

В. А. МИНИН, П. И. ПЕНЧЕВ, Л. М. БОГДАНОВА, В. В. ИВАНОВ,
Н. Ф. КЕДРИНА, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОЯНА

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА С 1,3-ДИОКСОЛАНОМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Известно, что сополимеризацию формальдегида с диоксоланом можно проводить не только в жидкой, но и в газовой фазе ⁽¹⁾. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики сополимеризации газообразных формальдегида и диоксолана под действием четыреххлористого олова.

Полимеризацию проводили в открытой проточной системе. Установка и условия проведения опытов были такими же, как в работе ⁽²⁾. Скорости подачи исходных веществ: формальдегида 2 мол/час, диоксолана 0,06 мол/час; аргона 8,6 л/час. Температура стенок реактора 30°. Дополнительно к схеме работы ⁽²⁾ применяли хроматографический анализ реакционной смеси непосредственно на выходе реактора по методу ⁽³⁾. Очищенные по методикам ^(4, 5) диоксолан и SnCl₄ подавали в виде паров током аргона из барбаторов.

Большая часть сополимера получалась в виде корки на стенках реактора; небольшая часть сополимера выделялась в реакторе в виде порошка. Молекулярный вес сополимера определяли вискозиметрически в диметилформамиде при 150°; концентрация раствора 0,3 г на 100 мл. Средневязкостный молекулярный вес рассчитывали по формуле работы ⁽⁶⁾. Состав сополимера определяли на основании хроматографического анализа концентрации реагентов на выходе реактора, а также методом пиролитической хроматографии ⁽⁷⁾. Термостабильную часть сополимера выделяли щелочным гидролизом; термостабильность сополимера определяли по термодеструкции в вакууме ⁽⁸⁾. Величина термостабильности составляла 95–98%. Фракционирование сополимера проводили по методу ⁽⁹⁾. Выделено 8 фракций сополимера. Потери при фракционировании составляли около 15%. При обработке экспериментальных данных использовали уравнение материального баланса для стационарных условий.

Показано, что через 10–15 мин. после начала реакции в реакторе устанавливается стационарный режим. В условиях стационарности при мольном соотношении во входном потоке $[SnCl_4] / [Ф]_0 = 5,2 \cdot 10^{-5}$ значения объемных долей формальдегида и диоксолана в реакторе составляли 0,45 и 0,055 соответственно. Степень превращения формальдегида составляла 95%, диоксолана 80%. Содержание диоксолана в сополимере, рассчитанное на основе этих данных, равнялось 2,7 мол.%. Среднее время достижения стационарности, оцененное в соответствии с данными работы ⁽¹⁰⁾ как время трехкратного обмена объема реактора, меньше 2 мин. В связи с этим можно предположить, что продолжительный нестационарный период протекания процесса не связан с вытеснением инертного газа из реактора. По-видимому, наличие нестационарного участка связано с развитием полимерной поверхности на стенках реактора. Установление стационарности свидетельствует о завершении формирования полимерного слоя. На существенную роль поверхности полимера в рассматриваемом процессе указывает тот факт, что после 35–40 мин., как правило, одновременно с растрескиванием полимерного слоя наблюдалось нарушение стационарного режима.

Сополимеризацию формальдегида и диоксолана исследовали в интервале отношений $[SnCl_4] / [Ф]_0$ от $5,7 \cdot 10^{-6}$ до $8,0 \cdot 10^{-5}$. При этом в стационар-

ных условиях степень превращения формальдегида увеличивается от 90 до 98%, диоксолана — от 50 до 87%; содержание диоксолана в сополимере возрастает с 1,7 до 2,7 мол.%. Средневязкостный молекулярный вес полученных образцов полимера увеличивается от $1 \cdot 10^5$ до $2,5 \cdot 10^5$.

Следует отметить, что наблюдаемые зависимости состава сополимера и молекулярного веса от концентрации катализатора являются необычными для полимеризационных процессов.

Значение доли термостабильного сополимера увеличивается в этих условиях от 0,3 до 0,8. Образование термостабильного сополимера свидетельствует о вхождении диоксолана в основную цепь полимерной молекулы. Подробный анализ структуры полученного сополимера был проведен методом

