

УДК 541(127+64):547.281.1

© 1991 г. О. А. Бассель, И. В. Сапрытина, В. А. Минин,
В. В. Иванов, Н. Ф. Кедрина, Н. С. Ениколопян

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА С 1,3-ДИОКСОЛАНОМ
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА
3-ОКСА-ПЕРФТОРПЕНТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ**

Исследованы кинетические закономерности процесса сополимеризации формальдегида и 1,3-диоксолана в присутствии 3-окса-перфторпентансульфокислоты, предложена кинетическая схема процесса и определены значения эффективных констант скорости. Показано, что сополимеризация формальдегида и 1,3-диоксолана представляет собой сложный процесс, механизма которого определяется исходной концентрацией 1,3-диоксолана. В присутствии 1,3-диоксолана увеличивается скорость превращения формальдегида; 1,3-диоксолан оказывает влияние на скорость реакции передачи цепи на примеси, причем в интервале концентраций 1,3-диоксолана 0,6–0,8 моль/л процесс протекает в отсутствие передачи цепи.

Одной из наиболее актуальных задач развития синтеза сополимеров на основе формальдегида (Φ) является поиск новых высокоактивных катализитических систем, позволяющих получать сополимеры Φ и 1,3-диоксолана (D) в широком интервале ММ.

К наиболее активным катализаторам катионной полимеризации относятся перфторалкансульфокислоты и их производные. Анион этих кислот отличается большим ионным радиусом, низкой нуклеофильностью и высокой стабильностью. Перфторалкансульфокислоты в отличие от большинства сильных кислот не окисляют органические соединения [1]. Показана возможность осуществления полимеризации ряда мономеров (D , тетрагидрофурана (TGF)) в присутствии этих катализаторов по механизму квазиживого процесса, что позволяет варьировать ММ полимеров в широких пределах [2].

В настоящей работе приведены результаты исследования кинетических закономерностей сополимеризации Φ и D в присутствии катализатора 3-окса-перфторпентансульфокислоты $C_2F_5-O-C_2F_4-SO_3H$ (ПФСК).

Сополимеризацию проводили в среде циклогексана при 40°. Концентрация катализатора $1-2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $D = 0-0,9$ моль/л.

Газообразный Φ получали разложением α -полиоксиметилена при 178–180° и очищали пропусканием через ловушки типа змеевиков, охлаждаемые до $-16\dots-17^\circ$. Прочие реагенты очищали и сушили стандартными методами. Циклогексан, D и TGF перед опытом дополнительно перегоняли над металлическим натрием. Катализатор, осущененный кипячением над тионилхлоридом и перегнанный при атмосферном давлении ($t_{кип} = 180-185^\circ$), вторично перегоняли при давлении 10 мм рт. ст. и отбирали в ампулы фракцию с $t_{кип} = 96-98^\circ$. Ампулы отпаивали. Катализатор вносили в реакционную среду в растворе в циклогексане. Раствор готовили непосредственно перед началом опыта, разбивая ампулу с катализатором под слоем сухого циклогексана в атмосфере сухого аргона. Сополимеризацию осуществляли при интенсивном перемешивании и непрерывной подаче газообразного Φ на поверхность растворителя, содержащего катализатор и D , при полном поглощении Φ . Скорость подачи Φ 2,4–2,6 г/л·мин. Реакцию прерывали введением 6% водно-спиртового раствора аммиака. Полимер отделяли фильтрованием, промывали водой, метанолом, диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

Кинетику процесса исследовали методом отбора проб. Состав реакционной смеси определяли методом ГЖХ на хроматографе «Хром 5», состав сополимера – мето-

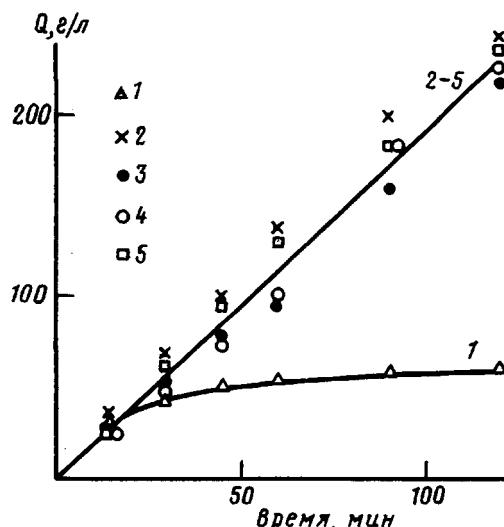


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации Ф и сополимеризации Ф и Д. $[D]_0=0$ (1); 0,42 (2); 0,62 (3); 0,79 (4) и 0,89 моль/л (5); $[ПФСК]=1,8$ (1); 2,4 (2); 1,6 (3); 1,0 (4) и $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (5)

