

УДК 541(128+64):547.281.1

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

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА С 1,3-ДИОКСОЛАНОМ

Проведено сравнительное исследование закономерностей процесса сополимеризации формальдегида и 1,3-диоксолана при инициировании реакции 3-окса-перфторпентансульфокислотой и бутиловым эфиратом трехфтористого бора в широком интервале концентраций 1,3-диоксолана. Установлено, что перфторалкансульфокислота является более активным катализатором сополимеризации. Показано, что влияние сополимеризующихся и несополимеризующихся с формальдегидом нуклеофильных соединений на скорость реакции передачи цепи на примеси является специфической особенностью процесса полимеризации формальдегида в присутствии перфторалкансульфокислот. Сделано предположение, что причиной этого эффекта является снижение активности воды в реакции передачи цепи, обусловленное образованием ассоциатов воды, нуклеофильной добавки и противоиона кислоты.

Применение перфторалкансульфокислот в качестве катализаторов сополимеризации формальдегида (Φ) с 1,3-диоксоланом (D) позволило осуществить синтез высокомолекулярных (MM до $4 \cdot 10^5$) термостабильных сополимеров (CFD). При исследовании кинетических закономерностей этого процесса было обнаружено необычное явление: уменьшение скорости реакции передачи цепи на полярные примеси в определенной области концентраций D [1]. В работах, посвященных исследованию закономерностей сополимеризации Φ с D в присутствии других катализаторов, нет данных о наличии подобного явления. Это может быть связано как со специфичностью эффекта для перфторалкансульфокислот, так и с отсутствием исследований сополимеризации Φ с D в достаточно широком интервале концентраций D .

Для подтверждения специфичности найденного эффекта для перфторалкансульфокислот в настоящей работе проведено сравнительное исследование закономерностей сополимеризации Φ с D в присутствии 3-окса-перфторпентансульфокислоты (ПФСК) и традиционного для данной системы катализатора бутилового эфирата трехфтористого бора ($BF_3O(Bu)_2$) в широком интервале концентраций D (0–1 моль/л). В случае ПФСК на примере тетрагидрофурана (ТГФ) было также изучено влияние нуклеофильного соединения, не вступающего в сополимеризацию с Φ , на MM полимера.

Газообразный Φ получали термическим разложением α -полиоксиметилена. Сополимеризацию осуществляли в циклогексане при 40° при непрерывной подаче и полном поглощении Φ . С целью оценки возможности увеличения MM сополимеров процесс проводили при высокой скорости подачи Φ . В этих условиях скорость разложения α -полиоксиметилена возрастает с ростом скорости полимеризации Φ от 2,4 до 4,5 г/л мин. Время реакции 30 мин. В ходе синтеза сополимер образуется одновременно в объеме растворителя и на стенах реактора. Анализ данных о вязкости, составе и термической стабильности свидетельствует о близости этих сополимеров по свойствам. В связи с этим ниже приведены результаты исследования закономерностей синтеза и свойств сополимеров, образовавшихся в жидкой фазе.

MM рассчитывали по уравнению Марка – Куна – Хаувинка для полиоксиметилена (ПОМ). Состав сополимеров определяли методом пиролитической хроматографии. Нестабильную часть продукта отделяли путем щелочного гидролиза. Поляту-

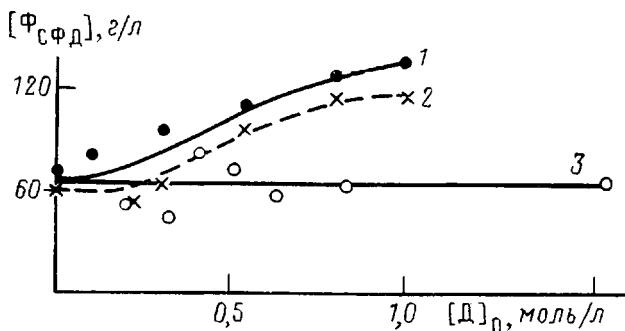


Рис. 1. Зависимости количества Φ , вступившего в сополимеризацию, от исходной концентрации D (1, 2) и ТГФ (3).
Катализаторы – ПФСК (1, 3) и $BF_3O(Bu)_2$ (2)

удаления нестабильной части контролировали методом термодеструкции. Выход термостабильного сополимера γ определяли как произведение выхода сополимера при гидролизе на долю неразложившегося сополимера при термодеструкции. Подробное описание методов очистки исходных веществ, проведения сополимеризации и исследования свойств сополимеров приведено в работах [1, 2].

