

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 7

УДК 678.55:678.01 (53+54)

ДЕСТРУКЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.  
ГИДРОЛИЗ ПОЛИ-1,3-ДИОКСОЛНА

*А. л. А. л. Берлин, М. А. Хакимджанова, Л. В. Кармилова,  
Н. С. Ениколопян*

Известно, что полидисперсность, являющаяся следствием статистического характера процессов полимеризации, представляет собой существенную характеристику полимеров, во многом определяющую их механические и реологические свойства. Определение характеристик молекулярновесового распределения (МВР) на различных стадиях синтеза и переработки полимерных материалов является одним из необходимых факторов как выяснения механизма полимеризации и деструкции, так и улучшения эксплуатационных свойств промышленных изделий из них. Однако решение этой задачи осложняется тем, что широкораспространенные методы экспериментального определения функции МВР — фракционирование в различных вариантах (седиментация в ультрацентрифуге, турбидиметрическое титрование и т. д.) — применимы далеко не ко всем полимерным системам. В частности, в случае гетероцепных кислородсодержащих полимеров типа поликаеталей применение обычных методов определения МВР встречает существенные ограничения ввиду отсутствия подходящих растворителей, а также четко установленных пар осадитель — растворитель и других специфических особенностей этих полимеров.

В связи с этим поиски и разработка новых и доступных методов определения функции МВР представляются важной задачей.

В работе [1] был предложен и теоретически обоснован кинетический деструкционный метод анализа МВР на основании данных об изменении молекулярных весов при деструктивных превращениях полимеров, протекающих по различным механизмам и инициируемых как по концевым группам, так и в любом месте макромолекул, т. е. «по закону случая».

Целью данного исследования являлось экспериментальное подтверждение и проверка применимости одного из вариантов этого метода — при случайному разрыве цепи без дальнейшей деполимеризации на примере реакции кислотного гидролиза поли-1,3-диоксолана:  $(\sim \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O} \sim)_n$ .

**Методика эксперимента**

Исходные вещества. Образцы поли-1,3-диоксолана ( $M_w^0 = 1,2 \cdot 10^3 \div 4 \cdot 10^4$ ) были синтезированы по известной методике [2] катионной полимеризацией в блоке, при  $0^\circ$ , инициированной эфиратом  $\text{BF}_3$ . Полученный твердый полимер обрабатывали смесь метанола и аммиака с целью дезактивации катализатора, а затем пятикратно переосаждали циклогексаном из бензола, в который каждый раз добавляли концентрированный аммиак, для полной нейтрализации следов катализатора. Очищенный полимер сушили при  $50^\circ$  в вакууме до постоянного веса.

В качестве катализатора гидролиза применяли 0,1 н. и 0,01 н. растворы HCl, которые готовили из продажного фиксанала.

Определение молекулярных весов полученных образцов исходных полимеров производили вискозиметрически в 1%-ном водном растворе при 35° ( $\bar{M}_w$ ) и методом парофазной осмометрии [3] в метилэтилкетоне при 25° ( $\bar{M}_n$ ).

Молекулярные веса рассчитывали по формулам:

$$\bar{M}_w = 16 \cdot 10^3 (\eta_{\text{отн}} - 1), \quad [4]$$

$$\bar{M}_n = \frac{g M_p (13900 - \Delta n)}{G_p \Delta n}, \quad [5]$$

где  $\Delta n$  — экспериментально определяемая величина, пропорциональная  $\Delta T$ ,  $g$  — навеска полимера,  $M_p$  — мол. вес растворителя,  $G_p$  — навеска растворителя, 13 900 — постоянная ячейки.

Заметим, что вязкостные измерения дают величину средневесового мол. веса, так как между вязкостью и мол. весом наблюдается прямая пропорциональность.

Изучение гидролитической деструкции полидиоксолана проводили ампульным методом в 1—5%-ных водных растворах в присутствии воздуха, при изотермических условиях (22—75°). Концентрацию катализатора гидролиза (HCl) варьировали от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $10^{-5}$  моль/л, что отвечало изменению мольного соотношения катализатора и полимера от 1 до 36. Введение катализатора в реакционную смесь при комнатной температуре не сопровождалось разрушением полимера. Затем пробирку с реакционной смесью быстро переносили в термостат ( $\pm 1^\circ$ ) и выдерживали в нем необходимое время при постоянном перемешивании реагентов с помощью магнитной мешалки. По окончании опыта в смесь добавляли избыточное по сравнению с HCl количество KOH для полной нейтрализации катализатора. Затем исследуемую пробу полностью (в случае 1%-ного раствора) или после разбавления (при концентрациях  $> 1\%$ ) переносили в вискозиметр Убеллоде для измерения молекулярного веса. Для низкомолекулярных образцов применяли вискозиметр, в котором время истечения чистого растворителя  $t_0 = 183,7$  сек., а для высокомолекулярного —  $t_0 = 62,3$  сек. Предварительно было показано, что наличие в водном растворе KCl ( $10^{-3}$ — $10^{-5}$  моль/л), образовавшегося после нейтрализации, не оказывается на времени истечения. Выделение гидролизованного полимера из водного раствора ввиду отсутствия подходящего осадителя производили удалением воды в вакууме.