дом пиролитической хроматографии на приборе ЛХМ-8М. Молекулярную массу сополимера определяли вискозиметрически. Расчет величины ММ проводили по уравнению Марка – Куна – Хаувинка для полиоксиметилена (ПОМ). Доля термостабильного сополимера определяли методом гидролитической деструкции. Полноту удаления нестабильной части – методом термодеструкции в вакууме при 220° . Подробное описание методик приведено в работе [3].

Сополимеризация Ф с Д представляет собой сложный процесс, в котором наряду с сополимером Ф с Д (СФД), могут образовываться ПОМ, полидиоксолан и различные гетероциклы: триоксан (ТО), тетраоксан (ТТО), триоксепан (ТОП).

Проведение процесса при исходной концентрации Д до 1 моль/л, т. е. ниже его равновесной концентрации [4], делает маловероятной гомополимеризацию Д. При сополимеризации Ф с Д в присутствии ПФСК доля термостабильного сополимера составляет 97–99 %, что свидетельствует об отсутствии полидиоксолана и ПОМ. Таким образом, полимерный продукт представляет собой сополимер Ф с Д.

Анализ реакционной смеси показал присутствие в ней ТО, ТТО. Концентрация ТО не превышает 0,15 моль/л, а ТТО – 0,01 моль/л. Образование этих циклов является следствием равновесия между Ф, его циклическими олигомерами и полимером, характерного для гомо- и сополимеризации Ф.

Помимо ТО и ТТО реакционная смесь содержит ТОП, который наряду с Д участвует в сополимеризации [5]. В связи с этим сополимеризация Ф с Д не может быть описана уравнениями классической сополимеризации.

На рис. 1 представлены зависимости выхода продукта при гомополимеризации Ф и его сополимеризации с Д. Оба процесса протекают без индукционного периода, что позволяет предположить быстрое инициирование реакций. При гомополимеризации в реакцию вступает лишь часть подаваемого Ф. Скорость образования полимера падает по ходу процесса. Кинетическая кривая хорошо описывается в предположении быстрого инициирования и мономолекулярной гибели активных центров, при значениях $k_p=2500$ л/моль·мин и $k_r=0,02$ мин⁻¹. При образовании нерастворимого полимера гибель активных центров по линейному закону связывают с их замуровыванием в твердом полимере [6].

В отличие от гомополимеризации Ф при его сополимеризации с Д весь подаваемый Ф вступает в реакцию. Зависимость выхода сополимера от времени линейна; выход продукта при сополимеризации значительно выше, чем при гомополимеризации, и скорость процесса не зависит от концентрации Д и катализатора. Содержание Д в сополимере мало, следо-