З-Окса-перфторпентансульфонилсулфат проявляет значительно более высокую катализитическую активность, чем $BF_3O(Bu)_2$. Превращение Φ протекает со сравнимыми скоростями при концентрации ПФСК $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $BF_3O(Bu)_2 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; эти концентрации катализаторов применяли при исследовании сополимеризации.

На рис. 1 представлена зависимость количества Φ , вступившего в реакцию за 30 мин, от $[D]_0$ при инициировании процесса ПФСК и $BF_3O(Bu)_2$. В обоих случаях с ростом $[D]_0$ от 0 до 1 моль/л количество прореагировавшего Φ увеличивается почти в 2 раза. В случае проведения полимеризации в присутствии ТГФ скорость превращения Φ не зависит от концентрации ТГФ. Эти данные, как и результаты, приведенные в работе [1], свидетельствуют об определяющем влиянии изменения строения макромолекул на скорость превращения Φ , а следовательно, на реакционноспособность активных центров. Как отмечали раньше [1], влияние изменения строения макромолекул на активные центры может быть двояким: оно может приводить к изменению донорно-акцепторного взаимодействия растущего катиона с полимерной цепью и появлению новых типов активных центров или к изменению кристаллической организации макро частиц полимера, что увеличивает доступность для сомономеров активных центров, локализованных в массе нерастворимого полимера.

Данные рис. 2, а свидетельствуют о том, что с ростом $[D]_0$ происходит существенное изменение состава макромолекул сополимера. В случае ПФСК содержание D в СФД растет с увеличением $[D]_0$ до 0,8 моль/л, а затем несколько снижается. Максимальное содержание D в сополимере 7,5 мол. %. При сополимеризации в присутствии $BF_3O(Bu)_2$ содержание D в СФД также возрастает с увеличением $[D]_0$, но максимальная его величина составляет лишь 2,5 мол. %.

Следует отметить, что при различном изменении состава сополимеров в присутствии ПФСК и $BF_3O(Bu)_2$ происходит практически одинаковое увеличение скорости превращения Φ . По-видимому, это обусловлено тем, что глубина структурных изменений, необходимая для реализации одинаковой конверсии Φ , зависит от природы катализатора.

На рис. 2, б приведена зависимость среднего размера блоков D (\bar{P}_D) и формальдегида (\bar{P}_ϕ) от концентрации D .

Средняя величина блока D не зависит от природы катализатора и составляет 1,5–2 звена. При $[D]_0$ выше 0,8 моль/л в случае ПФСК размер диоксоланового блока несколько возрастает, что, по-видимому, связано с более высокой скоростью присоединения D .

Зависимость величины \bar{P}_ϕ от $[D]_0$ имеет экстремальный характер. В случае ПФСК \bar{P}_ϕ изменяется в пределах 740–15 звеньев, а при инициировании $BF_3O(Bu)_2$ от 240 до 60. Эти данные свидетельствуют о бо-

