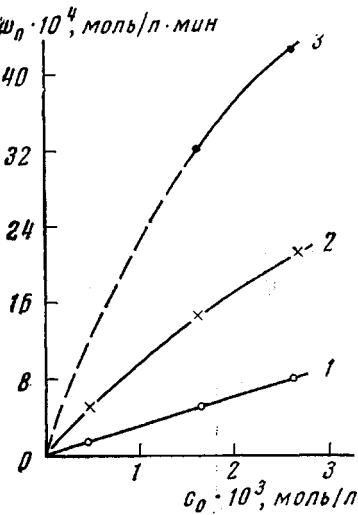


Рис. 2. Зависимость начальной скорости расхода 1,3-диоксолана от концентрации катализатора.  $[\text{ДО}]_0, \text{ моль/л}: 1 - 0,026; 2 - 0,106; 3 - 0,26$

Его невозможно решить без знания изменения текущей концентрации формальдегида и выхода полимера. Поскольку процесс полимеризации протекает в диффузионной или переходной области по формальдегиду и концентрация его в растворе зависит от выхода полимера [8], соответствующие выражения будут иметь вид:

$$\begin{aligned} d[M]/dt = & D([M]_0 - \alpha[P] - [M]) - \\ & - [M](k_{11}[\Phi^+] + k_{21}[\text{ДО}^+]) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} d[P]/dt = & [M](k_{11}[\Phi^+] + k_{21}[\text{ДО}^+]) + \\ & + [\text{ДО}](k_{12}[\Phi^+] + k_{22}[\text{ДО}^+]), \end{aligned} \quad (11)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии формальдегида в раствор (константа скорости растворимости), равный  $0,45 \text{ мин}^{-1}$ ;  $[M]_0$  – концентрация насыщения формальдегидом чистого бензола, равная  $0,5 \text{ л/моль}$ ;  $\alpha$  – безраз-

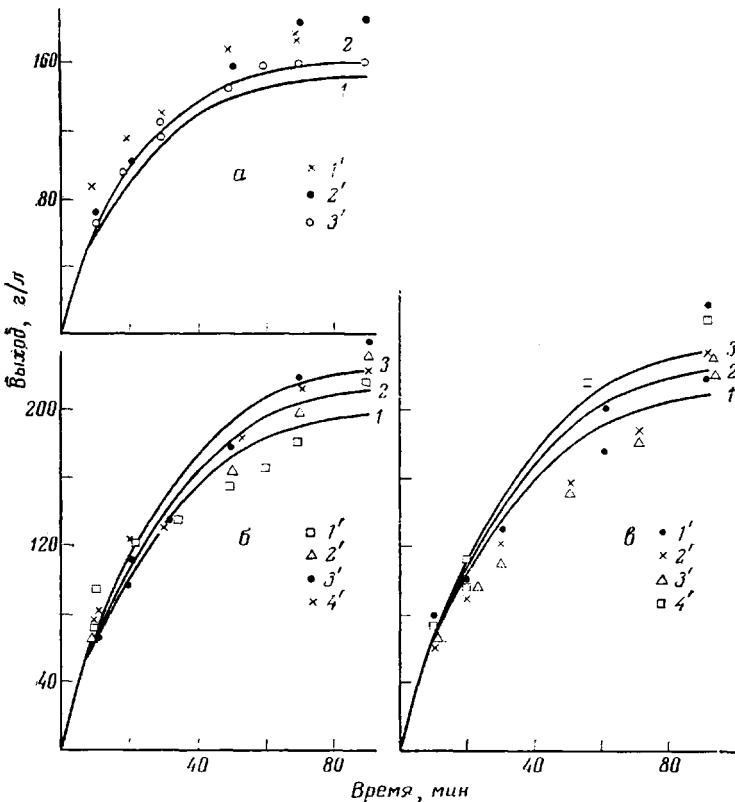


Рис. 3. Кинетические кривые выхода полимера по ходу процесса:

$a - c_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; [\text{ДО}]_0 = 0,1 \text{ (1, 1')}; 0,0266 \text{ моль/л (2, 2') и выход гомополимера (3')}; b - c_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; [\text{ДО}]_0 = 0,26 \text{ (1, 1')}; 0,106 \text{ (2, 2')}; 0,022 \text{ моль/л (3, 3') и выход гомополимера (4')}; в - c_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; [\text{ДО}]_0 = 0,303 \text{ (1, 1')}; 0,106 \text{ (2, 2')}; 0,0228 \text{ моль/л (3, 3') и выход гомополимера (4')}$

мерный коэффициент зависимости концентрации насыщения формальдегидом реакционной смеси от выхода полимера, равный  $0,04$ ;  $[P]$  – концентрация сополимера в осново-моль/л.

Решение системы уравнений (9)–(11) в аналитическом виде не может быть получено; ее можно решить с помощью ЭВМ. Программа для решения этой системы при величине констант скоростей реакций перекрестного роста  $k_{12}=13 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$ ;  $k_{21}=50 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$ ;  $k_{22}=0,109 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$  была составлена З. Г. Вакиной под руководством А. И. Вольперта.