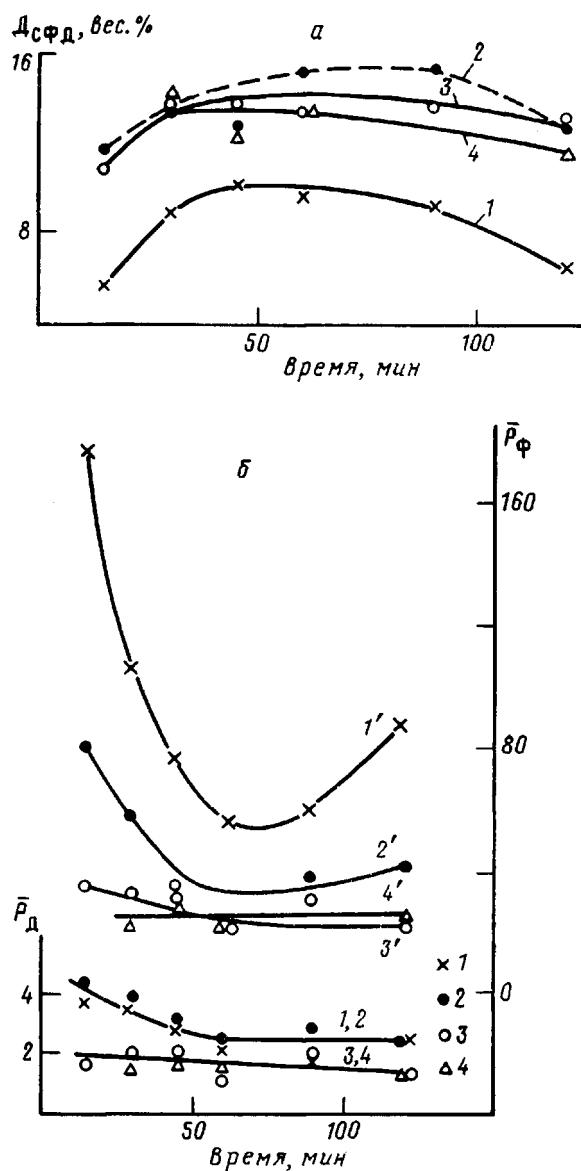


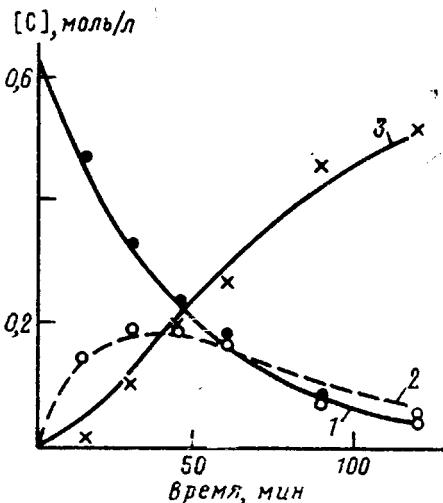
Рис. 2. Зависимости содержания Δ в СФД (а) и среднего размера блока \bar{D} и \bar{F} (б) от времени. $[\Delta]_0 = 0,42$ (1, 1'); $0,62$ (2, 2'); $0,79$ (3, 3'); $0,89$ (4, 4') моль/л; $[\text{ПФСК}] = 2,4$ (1, 1'); $1,6$ (2, 2'); $1,0$ (3, 3'), $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (4, 4')

вательно, увеличение выхода в первую очередь связано с ростом скорости превращения Φ . Последнее свидетельствует об уменьшении роли гибели активных центров и (или) увеличении их реакционноспособности.

Активные центры при гомополимеризации Φ включают карбоксоневые ионы и (или) оксониевые ионы, образованные вследствие взаимодействия растущего катиона и полимерной цепи. Введение в реакционную смесь Δ и образование ТОП может приводить к изменению состояния активного центра. 1,3-Диоксолан ($pK_b = 7,55$ [3]) и ТОП обладают нуклеофильными свойствами и в неполярной среде сольватируют активный центр. Также можно предположить образование новых типов активных центров (включающих вторичные и третичные оксониевые ионы) вследствие донорно-акцепторного взаимодействия Δ и ТОП с растущим катионом.

Вместе с тем при сополимеризации происходит изменение состава и микроструктуры макромолекул. На рис. 2, а приведены данные об изменении состава сополимера по ходу процесса. Содержание Δ в сополи-

Рис. 3. Кинетические кривые расходования Д (1), образования ТОП (2), накопления Д в СФД (3). $[D]_0 = 0,62$ моль/л; $[ПФСК] = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Сплошные и штрихованные линии — кривые, рассчитанные при значениях констант: $k_1 = 0,1$; $k_2 = 2,2$; $k_3 = 3,3$ л/моль·с. Точки — экспериментальные данные



мере зависит от исходной концентрации Д и мало меняется во времени. Максимальное содержание Д в сополимере 6 мол. %. Данные о микроструктуре СФД, характеризуемой средней величиной блоков формальдегида P_f и 1,3-диоксолана P_d , представлены на рис. 2, б. 1,3-Диоксолан всегда образует короткие блоки, что обусловлено значительно более высокой реакционноспособностью Ф по сравнению с Д. Средний размер блоков Д уменьшается по ходу процесса от 2–4 до 1–2 звеньев. В соответствии с изменением содержания Д в СФД и размеров его блоков изменяется средний размер блоков Ф.

Введение в полимерную цепь Д может привести к изменению характера взаимодействия цепи с активными центрами, а также к нарушению процесса кристаллизации макромолекул. Как было показано в работе [7], наличие в цепи ПОМ звеньев —С—С— приводит к образованию менее совершенной кристаллической структуры. При этом доступность для сомономеров активных центров, локализованных в массе сополимера, может возрастать. Таким образом, Д может оказывать влияние на состояние активных центров как нуклеофильный реагент и как сомономер, меняющий строение макромолекул.

