

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 12

УДК 66.095.26 : 678.55

## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИОКСОЛАНА

Л. А. Харитонова, Г. В. Ракова, А. А. Шагинян,  
Н. С. Ениколопян

За последние годы заметно возрос интерес к полимеризации диоксолана (ДО). Рассмотрен ряд катализаторов и растворителей для полимеризации ДО [1—3], изучены некоторые закономерности кинетики процесса [5, 6], исследована структура полидиоксолана (ПДО) и термодинамика его образования [4]. Однако в имеющихся работах отсутствуют сведения о зависимости коэффициента полимеризации ПДО в процессе протекания равновесной полимеризации ДО от температуры.

Нам представлялось интересным изучить влияние температуры как на положение равновесия системы, так и на молекулярный вес ПДО в процессе полимеризации. Полимеризацию ДО осуществляли в блоке под действием эфирата  $\text{BF}_3$ .

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Диоксолан получали конденсацией этиленгликоля с параформальдегидом в присутствии 3%-ной серной кислоты в качестве катализатора. Полученный после окончания реакции азеотроп вода — диоксолан разделяли при помощи гранулированного KOH, выделенный ДО сушили над металлическим натрием, кипятили над натрием и перегоняли из ректификационной колонки; т. кип. ДО 75,6°. После этого ДО дважды переконденсировали над сплавом K — Na и хранили в вакууме над диспергированным сплавом. Чистоту полученного ДО контролировали на хроматографе марки Рап, содержание воды по Фишеру составляло <0,001 вес. %.

Эфират  $\text{BF}_3$  получали насыщением абсолютного эфира  $\text{BF}_3$ , обрабатывали  $\text{P}_2\text{O}_5$ , перегоняли при атмосферном давлении (т. кип. эфирата  $\text{BF}_3$  126—127°); эфират переконденсировали в вакууме и хранили в запаянных ампулах в виде определенных насеков.

Хлористый метилен промывали концентрированной серной кислотой при интенсивном взбалтывании. Следы кислоты отмывали 7—10%-ным раствором едкого натра, затем промывали водой до нейтральной реакции и сушили над прокаленным хлористым кальцием и окисью алюминия, после чего перегоняли на ректификационной колонке; т. кип. 40° / 760 мм. Хранили над прокаленной окисью алюминия.

Полимеризацию осуществляли ампульным методом. Ампулы прогревали в вакууме и заполняли сухим аргоном. Раствор катализатора готовили в «сухом» ящике, разбивая ампулу с эфиратом  $\text{BF}_3$  в свежеперегнанном хлористом метилене, после чего этот раствор дозировали в реакционные ампулы в «сухом» ящике. Затем в ампулы конденсировали в вакууме ДО, который предварительно был дважды переконденсирован над сплавом K — Na. После заполнения ампулы запаивали и помещали в терmostat. По истечении определенного времени их вскрывали и реакцию обрывали введением смеси метанола с аммиаком. Полимер освобождали от ненпрореагировавшего ДО и растворителя в вакууме при 50° и сушили до постоянного веса. Вязкость 1%-ного раствора ПДО в воде измеряли при 35°. Молекулярный вес рассчитывали по формуле [2]:

$$M = 16\,000 \cdot (\eta_{sp} / c).$$

### Результаты и их обсуждение

**Зависимость равновесной концентрации ДО от температуры.** Как известно, полимеризация ДО является обратимой реакцией [7]. Нами изучалась зависимость равновесной концентрации ДО от температуры в ин-

тервале от 20 до 150°. На рис. 1 приведены кривые полимеризации ДО при  $[M_0] = 13,7$  моль/л для 20, 40 и 80°.

Как видно, кривые имеют S-образный вид с четко выраженной предельной глубиной превращения. Естественно, что чем выше температура, тем быстрее достигается равновесие мономер  $\rightleftharpoons$  полимер и тем сильнее оно сдвинуто влево, т. е. запределивание наступает при меньшей конверсии. Истинно равновесный характер данной реакции подтверждается неизменностью выхода полимера во времени после достижения предельной глубины превращения (рис. 1) и достижением равновесного положения с двух сторон — полимеризацией и дешолимеризацией. Положение равновесия зависит от температуры и определяется конечной температурой. Так, при изменении температуры полимеризации от 100 до 20° равновесная концентрация меняется от 4 до 0,8 моль/л и близка к соответствующей концентрации для 20°. Аналогичное обратное действие на сдвиг равновесия оказывает изменение температуры полимеризации от 20 до 150° (рис. 2).

Независимость равновесной концентрации ДО при разбавлении реакционной системы также подтверждает равновесный характер реакции.