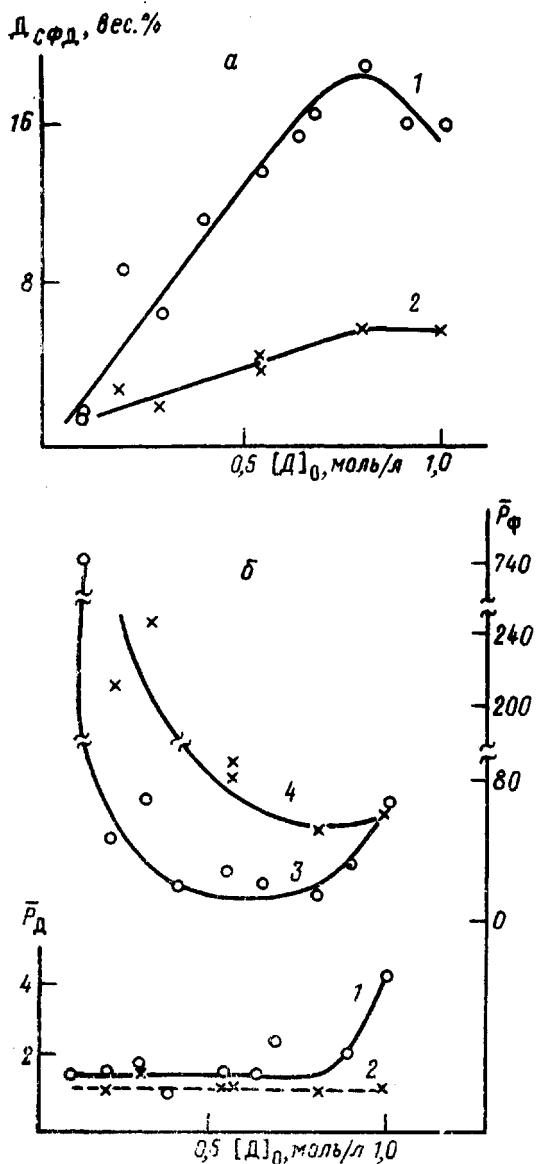


Рис. 2. Зависимости содержания Д в СФД (а) и среднего размера блоков Д и Ф (б) от исходной концентрации Д. Катализаторы – ПФСК (1, 3) и $\text{BF}_3\text{O}(\text{Bu})_2$ (2, 4)

лее широких возможностях регулирования микроструктуры СФД при инициировании процесса ПФСК.

Отличительной особенностью ПОМ является его термическая неустойчивость. Введение в ацетальную цепь связей $-\text{C}-\text{C}-$ (в данном случае путем сополимеризации с Д) позволяет значительно повысить термостабильность полимера. Зависимости выхода термостабильного продукта от $[D]_0$, полученные в присутствии ПФСК и $\text{BF}_3\text{O}(\text{Bu})_2$, приведены на рис. 3. Выход термостабильного сополимера резко возрастает с увеличением $[D]_0$ до 0,2–0,3 моль/л. Дальнейшее увеличение $[D]_0$ приводит к незначительному росту термостабильности сополимера. Максимальный выход термостабильного сополимера в присутствии ПФСК на 6–7 % выше, что согласуется с большей долей Д в сополимере. Значения выхода термостабильного сополимера в обоих случаях совпадают с рассчитанными по формуле [3]

$$\gamma = \left(\frac{\bar{P}_n q}{1 + \bar{P}_n q} \right)^2, \quad (1)$$

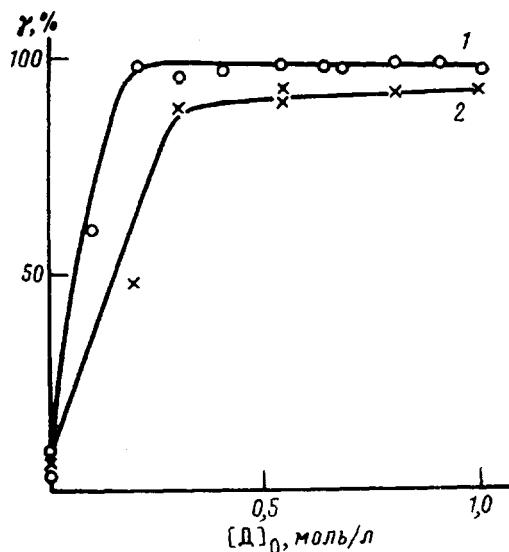


Рис. 3. Зависимость выхода термостабильного сополимера от исходной концентрации Д. Катализаторы – ПФСК (1) и $\text{BF}_3\text{O}(\text{Bu})_2$ (2). Сплошные линии – расчетные кривые, точки – экспериментальные данные

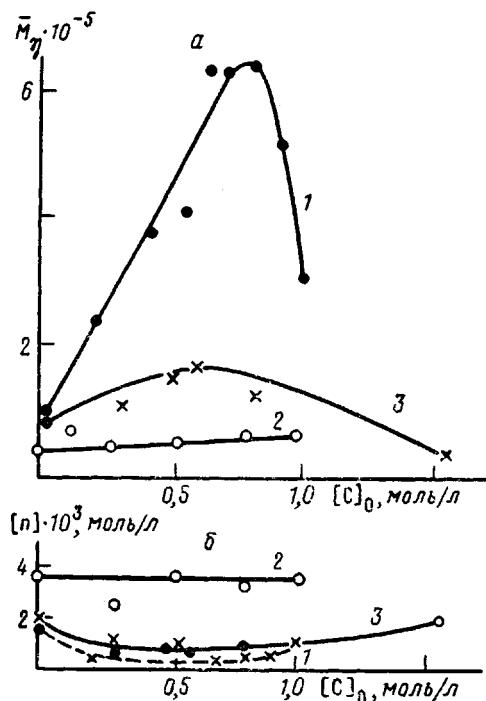


Рис. 4. Зависимости средневязкостной ММ (а) и концентрации макромолекул в реакционной среде (б) от исходной концентрации Д (1, 2) и ТГФ (3). Катализаторы – ПФСК (1, 3) и $\text{BF}_3\text{O}(\text{Bu})_2$ (2)

где \bar{P}_n – среднечисленная степень полимеризации, g – отношение мольных долей Д и Ф в сополимере.