Теоретические предпосылки деструкционного кинетического метода подробно изложены в работе [1], из которой следует, что изучая зависимость средневесового молекулярного веса от числа разрывов цепи, если при этом не происходит деполимеризации, можно найти ширину  $(x_0 = \frac{\bar{P}_w^0}{\bar{P}_n^0})$  исходного МВР полимера.

В том случае, если в исходном полимере произошло с разрывов цепи, количество полимерных молекул будет равно:

$$\frac{\Pi}{P_n} = \frac{\Pi_0}{P_n^0} + c \quad (1)$$

или

$$x \frac{\Pi}{P_w} = x_0 \frac{\Pi_0}{P_w^0} + c, \quad (2)$$

причем количество полимера при этом практически не меняется ( $\Pi = \Pi_0$ ).

При количестве разрывов порядка нескольких единиц на полимерную молекулу ширина распределения будет  $x = 2$ , и зависимость средневесового коэффициента полимеризации от  $c$  будет описываться уравнением:

$$\frac{P_w^0}{P_w} = \frac{x_0}{2} + \frac{P_w^0}{2\Pi_0} \cdot c. \quad (3)$$

Теоретическая зависимость  $\frac{P_w^0}{P_w}$  от  $c P_n^0 = \frac{c P_w^0}{\Pi_0 x_0}$  приведена на рис. 1

для монодисперсного (1), нормального (наиболее вероятного) (2) и широкого (3) МВР (смесь двух полимеров с нормальным распределением, но в 10 раз различающимися средними молекулярными весами). Отрезок,

отсекаемый на оси ординат ассимптотой кривой зависимости  $\frac{P_w^0}{P_w}$  от  $c$ , равен  $\frac{x_0}{2}$  т. е. полуширине начального МВР.

Следует заметить, что для вычисления  $x_0$  нет необходимости знать истинный химический механизм деструкции и абсолютное значение числа разрывов, а достаточно знать любую пропорциональную этому числу величину. Полученные в нашей работе результаты, а также имеющиеся в ли-

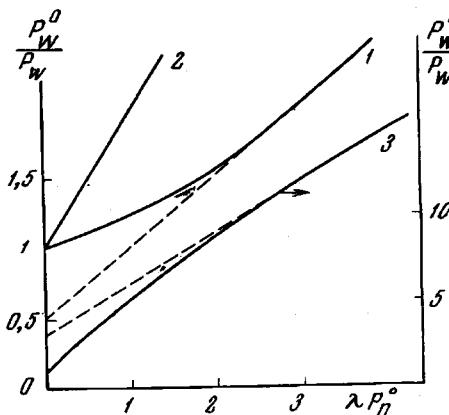


Рис. 1. Теоретические кривые изменения средневесового молекулярного веса при разрыве макромолекулы, не сопровождающейся деполимеризацией для монодисперсного (1), нормального (2) и широкого (3) начальных МВР

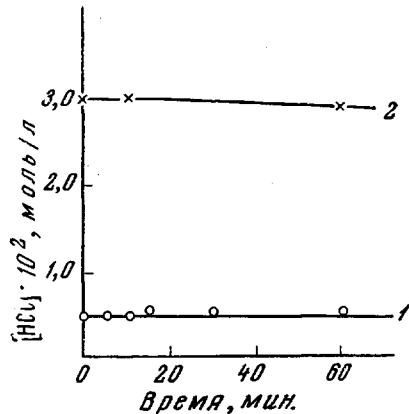
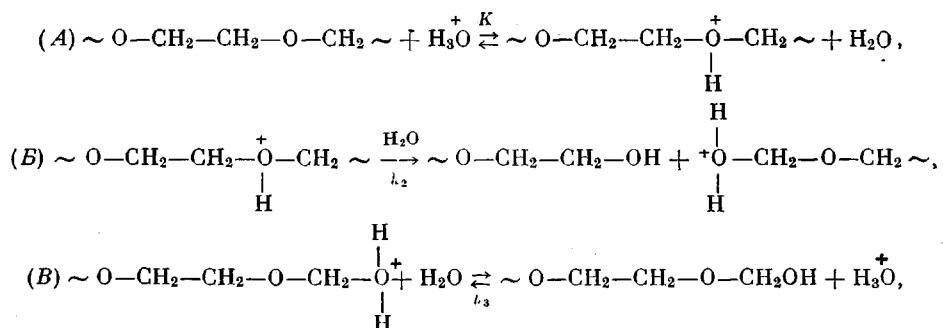