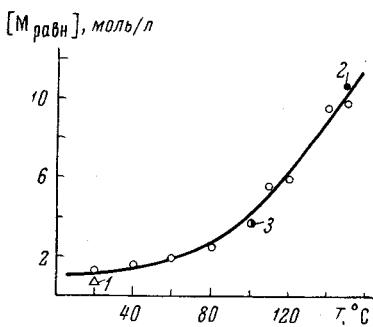


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации ДО от температуры при  $[M_0] = 13,7$  моль/л:

1 — при переносе реакционной ампулы из 100 в 20°; 2 — при переносе реакционной ампулы из 0 в 150°;  
3 — при  $[M_0] = 7,43$  моль/л

При 100° для исходных концентраций ДО 13,7 и 7,43 моль/л в хлористом метилене получена практически одна и та же равновесная концентрация (рис. 2).

Из рис. 3 видно, что из общей линейной зависимости  $\lg[M_{\text{равн}}]$  от  $1/T$  выпадают две точки, соответствующие 20 и 40°. Мы полагаем, что это связано с гетерогенностью полимеризационной системы при данных условиях, поскольку эти точки лежат ниже точки плавления ПДО (т. пл. 50—55°).

Весьма вероятно, что «замораживание» активных центров и мономера в твердом выпавшем полимере может привести к ошибочно завышенному значению равновесной концентрации для этих температур.

На основании температурной зависимости равновесной концентрации ДО (рис. 2, 3) по методу [8] были вычислены энталпия ( $H$ ) и энтропия ( $S$ ) полимеризации:  $\Delta H = -5,7$  ккал/моль и  $\Delta S = -18,2$  э. е. Значе-

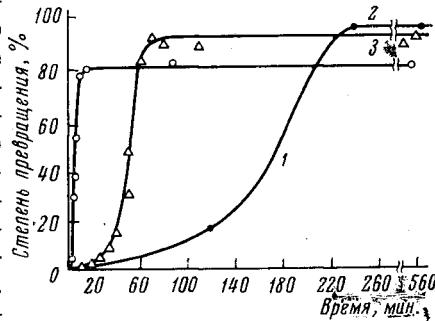


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ДО при 20 (1), 40 (2) и 80° (3);  
 $c_{\text{до}} = 13,7$  моль/л;  $c_{\text{эф.БF}_3} = 1,33 \cdot 10^{-2}$  моль/л

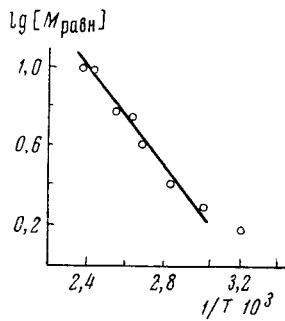


Рис. 3. Зависимость  $\lg[M_{\text{равн}}]$  от  $1/T$ :  
 $c_{\text{до}} = 13,7$  моль/л;  $c_{\text{эф.БF}_3} = 1,33 \cdot 10^{-2}$  моль/л

ние  $\Delta H$ , полученное нами, совпадает с найденным калориметрически при полимеризации ДО в аналогичных условиях ( $-5,8$  ккал/моль) [5], близко к теплоте реакции, полученной при полимеризации ДО в хлористом метилене под действием  $HClO_4$  ( $\Delta H = -5,2$  ккал/моль) [6], а также сравнимо с энталпийей, определенной сжиганием мономера  $\Delta H = -6,2$  ккал/моль [9]. Теплота реакции, найденная в работе [4], имеет

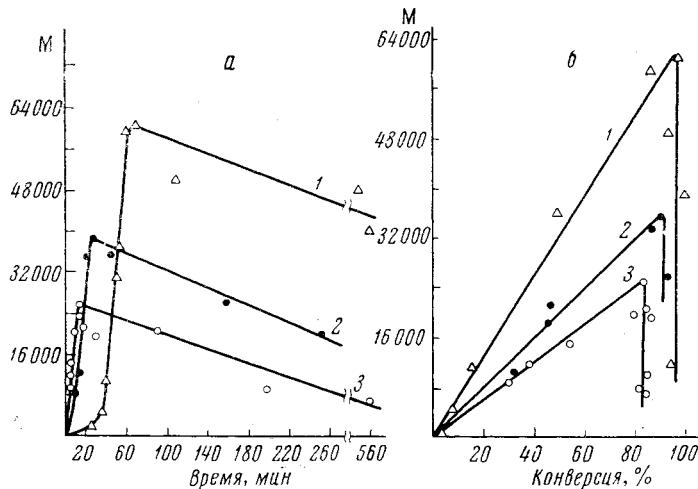


Рис. 4. Зависимость молекулярного веса ПДО от времени полимеризации (а) и от конверсии (б):

$c_{DO} = 13,7$  моль/л,  $c_{\text{аф.в}} F_3 = 1,33 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Температура: 1 — 40, 2 — 60, 3 — 80°

явно заниженное значение по сравнению с найденной другими авторами ( $\Delta H = -1,5$  ккал/моль).