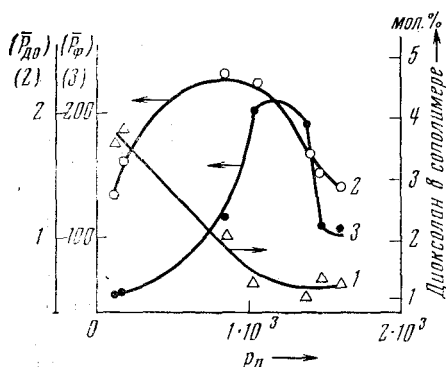


Рис. 1

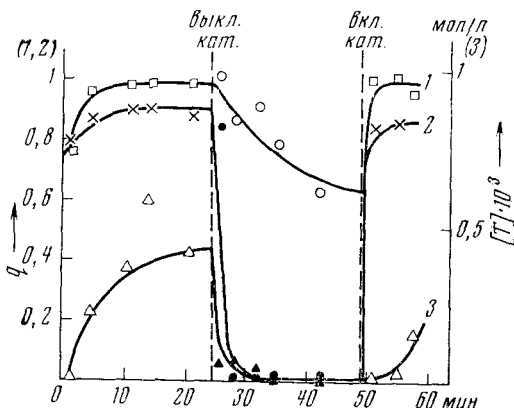


Рис. 2

Рис. 1. Содержание диоксолана (1) и размер диоксоланового ($\bar{P}_{до}$) (2) и оксиметиленового ($\bar{P}_{ф}$) (3) блоков в различных фракциях сополимера

Рис. 2. Изменение степени превращения формальдегида (1) и диоксолана (2) и концентрации триоксана (3) во времени при прерывистой подаче катализатора

фракционирования и каталитического пиролиза фракций. Ширина молекулярновесового распределения сополимера, $\bar{P}_w / \bar{P}_n$, рассчитанная на основании этих данных, близка к 2.

Данные о содержании диоксолана в сополимере и среднем размере блоков диоксолана ($\bar{P}_{до}$) и оксиметилена ($\bar{P}_{ф}$) в различных фракциях сополимера приведены на рис. 1 ($\bar{P}_{до}$ и $\bar{P}_{ф}$ рассчитаны по методу (7)). Из этих данных следует, что содержание диоксолана во фракциях сополимера зависит от молекулярного веса, т. е. сополимер композиционно неоднороден. Ширина молекулярновесового распределения оксиметиленовых блоков составляет около 5,6. Таким образом, характер распределения по размеру блоков существенно отличается от статистического.

При исследовании газофазной сополимеризации важным является вопрос о месте роста полимерных цепей. Информацию об этом может дать опыт с прекращением подачи катализатора. Было установлено, что после прекращения подачи катализатора полимеризация формальдегида продолжается (рис. 2, 1). В условиях эксперимента среднее время пребывания взвешенных полимерных частиц в объеме реактора составляет 1–2 мин. За это время скорость полимеризации формальдегида снижается незначительно. Это означает, что формальдегид полимеризуется в основном на полимерной поверхности стенок реактора. Полимеризация диоксолана практически полностью приостанавливается через 4 мин. после прекращения подачи катализатора (рис. 2, 2). За это же время в системе исчезает триоксан, концентрация которого в стационарных условиях составляет около $4 \cdot 10^{-3}$ мол./л. По-видимому, как полимеризация диоксолана, так и образование триоксана происходит на активных центрах, которые, в отличие от

формальдегидных, являются короткоживущими. Их время жизни сопоставимо со временем пребывания взвешенных частиц в объеме реактора. Следовательно, можно предположить, что эти два процесса протекают на активных центрах, которые находятся в объеме реактора и существенно отличаются по своей природе от активных центров на поверхности реактора.

Приведенные выше экспериментальные данные о газофазной сополимеризации формальдегида с 1,3-диоксоланом свидетельствуют о сложном механизме процесса. Совокупность этих данных не укладывается в рамки общепринятых представлений. По нашему мнению, специфической особенностью исследуемого процесса является существование двух типов активных центров, которые характеризуются избирательной реакционной способностью по отношению к присутствующим в системе сомономерам.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Ениколопан, С. А. Вольфсон, Химия и технология полиформальдегида, М., 1968. ² Н. С. Ениколопан и др., Авт. свид. № 208938, 1968. ³ П. И. Пенчев и др., Болг. авт. свид. № 11281, 1966. ⁴ П. И. Пенчев, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопан, Высокомолек. соед., 2, 239 (1970). ⁵ В. А. Минин, Д. О. Зисман, Г. И. Файдель, Пластмассы, № 10, 53 (1966). ⁶ И. М. Бельговский, Л. С. Сахоненко, Н. С. Ениколопан, Высокомолек. соед., 4, 1197 (1962). ⁷ В. А. Минин, Ал. Ал. Берлин и др., Высокомолек. соед., А13, 12, 9 (1971). ⁸ Англ. пат. № 835841, 1960. ⁹ Л. М. Богданова, А. И. Варшавская и др., Высокомолек. соед., 13, 9, 654 (1971). ¹⁰ J. H. Deurksen, A. E. Hamielec, J. M. Hodgins, Am. Inst. Chem. Eng. J., 13, 6, 1081 (1967).