Формула (1) выведена в предположении интенсивного протекания реакции передачи цепи с разрывом макромолекулы (ПЦР) и установления наиболее вероятного распределения блоков сомономеров и макромолекул по степени полимеризации. Совпадение экспериментальных и расчетных данных может быть косвенным свидетельством протекания реак-

ции ПЦР в присутствии ПФСК. Для $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ наиболее вероятное молекулярно-массовое распределение при сополимеризации Ф с Д показано в работе [4].

На рис. 4 приведены зависимости \bar{M}_n и концентрации макромолекул $[n]$ от исходной концентрации Д. Концентрацию макромолекул рассчитывали в предположении $\bar{M}_w \approx \bar{M}_n$ и наиболее вероятного ММР, при котором $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$. При мгновенном инициировании концентрация макромолекул определяется концентрацией активных центров и скоростью передачи цепи на примеси. В связи с этим зависимости $[n] - [\text{Д}]_0$, полученные при постоянной концентрации катализаторов, характеризуют влияние $[\text{Д}]_0$ на скорость передачи цепи. В случае полимеризации Ф основным агентом передачи цепи является вода, так как она содержится в реакционной системе в большей концентрации по сравнению с другими примесями (метанолом, метилформиатом, метилалем, муравьиной кислотой), и реакция передачи цепи на воду протекает с более высокой константой скорости, чем на другие примеси.

Зависимость $\bar{M}_n - [\text{Д}]_0$, полученная при катализе ПФСК, является экстремальной: максимальное значение \bar{M}_n , равное $6 \cdot 10^5$, достигается в интервале $[\text{Д}]_0 = 0,6 - 0,8$ моль/л. Зависимость $[n]$ от исходной концентрации Дносит следующий характер. При увеличении $[\text{Д}]_0$ до $0,3 - 0,4$ моль/л $[n]$ снижается в ~ 4 раза, что свидетельствует об уменьшении скорости реакции передачи цепи. В интервале концентраций $[\text{Д}]_0 = 0,4 - 0,8$ моль/л $[n]$ приближается к концентрации катализатора и не зависит от $[\text{Д}]_0$. Дальнейший рост $[\text{Д}]_0$ приводит к некоторому увеличению $[n]$. Таким образом, в этом случае также может быть выделена область концентраций Д ($0,4 - 0,8$ моль/л), в которой передача цепи резко ограничена.

В присутствии $\text{BF}_3\text{O}(\text{Bu})_2$ с ростом $[\text{Д}]_0$ ММ увеличивается монотонно от $3,5$ до $7 \cdot 10^4$. Концентрация макромолекул не зависит от $[\text{Д}]_0$. Отметим, что концентрация макромолекул в растворе в этом случае практически равна концентрации катализатора. Однако при учете полимера, находящегося на стенках реактора, суммарная концентрация макромолекул составляет $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, т. е. приближается к сумме концентраций катализатора ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и воды ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), содержащейся в растворителе [1]. Следовательно, данные рис. 4, б свидетельствуют о том, что в присутствии $\text{BF}_3\text{O}(\text{Bu})_2$ имеет место реакция передачи цепи на примеси, но скорость ее не зависит от концентрации Д. Таким образом, влияние Д на скорость реакции передачи цепи на примеси проявляется только при использовании ПФСК.

На примере ТГФ было исследовано воздействие несополимеризующейся с Ф нуклеофильной добавки на скорость реакции передачи цепи при полимеризации Ф в присутствии ПФСК. Зависимости \bar{M}_n и $[n]$ от концентрации ТГФ представлены на том же рис. 4. Характер изменения \bar{M}_n с ростом $[\text{TGF}]_0$ при гомополимеризации Ф идентичен характеру изменения \bar{M}_n с ростом $[\text{Д}]_0$ при сополимеризации Ф с Д. Однако величина ММ гомополимера значительно ниже, что обусловлено более низкой скоростью присоединения к активным центрам при гомополимеризации (рис. 1). Зависимости концентрации макромолекул от $[\text{TGF}]_0$ и $[\text{Д}]_0$ практически совпадают. Следовательно, ТГФ оказывает на скорость реакции передачи цепи влияние, аналогичное Д.