Рис. 2. Изменение концентрации  $[HCl]$  в процессе гидролиза поли-1,3-диоксолана при  $75^\circ$ :

$$1 - \bar{P}_w^0 = 1,79 \cdot 10^4; \quad 2 - \bar{P}_w^0 = 1,3 \cdot 10^3$$

тературе представления о кислотном гидролизе ацеталей и эфиров позволяют предложить следующий механизм кислотного гидролиза поли-1,3-диоксолана:



причем равновесие в реакции A сдвинуто в сторону образования иона гидроксония. Тогда выражение для скорости гидролиза будет иметь вид:

$$\frac{dc}{dt} = 2k_{\text{эфф}} [HCl][\Pi_0], \quad (4)$$

где  $c$  — количество разрывов полимерной цепи,  $[\Pi_0]$  — концентрация полимера в основных молях,  $[HCl]$  — концентрация катализатора,  $k_{\text{эфф}} = K \cdot k_2$  — эффективная константа скорости гидролиза. Коэффициент 2 отвечает двум местам атаки (кислородные атомы) в мономерном звене

полидиоксолана. Интегрируя (4) при  $[HCl] = \text{const}$  и  $[\Pi_0] = \text{const}$ , найдем

$$c = 2k_{\text{афф}}[HCl][\Pi_0] \cdot t. \quad (5)$$

Из (5) следует, что рост числа разрывов макромолекулы может быть достигнут увеличением либо концентрации катализатора (при постоянном времени гидролиза), либо продолжительности гидролиза (при  $[HCl] = \text{const}$ ).

В работе применяли оба способа увеличения числа разрывов, т. е. метод испытывали в двух вариантах — кинетическом и концентрационном.

Подставляя выражение для числа разрывов (5) в уравнение (3), получим

$$\frac{P_w^0}{P_w} = \frac{x_0}{2} + k_{\text{афф}} P_w^0 [HCl] \cdot t. \quad (6)$$

Таким образом, тангенс угла наклона асимптоты (рис. 1) в координатах  $\frac{P_w^0}{P_w} - t$  равен

$$\operatorname{tg} \varphi = k_{\text{афф}} P_w^0 [HCl], \quad (7)$$

а в координатах  $\frac{P_w^0}{P_w} - [HCl]$

$$\operatorname{tg} \varphi = k_{\text{афф}} P_w^0 \cdot t, \quad (7a)$$

т. е.  $\operatorname{tg} \varphi$  пропорционален молекулярному весу.

### Результаты эксперимента и обсуждение

Условия применимости метода. Из теории метода следует, что необходимыми условиями его применимости являются: 1) неизменность скорости гидролиза (постоянство числа разрывов в единицу времени); 2) отсутствие деполимеризации и 3) независимость вероятности разрыва данной связи от длины цепи макромолекулы. Последнее означает, что должны выполняться уравнения (7) и (7a), т. е. пропорциональность  $\operatorname{tg} \varphi$  молекулярному весу.

Выполнимость этих условий при гидролизе поли-1,3-диоксолана была доказана в предварительных опытах. Так, было установлено, что  $HCl$  в реакции не расходуется (рис. 2). Кроме того, линейный характер зависимости

$\frac{P_w^0}{P_w}$  от времени и от  $[HCl]$  для полимера с нормальным распределением (см. ниже) свидетельствует о прямопропорциональной связи между числом разрывов и концентрацией катализатора и временем, т. е. о постоянстве скорости гидролиза. Деполимеризация не происходит даже при весьма жестких условиях — за 60 мин. при  $75^\circ [HCl]/[\Pi_0] \approx 8-10$ . Экспериментально определяемая потеря веса образца после гидролиза, даже при довольно грубой методике его выделения, не превышала 2—3%.

Выполнимость третьего условия видна из рис. 3 как для временной (прямая 2), так и для концентрационной (прямая 1) зависимости  $\operatorname{tg} \varphi$  от  $P_w^0$ .

Выбор оптимальных условий. Для выбора условий, при которых кислотный гидролиз происходил бы достаточно быстро, было изучено влияние температуры, концентраций полимера  $[\Pi_0]$  и катализатора  $[HCl]$  на скорость изменения молекулярного веса поли-1,3-диоксолана.

На рис. 4 представлены кинетические кривые гидролиза поли-1,3-диоксолана с  $P_w^0 = 1,79 \cdot 10^4$  в координатах  $\frac{P_w^0}{P_w} - t$ , соответствующих уравнению (6).