Для выяснения роли каждого из этих факторов провели исследование полимеризации Ф в присутствии другого нуклеофильного соединения — ТГФ, $pK_a = 5$ [3]. Синтез вели при концентрации ПФСК $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; концентрацию ТГФ изменяли в пределах 0–5 моль/л; время реакции 30 мин. В выбранных условиях ТГФ не вступает в сополимеризацию с Ф, что доказано идентичностью продуктов пиролиза полученного полимера и ПОМ. Во всех случаях выход полимера равен таковому при гомополимеризации Ф в отсутствие добавки, т. е. ТГФ не влияет на скорость превращения Ф. Это дает основание для вывода о том, что более высокая скорость превращения Ф в присутствии Д обусловлена влиянием строения макромолекул на характер активных центров и (или) их доступность для Ф.

Существенную информацию о механизме процесса дает анализ кинетических закономерностей реакций с участием Д и ТОП. На рис. 3 представлены типичные кинетические кривые превращения Д, ТОП и накопления Д в сополимере. Форма кинетических кривых не зависит от начальной концентрации Д и ПФСК.

Зависимость скорости превращения Д от его текущей концентрации носит линейный характер, причем прямая идет в начало координат. Это свидетельствует о том, что превращение Д характеризуется первым порядком реакции по Д и является необратимым. Кинетические кривые изменения концентрации ТОП имеют экстремальный характер. Вид кривых свидетельствует об образовании и расходовании ТОП в ходе реакции. Количество Д, вошедшего в сополимер, растет во времени.

Первый порядок реакции расходования D по его концентрации, а также слабая зависимость содержания D в СФД от времени позволяют при обработке кинетических данных применить модель, в которой концентрация эффективных активных центров и их реакционноспособность не меняются по ходу процесса.

Таким образом, процесс включает следующие стадии.

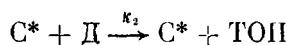
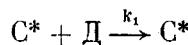
1. Быстрое инициирование.

2. Взаимодействие D с растущим катионом, которое завершается либо образованием звена D в полимерной цепи, либо образованием ТОП. Механизм реакции образования ТОП рассмотрен в работе [6].

3. Присоединение ТОП к растущему катиону.

4. Гибель активных центров отсутствует. Все стадии реакции необратимы.

В соответствии с этим описанием процесс может быть представлен следующей схемой:



(C^* – активные центры).

Предложенную схему описывает система уравнений

$$\frac{d[D]}{dt} = -(k_1 + k_2)[D][C^*] \quad (1)$$

$$\frac{d[TOP]}{dt} = k_2[D][C^*] - k_3[TOP][C^*], \quad (2)$$

где $[D]$, $[TOP]$, $[C^*]$ – концентрации D , ТОП и активных центров; k_1 , k_2 , k_3 – константы скорости присоединения D и образования и присоединения ТОП.

Интегрирование уравнений (1) и (2) в пределах от 0 до t приводит к следующим выражениям для текущих концентраций D и ТОП:

$$[D] = [D]_0 e^{-(k_1 + k_2)[C^*]t} \quad (3)$$

$$[TOP] = [D]_0 \frac{k_2}{k_3 - k_1 - k_2} [e^{-(k_1 + k_2)[C^*]t} - e^{-k_3[C^*]t}] \quad (4)$$

Здесь $[D]_0$ – исходная концентрация D .

Концентрацию D , вошедшего в сополимер ($[D_n]$), можно определить по уравнению материального баланса

