

УДК 541.64 : 547.258.11

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Габуния М. Б., Трофимова Г. М., Кедрина Н. Ф.,  
Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С.

Установлены кинетические закономерности полимеризации формальдегида в растворе в толуоле в реакторе смешения непрерывного действия в присутствии несимметричных органических соединений четырехвалентного олова. Обнаружена неизменность концентрации макромолекул полимера в диапазоне концентраций катализатора  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л и малая зависимость ее от концентрации добавленной воды. Предложен механизм полимеризации, предполагающий инициирование с участием примеси к формальдегиду, активированной оловоорганическим катализатором, и катализитическую реакцию передачи цепи через воду.

Известна большая чувствительность полимеризации формальдегида (**ФА**) к воде как агенту передачи цепи при использовании в качестве катализаторов кислот и оснований Льюиса или их комплексов [1]. Интенсивное протекание реакции передачи цепи приводит к ограничению ММ полиформальдегида (**ПФА**). В связи с этим при получении высокомолекулярного **ПФА** требуется тщательная очистка и осушка растворителей и мономера. Очистка последнего от примесей представляет серьезные технические трудности.

Оловоорганические соединения – особый класс катализаторов полимеризации **ФА**, поскольку осуществляемая в их присутствии реакция мало чувствительна к примесям воды в системе. По данным работ [2, 3], в присутствии оловоорганических соединений высокомолекулярные полимеры **ФА** могут быть получены даже при содержании воды до 6 вес. %.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетических закономерностей и механизма полимеризации **ФА** в присутствии несимметричных органических соединений четырехвалентного олова.

Полимеризацию проводили при непрерывной подаче газообразного **ФА** в раствор катализатора в толуоле при  $30^\circ$  в реакторе смешения непрерывного действия. Схема установки полимеризации **ФА** аналогична приведенной в работе [4]. Скорость подачи растворителя 0,016 л/мин, время пребывания в реакторе 4 мин. Методом индикатора (мономера или полимера) показано, что отклик реактора соответствует режиму идеального смешения в широком интервале концентрации **ПФА**. Газообразный **ФА** получали при термическом разложении ( $175$ – $180^\circ$ ) предварительно осущененного  $\alpha$ -полиоксиметиlena, очищали в четырех последовательно соединенных ловушках при  $-(16$ – $18^\circ)$ . Содержание примесей в **ФА** после очистки: воды <0,05, метанола 0,01–0,03, муравьиной кислоты <0,02, метилала и метилформиата в сумме 0,03–0,04 вес. % [4]. Толуол очищали и сушили стандартными методами [5]. Содержание воды в толуоле составляло 0,005 вес. %. Катализаторы – ацетат три-*n*-бутилолова (**АТБО**), олеат-три-*n*-бутилолова (**ОТБО**), лауринат три-*n*-бутилолова (**ЛТБО**), бромид трифенилолова (**БТФО**) квалификации ч. д. а. имели характеристики, соответствующие литературным. Растворы катализатора в толуоле готовили в атмосфере сухого аргона. Полимеры промывали метанолом и эфиrom и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Вязкость растворов **ПФА** (концентрация 0,03 г/дл) в **ДМФА** в присутствии 2 вес. % дифениламина измеряли при  $150^\circ$ , ММ рассчитывали по уравнению  $\eta = 4,44 \cdot 10^{-4} M_n^{0,86}$  [6].

На рис. 1 приведены зависимости стационарных значений концентраций **ФА** и **ПФА** и молекулярной массы **ПФА** от концентрации катализатора **ОТБО**. При низких концентрациях катализатора характер зависимости

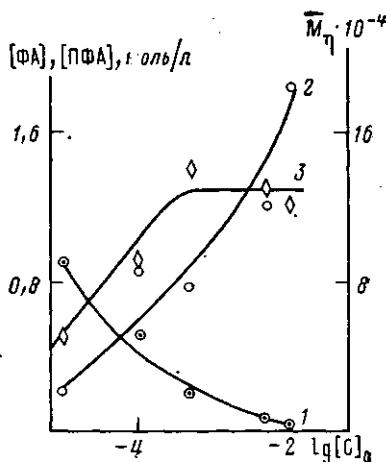


Рис. 1. Зависимость стационарных значений концентрации ФА (1), ПФА (2) и средней молекулярной массы М<sub>n</sub> (3) от концентрации катализатора ОТБО

Рис. 2. Зависимость концентрации макромолекул от концентрации катализатора (а) и воды в растворе (б). а: 1 — АТБО, 2 — ЛТБО, 3 — ОТБО, 4 — БТФО; б: [АТБО]= $3 \cdot 10^{-5}$  (1) и  $1 \cdot 10^{-4}$  (2); [ЛТБО]= $5 \cdot 10^{-4}$  (3) и  $1 \cdot 10^{-2}$  (4); [БТФО]= $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (5)