Теплоты полимеризации пятичленных кислородсодержащих циклов — тетрагидрофурана ( $\Delta H = -5,5$  ккал/моль) [10] и ДО практически одинаковы.

Предельная температура полимеризации для  $[M_{\text{равн}}] = 1$  моль/л в нашем случае равна  $40^\circ$ , а в работе [4]  $+1^\circ$ ; соответственно, предельная температура для полимеризации ДО в блоке нами определена равной  $165^\circ$ , а рассчитанная из данных [4] —  $+117^\circ$ . Мы считаем, что такие расхождения связаны с влиянием растворителя, так как предельная температура, определенная для блочной полимеризации ДО другим методом [6], совпала с нашей. Кроме того, в наших условиях при  $117^\circ$  идет полимеризация ДО.

**Зависимость молекулярного веса ПДО от конверсии и от температуры.** Поскольку одной из важных характеристик полимеризации является молекулярный вес полимера, представлялось интересным проследить кинетику изменения последнего в условиях обратимой реакции, т. е. до, в момент и после достижения равновесного положения в зависимости от температуры. На рис. 4, а приведены кривые зависимости молекулярного веса от времени для  $40, 60$  и  $80^\circ$ . Для всех температур наблюдается экстремальный вид зависимости. В течение короткого промежутка времени достигается максимальное значение молекулярного веса, после чего происходит падение его. Существенно, что время достижения максимального молекулярного веса хорошо совпадает со временем достижения равновесного положения (ср. рис. 1 и 4). Кривые зависимости молекулярный вес — конверсия для разных температур (рис. 4, б) состоят из двух участков: первый — почти линейный рост молекулярного веса с конверсией и второй — резкое уменьшение молекулярного веса при достижении конверсии, отвечающей равновесной концентрации.

Наклон линейных участков кривых, а также максимальное значение молекулярного веса тем больше, чем ниже температура полимеризации.

Характерно, что линейная зависимость молекулярного веса в ходе процесса от температуры, но без дальнейшего уменьшения молекулярного веса, были ранее получены нами при полимеризации шестичленного кислородсодержащего цикла — триоксана [14, 12]. Аналогичное понижение молекулярного веса в конце процесса установлено при равновесной полимеризации тетрагидрофурана [14]. Можно было предположить, что умень-

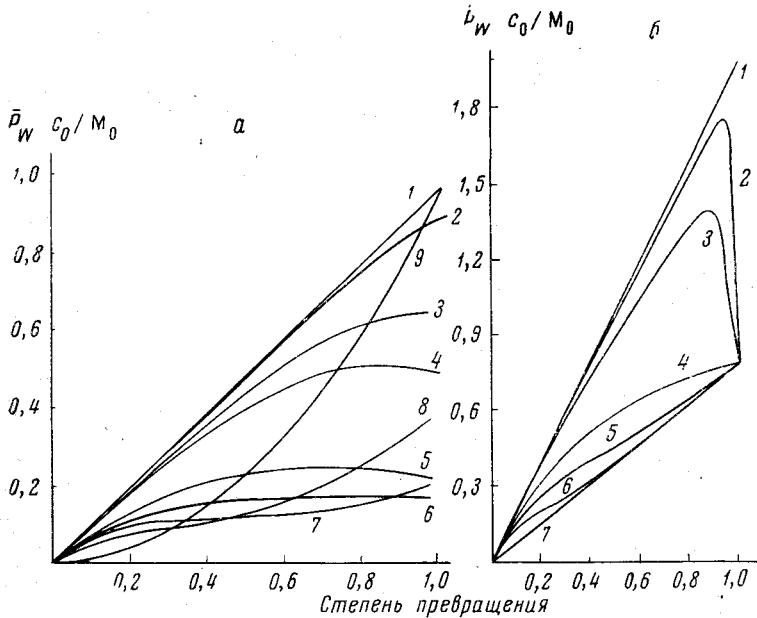


Рис. 5. Зависимость коэффициента полимеризации ( $P_w$ ) от конверсии при наличии передачи на примесях (а) и от конверсии по уравнению (1) — (б);  $x_0 / C_0$  равно 10 (а) и 1,5 (б):

$\varepsilon = k_p / k_{p1}$ : 1 — 0; 2 — 0,01; 3а — 0,05; 3б и 4а — 0,1; 5а — 0,5; 4б и 6а — 1; 7а и 5б — 2; 8а и 6б — 5; 9а и 7б — 1

шение коэффициента полимеризации связано с реакцией передачи цепи на некоторые примеси, находящиеся в реакционной системе, однако было показано [13], что в этом случае не может быть получена линейная зависимость коэффициента полимеризации от конверсии. Наличие реакции передачи на примеси приводит к виду зависимости, изображенной на рис. 5, а.