Таким образом, выявленный в работе [1] эффект уменьшения скорости передачи цепи в определенном интервале концентраций Д специфичен для ПФСК. Кроме того, оказалось, что некоторые несополимеризующиеся с Ф нуклеофильные соединения оказывают аналогичное Д воздействие на скорость реакции передачи цепи.

На основании имеющихся литературных данных трудно предложить однозначное объяснение найденного эффекта. По-видимому, он обусловлен свойствами используемого катализатора — перфторалкансульфонкислоты.

Одной из гипотез, объясняющих этот эффект, является следующая. Можно предположить, что полярные молекулы Д и ТГФ в неполярном растворителе существуют в виде ассоциатов двух типов, и вся вода, явля-

ящаяся основной полярной примесью в системе, распределена между этими ассоциатами. Первый тип ассоциатов (I) состоит только из молекул нуклеофильной добавки и воды. Образование ассоциатов второго типа (II) обусловлено поверхностно-активными свойствами ПФСК. Помимо нуклеофильного соединения и воды эти ассоциаты включают противоион ПФСК. Для объяснения наблюдаемой зависимости $[n]$ от концентрации нуклеофильного соединения достаточно предположить, что реакционная способность воды в актах передачи цепи зависит от типа ассоциата, в который она включена, а именно в свободных ассоциатах вода эффективна в передаче цепи, в ассоциатах второго типа она практически инертна. При малой концентрации нуклеофильного соединения доля ассоциатов II мала, так как противоион ПФСК входит преимущественно в состав активных центров, представляющих собой, по-видимому, контактные ионные пары. При увеличении концентрации этого соединения, благодаря сольватации катиона его молекулами, ионная пара по своему характеру приближается к раздельной; противоион освобождается и приобретает возможность участвовать в образовании ассоциатов. Таким образом, доля ассоциатов II увеличивается и, соответственно, снижается количество воды, участвующей в ограничении цепи. В области концентраций $0,4 \leq [D]_0 \leq 0,8$ моль/л вся вода находится в неактивной форме II. При концентрации выше 0,8 моль/л общее количество ассоциатов велико, и введенной ПФСК недостаточно, чтобы перевести все ассоциаты в форму II. Таким образом, доля ассоциатов I возрастает, и появляется реакция передачи цепи.

Приведенные в настоящей работе результаты показали, что перфторалкансульфокислоты являются высокоактивными катализаторами сополимеризации Ф с Д. Обнаруженные эффекты — увеличение скорости превращения Ф с ростом $[D]$, и уменьшение скорости передачи цепи на примеси в определенном интервале концентраций Д — позволяют путем подбора соответствующих условий синтеза получать сополимеры с очень высокими значениями ММ. В присутствии перфторалкансульфокислот также могут быть получены сополимеры с более высоким содержанием Д и термической стабильностью, чем при катализе $\text{BF}_3\text{O}(\text{Bu})_2$. Таким образом, применение перфторалкансульфокислот в качестве катализаторов сополимеризации Ф с Д расширяет возможности варьирования ММ и микроструктуры СФД.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бассель О. А., Сапрыгина И. В., Минин В. А., Иванов В. В., Кедрина Н. Ф., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4.
2. Бассель О. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1990. 169 с.
3. Дастан С. П., Иржан В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 6. С. 1309.
4. Иванова Л. Л. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1976. 110 с.

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

Поступила в редакцию
03.07.90

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

EFFECT OF THE CATALYST NATURE IN COPOLYMERIZATION OF FORMALDEHYDE WITH 1,3-DIOXOLANE

Summary

Regularities of copolymerization of formaldehyde with 1,3-dioxolane when initiating the process with 3-oxa-perfluoropentane sulfonic acid and butyl esterate of boron trifluoride have been comparatively studied in the wide range of 1,3-dioxolane concentrations. Perfluoroalkane sulfonic acid is found to be a more active catalyst of copolymerization. The effect of nucleophilic compounds copolymerized and noncopolymerized with formaldehyde is shown to be the specific feature of polymerization of formaldehyde in the presence of perfluoroalkane sulfonic acids. The reason of this effect is proposed to be the decrease of activity of water in the chain transfer related with the formation of associates of water, nucleophilic additive and acid counterion.