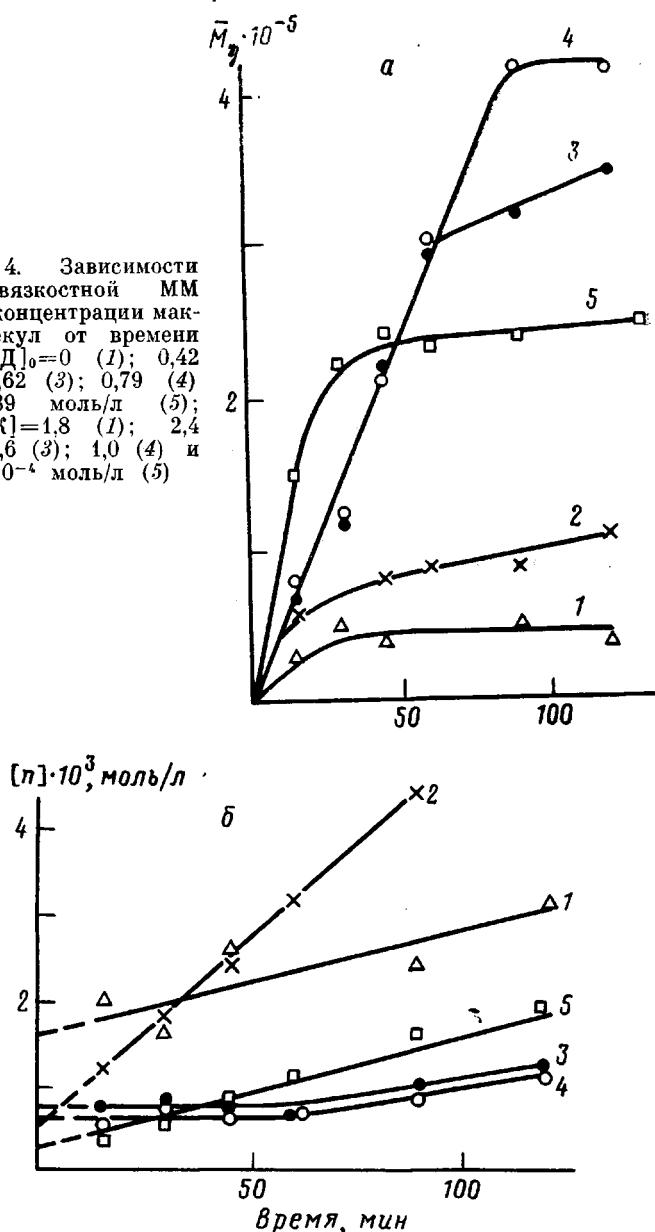
$$[D_n] = [D]_0 - [D] - [TOP] \quad (5)$$

Средние значения констант, полученные при обработке экспериментальных данных с использованием уравнений (3) – (5), в предположении $[C^*] = [C]_0$ составляют величины: $k_1 = 0,2 \pm 0,1$; $k_2 = 2 \pm 0,8$; $k_3 = 4 \pm 2$ л/моль·с. Соотношение констант свидетельствует о том, что сополимеризация идет преимущественно с ТОП. Кинетические кривые, полученные по уравнениям (3) – (5) при указанных значениях констант, согласуются с экспериментальными данными.

Интересный эффект, не отмечавшийся при исследовании сополимеризации Φ и D в присутствии традиционных для этого процесса катализаторов, позволяет выявить исследование закономерностей изменения ММ и концентрации макромолекул $[n]$ во времени. Оказалось, что при инициировании процесса перфторалкансульфокислотами скорость передачи цепи на полярные примеси и соответственно величина ММ сополимера зависят от исходной концентрации D .

На рис. 4, а представлена зависимость M_n от времени. Кривые имеют запределившийся характер. Предельные значения M_n зависят от исходной концентрации D : возрастают с увеличением $[D]_0$ от 0 до 0,8 моль/л, а затем снижаются. Максимальное значение M_n составляет $4 \cdot 10^5$.

Рис. 4. Зависимости средневязкостной ММ (а) и концентрации макромолекул от времени (б). $[D]_0 = 0$ (1); 0,42 (2); 0,62 (3); 0,79 (4) и 0,89 моль/л (5); $[ПФСК] = 1,8$ (1); 2,4 (2); 1,6 (3); 1,0 (4) и $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (5)



При сополимеризации Ф и Д в присутствии $BF_3O(C_2H_5)_2$ зависимости $\bar{M}_n - \tau$ имеют аналогичный характер [6]. Однако максимальные значения \bar{M}_n , которые удается получить в присутствии этого катализатора, не превышают $7 \cdot 10^4$, причем величина ММ не зависит от концентрации Д.

Зависимость концентрации полимерных цепей от времени приведена на рис. 4, б. Концентрацию цепей рассчитывали в предположении: $M_w \sim \bar{M}_n$ и $M_w/\bar{M}_n = 2$. Образование СФД с наиболее вероятным ММР показано для процесса сополимеризации Ф с Д в бензole в присутствии $BF_3O(C_2H_5)_2$ [6]. Такой характер ММР обусловлен протеканием реакции передачи цепи с разрывом в присутствии катионных катализаторов: сильных протонных и аprotонных кислот [8].