Рис. 1

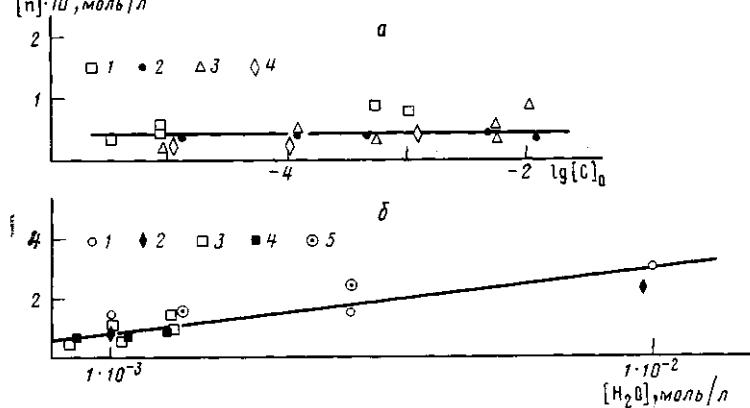


Рис. 2

сохраняется и в случае катализаторов АТБО, ЛТБО, БТФО. Однако при концентрации катализатора выше  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л наблюдается симбатное падение выхода и молекулярной массы ПФА. На основании приведенных данных была найдена зависимость концентрации макромолекул от содержания катализатора в системе (рис. 2, а). Концентрацию макромолекул [n] рассчитывали по формуле

$$[n] = \frac{[\text{ПФА}]}{\bar{M}_n} \cdot 30 \cdot 1,84,$$

где 30 — молекулярная масса ФА; 1,84 — отношение  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ , рассчитанное в предположении наиболее вероятного ММР [7]. Как следует из рис. 2, а, концентрация макромолекул не зависит от концентрации катализатора в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Такая зависимость типична для всех изученных оловоорганических соединений.

Концентрацию макромолекул в полимеризационной системе можно оценить из уравнения материального баланса при учете реакции передачи цепи, которая является основной реакцией ограничения полимерной цепи при полимеризации ФА

$$d[n]/dt = \beta[C]_0 + k_n[X][C^*] - \beta[n], \quad (1)$$

где [n], [X], [C]<sub>0</sub> и [C<sup>\*</sup>] — концентрации макромолекул, передатчика цепи, начальная и действующая концентрации катализатора соответственно;  $k_n$  — константа скорости реакции передачи цепи;  $\beta = 1/\tau$ , где  $\tau$  — время пребывания полимеризата в реакторе. При условии стационарности и в пред-

положении равенства  $[C^{\cdot}] = [C]_0$  концентрация макромолекул

$$[n] = \frac{[C]_0(\beta + k_n[X])}{\beta} \quad (2)$$

Согласно формуле (2), концентрация макромолекул должна зависеть от концентрации катализатора, что противоречит экспериментальным результатам.

Концентрация макромолекул может оставаться постоянной в таком широком диапазоне концентраций катализатора (от  $[n] \ll [C]_0$  до  $[n] \gg [C]_0$ ) только при условии, что количество полимерных цепей определяется не катализатором, а другими частицами. Катализатор же лишь обеспечивает возможность реакции роста цепи, т. е. оловоорганическое соединение выполняет в данном случае роль истинного катализатора, а не инициатора полимеризации.

Можно предположить, что в полимеризационной системе присутствует в постоянной концентрации примесь, неактивная сама по себе, но способная присоединять мономер в присутствии катализатора. Если при этом роль реакции передачи цепи мала, то концентрация макромолекул будет постоянной в широком интервале концентраций катализатора. При условии  $[n] > [C]_0$  рост всех частиц возможен только в случае быстрого перехода катализатора от одной частицы к другой. В связи с этим в данный момент будут расти только макромолекулы, связанные с катализатором. Длина не связанных с катализатором макромолекул при этом не изменяется. Если переход катализатора от одной частицы к другой происходит быстро, все макромолекулы будут расти приблизительно с одинаковой скоростью. При таком механизме очевидно, что увеличение концентрации катализатора будет приводить к увеличению как выхода, так и ММ полиформальдегида за счет увеличения доли растущих макромолекул и времени пребывания частиц в активном состоянии, что согласуется с данными рис. 1.

Из всех известных для данной системы примесей только вода, поступающая с формальдегидом, обеспечивает стационарную концентрацию в растворе  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, близкую к оцениваемой концентрации макромолекул  $(4-8) \cdot 10^{-4}$  моль/л. Поскольку известно, что вода активно реагирует с ФА с образованием метиленгликоля, трудно представить наличие несвязанной воды в среде газообразного ФА. В связи с этим можно предположить, что зарождение активных центров полимеризации происходит на примесях метиленгликоля, вносимых с мономером. В пользу такого предположения свидетельствует также склонность оловоорганических соединений к образованию донорно-акцепторных комплексов со спиртами [8].

Уравнение материального баланса для макромолекул при условии малой роли реакции передачи цепи и очень быстрой реакции инициирования на примеси будет иметь вид

$$d[n]/dt = W_r[X_r] - \beta[n], \quad (3)$$

где  $W_r$  — удельная нагрузка по ФА;  $[X_r]$  — концентрация примеси в газе.