Теоретически показано [12], что линейная связь молекулярного веса с глубиной превращения может быть получена лишь при одновременном протекании реакции передачи на примесях и реакции передачи цепи с разрывом [15]. Анализ уравнения для средневесового коэффициента полимеризации, более подробно приведенный в работе [12],

$$\bar{P}_w = \frac{M_0}{C_0} \frac{q}{1 + \frac{X_0}{C_0} [1 - (1 - q)^{\frac{k_p}{k_{p1}}}]},$$

(где  $\bar{P}_w$  — средневесовой коэффициент полимеризации;  $M_0$ ,  $C_0$ ,  $X_0$  — исходные концентрации мономера, катализатора и примеси;  $q$  — степень превращения;  $k_p$  — константа роста;  $k_{p1}$  — константа передачи на примеси  $X$ ) дает, что при быстрой передаче цепи с разрывом и соотношении  $k_{p1} / k_p < < 1$  происходит падение коэффициента полимеризации в конце процесса (рис. 5, б).

При наличии в системе малоэффективного передатчика реакция передачи на нем будет ощутимой лишь после завершения основного процесса — роста. Как видно из рис. 5, б, наклон кривых изменяется в зависимости от соотношения констант роста и передачи и можно предположить,

что с этим связано изменение наклона в экспериментальных кривых с температурой.

Однако можно допустить, что к уменьшению молекулярного веса в конце процесса, или даже после завершения его, может привести реакция изомеризации активного конца цепи (внутримолекулярный гидридный переход), показанная в работе [16] при полимеризации триоксана, при одновременном протекании акта передачи цепи с разрывом. Для оценки этого механизма необходимо провести расчет кинетической схемы с учетом реакции изомеризации и строгий анализ концевых групп полимера. Работа в этом направлении продолжается.

### Выводы

1. Исследована зависимость равновесной концентрации диоксолана от температуры в интервале от 20 до 150° при полимеризации его в блоке под действием эфирата  $\text{BF}_3$ .

2. Вычислены энタルпия и энтропия полимеризации диоксолана ( $\Delta H = -5,7 \text{ ккал/моль}$  и  $\Delta S = -18 \text{ э. е.}$ ) и предельная температура полимеризации в блоке, равная 165°.

3. Изучена зависимость молекулярного веса полидиоксолана от конверсии и температуры полимеризации.

4. Показано, что молекулярный вес полидиоксолана имеет экстремальную зависимость от конверсии. Максимальное значение молекулярного веса совпадает с моментом достижения равновесной концентрации диоксолана в системе.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 XI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Okada, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 64, 691, 1962.
2. M. Okada, T. Kagiya, M. Natta, T. Shimizu, K. Fukui, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 66, 1890, 1963.
3. H. Okada, I. Jornashite, Y. Ishii, Makromolek. Chem., 80, 196, 1964.
4. P. H. Plesch, P. H. Westermann, Preprint: Intern. Symposium on Makromolecular Chemistry, Praha, sept. 1965, p. 506.
5. М. Кучер, Ю. Пихлер, Высокомолек. соед., 7, 3, 10, 1965.
6. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A9, 1363, 1967.
7. А. А. Стрепихеев, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 99, 407, 1954.
8. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Quart. Revs., 12, 61, 1958.
9. С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, С. М. Штехер, А. В. Волохина, Докл. АН СССР, 117, 263, 1957.
10. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2030, 1964.
11. Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, И. П. Кравчук, О. А. Плечова, Г. В. Ракова, Л. М. Романов, Г. П. Савушкина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 297.
12. Г. В. Ракова, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A9, 2578, 1967.
13. А. А. Шагинян, Диссертация, 1967.
14. D. Sims, J. Chem. Soc., 1964, 864.
15. Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Успехи химии, 35, 714, 1966.
16. H. D. Hermann, E. Fischer, K. Weissermel, Makromolek. Chem., 90, 1, 1966.

### SOME FEATURES OF DIOXOLANE EQUILIBRIUM POLYMERIZATION

L. A. Kharitonova, G. V. Rakova, A. A. Shaginyan, N. S. Enikolopyan

#### Summary

Dioxolane (DO) polymerization in mass caused with  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  at 120–150° C has been studied. Equilibrium DO concentration is linear function of temperature,  $\Delta H = -5,7 \text{ Kcal/mol}$ ,  $\Delta S = -18 \text{ e. u.}$  and  $T_c$  (in mass) = 165° C. Dependence of molecular weight on conversion and temperature has been studied. At the beginning of the reaction molecular weight linearly increases with conversion, gets to maximum at equilibrium DO concentration and then drops. At lower temperatures the molecular weight grows but the character of its change remains. One of the possible mechanisms has been proposed explaining the changes of the polymers molecular weight.