При мгновенном инициировании характер изменения концентрации макромолекул по ходу процесса определяется реакцией передачи цепи на примеси. В случае сополимеризации Ф и Д основным агентом передачи цепи является вода, содержащаяся в растворителе и поступающая в раствор с Ф [6]. В присутствии $BF_3O(C_2H_5)_2$ и других катализаторов передача цепи на воду протекает с очень высокой скоростью, и вода, содер-

жащаяся в растворителе, расходуется практически мгновенно. При этом концентрация макромолекул в нулевой момент времени, т. е. отрезок, отсекаемый кривой $[n]$ — τ на оси ординат, равен сумме концентраций активных центров и воды, содержащейся в растворителе и D . Дальнейшее изменение концентрации макромолекул по ходу процесса определяется реакцией передачи цепи на воду, поступающую с Φ .

В присутствии ПФСК независимо от исходной концентрации D значения концентрации макромолекул в нулевой момент времени находятся в пределах $(4-6) \cdot 10^{-4}$ моль/л при сополимеризации и $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л при гомополимеризации. Концентрация воды в циклогексане $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в смеси циклогексана и $0,4-0,9$ моль/л $D - (1,8-2,1) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Существенное различие в значениях концентрации макромолекул в нулевой момент времени и суммарной концентрации инициатора и воды свидетельствует о том, что при инициировании сополимеризации ПФСК не происходит мгновенного расходования воды, содержащейся в растворителе и D . При гомополимеризации эти величины соизмеримы, что свидетельствует о большей скорости расходования воды.

Таким образом, в случае ПФСК скорость передачи цепи на воду в начальный момент при гомополимеризации выше, чем при сополимеризации Φ и D .

Анализ характера зависимостей $[n] - \tau$ свидетельствует о том, что скорость передачи цепи $d[n]/d\tau$ зависит от исходной концентрации D . При этом в определенной области концентраций ($0,6-0,8$ моль/л) в течение длительного времени величина $[n]$ постоянна, т. е. реакция передачи цепи отсутствует. Найденный эффект позволяет получать высокомолекулярные СФД и открывает нетривиальный путь регулирования ММ сополимера Φ с D путем изменения концентрации сомономера.

Таким образом, исследование кинетических закономерностей сополимеризации Φ с D в присутствии перфторалкансульфокислоты показало, что специфической особенностью этого процесса является влияние концентрации D на механизм отдельных стадий процесса.

Авторы благодарят сотрудников ИНЭОС АН СССР Л. С. Германа и С. Р. Стерлина за предоставление катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Howells R. D., McCown J. D. // Chem. Rev. 1977. № 1. P. 69.
2. Penczek S., Kubisa P., Matyjaszewski K. // Advances Polymer Sci. 1980. V. 37. P. 156.
3. Бассель О. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1990.
4. Yamashita Y., Okada M., Suyama K., Kasahara H. // Makromolek. Chem. 1968. B. 114. S. 146.
5. Вольфсон С. А., Минин В. А., Шпиченецкая Л. С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 6. С. 1365.
6. Иванова Л. Л. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1976. 110 с.
7. Бассель О. А., Саламатина О. Б., Азриэль А. Е., Кедрина Н. Ф., Вольфсон С. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 582.
8. Ениколопян Н. С. // Химическая кинетика и цепные реакции. М., 1966. С. 431.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
03.07.90

O. A. Bassel', I. V. Saprygina, V. A. Minin, V. V. Ivanov,
N. F. Kedrina, N. S. Yenikolopyan

KINETIC REGULARITIES OF COPOLYMERIZATION OF FORMALDEHYDE WITH 1,3-DIOXOLANE IN THE PRESENCE OF 3-OXA-PERFLUOROPENTANE SULFONIC ACID

Summary

Kinetic regularities of copolymerization of formaldehyde with 1,3-dioxolane in the presence of 3-oxa-perfluoropentane sulfonic acid have been studied, the kinetic scheme of the process has been proposed and values of the effective rate constants have been determined. The process is shown to be rather complicated one with a mechanism dependent on the initial concentration of 1,3-dioxolane. In the presence of 1,3-dioxolane the rate of the formaldehyde transformation increases, 1,3-dioxolane affects the rate of the chain transfer to impurities, for its concentration ranging from 0.6 to 0.8 mol/l the chain transfer is absent.