На рис. 1 приведены теоретические кривые, полученные при решении

этой системы уравнений. Видно, что расход 1,3-диоксолана и выход полимера при различных исходных концентрациях 1,3-диоксолана и катализатора, рассчитанные теоретически, довольно хорошо совпадают с экспериментом. Величина константы скорости реакции роста  $k_{22}$  выбрана нами произвольно, исходя из предположения, что произведение относительных констант при сополимеризации в «идеальном» случае

$$k_{12}/k_{21} \cdot k_{11}/k_{12} = 1 \quad (12)$$

Примерно такие же теоретические зависимости можно получить, если взять значения констант скоростей реакции роста  $k_{21}=23$  и  $k_{22}=5$  л/моль·мин. В этом случае произведение относительных констант скоростей реакций роста существенно отличается от единицы, но значение величины  $k_{22}$  приближается к максимально возможному. Присутствие формальдегида не должно сказываться на величине константы роста 1,3-диоксолана на диоксолановом активном центре, поэтому, казалось бы, что более вероятны константы  $k_{21}=23$  и  $k_{22}=5$  л/моль·мин. Однако используемая нами концентрация 1,3-диоксолана гораздо ниже равновесной (равновесная концентрация 1,3-диоксолана при 40° равна 1,5 моль/л) [12]. В таких условиях кажущаяся константа скорости реакции одноименного роста может быть гораздо ниже и поэтому величина  $k_{22}=0,109$  л/моль·мин более вероятна, чем  $k_{22}=5$  л/моль·мин.

Отклонение теоретических кривых расхода 1,3-диоксолана от экспериментально найденных на поздних стадиях процесса можно объяснить либо протеканием реакции передачи цепи с разрывом, когда реакции роста практически прекратились, либо медленной адсорбцией 1,3-диоксолана на полимере. Выбрать какую-либо из этих причин в настоящее время не представляется возможным. Для выяснения возможностей расходования 1,3-диоксолана не на сополимеризацию нами был поставлен следующий эксперимент. В обычных условиях гомополимеризации формальдегида в систему прекращали подачу мономера и в течение 1 часа реакционную смесь продували сухим чистым аргоном с тем, чтобы полимеризационные активные центры погибли, а физическое состояние системы не было нарушено введением какого-либо компонента. Спустя 1 час, продувку в систему формальдегида возобновляли, но выход полимера при этом не увеличивался, т. е. активные центры по отношению к формальдегиду гибли. В такую неактивную систему вводили 1,3-диоксолан и при этом наблюдался его небольшой расход, хотя трудно сказать, какая из указанных выше причин за него ответственна.

Изменение концентрации 1,3-диоксолана во времени в присутствии полимера (получен в течение 1 часа при  $c_0=8 \cdot 10^{-4}$  моль/л) приведено ниже.

Время от начала опыта, мин.	0	3	40	94
Концентрация полимера, г/л	183	183	183	183
Концентрация 1,3-диоксолана, моль/л	0,172	0,149	0,143	0,142

Мы не ставили своей задачей точное определение констант скоростей реакций  $k_{21}$  и  $k_{22}$ , поскольку это в настоящее время затруднительно. Удивительным является тот факт, что уменьшение константы скорости реакции перекрестного роста формальдегида на диоксолановом активном центре на два порядка при малых добавках (до 2 об. % к растворителю) не приводит к заметному уменьшению выхода сополимера. Вместе с тем становится понятным многократно наблюдаемое нами явление резкого снижения выхода нерастворимого сополимера в тех случаях, когда концентрация 1,3-диоксолана превышает 10 об. % к растворителю. Таким образом, протекание процесса сополимеризации формальдегида с 1,3-диоксоланом в переходной или диффузационной области по формальдегиду приводит к кажущемуся противоречию между скоростью расхода 1,3-диоксолана и выходом сополимера. Предположение о том, что константа ско-

ности реакции роста формальдегида на диоксолановом активном центре на два порядка меньше константы скорости роста формальдегида при гомополимеризации, снимает это противоречие. Величина константы роста 1,3-диоксолана на формальдегидном активном центре  $k_{12}=13$  л/моль·мин. Кроме того, нам удалось единым представлением о механизме протекания процесса описать как гомо-, так и сополимеризацию формальдегида с 1,3-диоксоланом.

Отделение института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
5 IX 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Weissertel, E. Fischer, K. Gutweiler, *Kunststoffe*, 54, 410, 1964.
2. M. Bacaredda, M. Giorgini, A. Lucchesi, F. Morelli, R. Taratarelli, *J. Polymer Sci.*, 7, A-1, 209, 1969.
3. Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон, Химия и технология полиформальдегида, «Химия», 1968, стр. 137.
4. Л. С. Шпичинецкая, Н. В. Орлова, С. А. Вольфсон, Пласт. массы, 1969, № 11, 19.
5. Е. А. Милицкова, Н. А. Шугаева, Б. Н. Карапоров, Б. П. Гришин, Пласт. массы, 1973, № 3, 9.
6. A. Barbat, E. Kovacs, *Chem. Oil and Gas in Romania*, 4, 47, 1968.
7. H. D. Hermann, K. Weissertel, *Makromolek. Chem.*, 94, 91, 1966.
8. Л. Л. Иванова, Н. А. Гребенникова, Г. П. Соколова, Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A17, 1229, 1975.
9. А. А. Кузнецов, В. И. Йржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 192, 1281, 1970.
10. Ю. Н. Смирнов, Диссертация, 1972.
11. Б. А. Комаров, В. В. Золотухин, Т. И. Пономарева, Г. А. Фурман, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A17, 691, 1975.
12. В. И. Йржак, Диссертация, 1967.