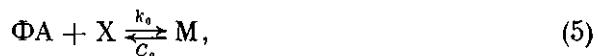
Отсюда при условии стационарности может быть найдена концентрация макромолекул

$$[n] = W_r[X_r]/\beta \quad (4)$$

Следовательно, концентрация макромолекул не зависит от концентрации катализатора только при таком необычном механизме инициирования с участием примесей к газообразному мономеру.

Предложенная схема реакции предполагает нечувствительность катализатора к воде, присутствующей в растворителе. Для выяснения роли воды в полимеризации в присутствии оловоорганических соединений была изучена кинетика полимеризации ФА при введении добавок воды от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л; воду вводили в растворитель. Было показано, что стационарные значения концентрации мономера и полимера не зависят от концентрации добавленной воды, ММ падает с увеличением концентрации воды.

Зависимость концентрации макромолекул от концентрации воды приведена на рис. 2, б. Найденная зависимость идентична для всех изученных катализаторов и нечувствительна к изменению концентрации катализатора в пределах  $3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Как следует из рис. 2, б концентрация макромолекул растет линейно с увеличением концентрации воды. Однако количество макроцепей при этом значительно меньше количества введенной воды, что указывает на малую роль реакции передачи цепи. Последнее может быть связано с тем, что передача цепи осуществляется не непосредственно через воду, а через аддукт ФА с водой (возможно, метиленгликоль или растворимые олигомеры ФА, которые образуются в результате катализитической реакции ФА с водой)



где М — метиленгликоль или олигомеры ФА; X — вода.

Выражение для концентрации макромолекул в этом случае находим из уравнений материального баланса при условии стационарности для концентрации макромолекул

$$\frac{d[n]}{dt} = W_r[X_r] + k_0[\text{ФА}] [C]_0[X] - \beta[n], \quad (6)$$

$$\text{воды} \quad d[X]/dt = \beta[X]_0 - k_0[\text{ФА}] [C]_0[X] - \beta[X] \quad (7)$$

и формальдегида

$$d[\text{ФА}]/dt = k_m([\text{ФА}]_n - [\text{ФА}]) - k_p[\text{ФА}] [C]_0 - \beta[\text{ФА}], \quad (8)$$

где  $[X_r]$ ,  $[X]_0$ ,  $[X]$  — концентрация воды в ФА, в толуоле и в полимеризационной системе соответственно;  $[\text{ФА}]_n$  и  $[\text{ФА}]$  — концентрация насыщения и текущая концентрация ФА;  $k_p$  и  $k_0$  — константы скорости роста и катализитической реакции ФА с водой соответственно;  $k_m$  — коэффициент переноса мономера.

Малое изменение концентрации макромолекул в широком интервале концентраций воды позволяет предположить, что реакция (5) медленная. Тогда в формуле (7)  $k_0[\text{ФА}] [C]_0[X] \ll \beta[X]_0$  и  $[X] = [X]_0$ . Учитывая это и подставляя в формулу (6) выражение для концентрации ФА, найденное из формулы (8), для концентрации макромолекул получим

$$[n] = \frac{W_r[X_r]}{\beta} + \frac{k_0 k_m [\text{ФА}]_n [X]_0}{\beta k_p} \quad (9)$$

Согласно выражению (9), концентрация макромолекул не зависит от концентрации катализатора и линейно связана с концентрацией добавленной воды, что согласуется с результатами эксперимента.

Таким образом, совокупность приведенных данных свидетельствует о специфическом механизме зарождения и роста макромолекул, а также реакции передачи цепи с участием добавок воды к растворителю при полимеризации ФА в присутствии органических соединений четырехвалентного олова.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., 1968. С. 279.
2. Пат. 3470135 США // РЖХим. 1970. 20C372П.
3. Пат. 3651015 США // РЖХим. 1973. 1C319П.
4. Минин В. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978. 179 с.
5. Вайсбергер А., Прокшайэр Э., Риддик Дж., Турс Э. Органические растворители. М., 1958. С. 518.
6. Бельговский И. М., Ениколопян Н. С., Сахоненко Л. С. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 8. С. 1197.
7. Минскер К. С., Берлин А. Л. А. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 54.
8. Энтиелис С. Г., Несторов О. В. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. № 3. С. 464.

**POLYMERIZATION OF FORMALDEHYDE IN THE PRESENCE  
OF ORGANOTIN COMPOUNDS**

**Gabuniya M. B., Trofimova G. M., Kedrina N. F.,  
Berlin Al. Al., Yenikolopyan N. S.**

**S u m m a r y**

Kinetic regularities of polymerization of formaldehyde in toluene solution in continuous reactor in the presence of assymetric organic compounds of four-valent tin have been studied. The constancy of the concentration of polymer macromolecules in the  $10^{-6}$ - $10^{-2}$  mol/l catalyst concentration range and its slight dependence on the added water concentration was shown. The mechanism of polymerization is proposed including initiation by impurity to formaldehyde activated with organotin catalyst and the catalytic reaction of chain transfer to water.