Поскольку при 22 и 35° разрушение полимерной цепи происходило очень медленно, все опыты по определению МВР проводили при 60—75°, т. е. в условиях достаточно высоких скоростей гидролитического разрыва макромолекул полимера.

Определенная из температурной зависимости скорости падения молекулярного веса (рис. 5) эффективная энергия активации гетеролитического разрыва ацетальной связи ( $E = 17,5 \pm 1,5$  ккал/моль) находится в удовлетворительном согласии с величинами, полученными для кислотного гидролиза поли-

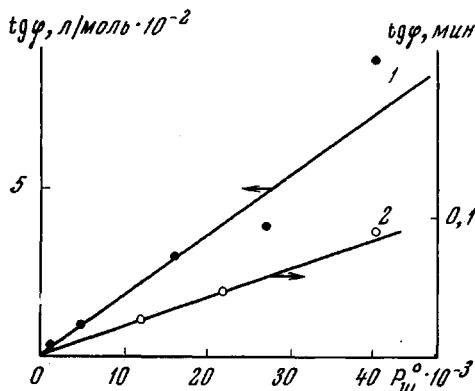


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $\operatorname{tg} \phi$  от молекулярного веса исходного полидиоксолана при 60°:  
1 —  $t = \text{const} = 15$  мин.; 2 —  $[\text{HCl}] = \text{const} = (2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})$

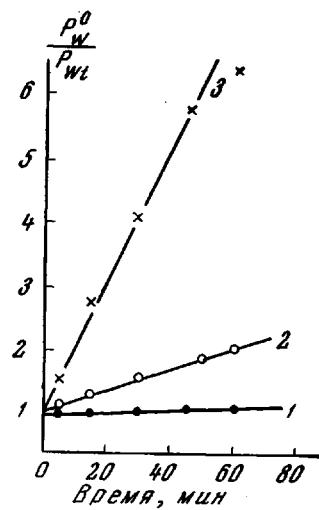


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые относительного изменения молекулярного веса при гидролизе поли-1,3-диоксолана:  
 $P_w^0 = 1,79 \cdot 10^4$ ;  $[\text{HCl}] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ; 1 — 35; 2 — 60; 3 — 75°

мерных и низкомолекулярных алифатических ацеталей [6, 7].

Результаты влияния концентрации растворенного полимера на скорость гидролиза поли-1,3-диоксолана ( $P_w^0 = 3,9 \cdot 10^4$ ) представлены на рис. 6. Кривые падения молекулярного веса при  $[\Pi_0] = 1,3$  и 5 вес.% полностью совпадают. Все дальнейшие опыты по определению МВР проводили с 1%-ным раствором полимера, для которого справедливо установленное в работе [4] соотношение между вязкостью и молекулярным весом. Из экспериментальных данных (рис. 6) и уравнения (3) следует, что ве-

личина  $A = \frac{P_w^0}{2\Pi_0} c$  не зависит от концентрации полимера. Это означает,

что число разрывов цепи макромолекулы пропорционально концентрации полимера  $[\Pi_0]$  (в основных молях) и находится в соответствии с уравнением (5).

Из рис. 7, на котором представлено относительное изменение молекулярного веса с концентрацией катализатора для двух образцов полидиоксолана, видно, что наблюдается четкая зависимость между числом разрывов полимерной цепи и относительным содержанием катализатора гидролиза. Прямая пропорциональность между  $[\text{HCl}]$  и уменьшением длины макромолекулы у высокомолекулярного образца наблюдается с самого начала, а у низкомолекулярного, имеющего более узкое распределение, она наступает при мольном соотношении катализатора к полимеру, равном примерно двум. В дальнейшем, при использовании кинетического варианта метода, относительную концентрацию катализатора брали минимальной ( $\sim 2-4$  моля на моль полимера).

По отрезку, отсекаемому кривыми рис. 4 на оси ординат, была определена ширина начального МВР партии полидиоксолана с  $\overline{P}_w^0 = 1,79 \cdot 10^4$ . Она оказалась равной  $x_0^I = 2,1$  ( $\frac{x_0^I}{2} = 1,05$ ), т. е. близкой к нормальной. Концентрационный вариант деструкционного метода (рис. 7, прямая 1) дает тот же самый результат ( $\frac{x_0^I}{2} = 1,05$ ,  $x_0^I = 2,1$ ).

Кривая 2 рис. 7 относится к другой низкомолекулярной партии полидиоксолана ( $\overline{P}_w^0 = 1,3 \cdot 10^3$ ), имеющей более узкое начальное МВР ( $\frac{x_0^{II}}{2} = 0,75$ ,  $x_0^{II} = 1,5$ ). Ширина исходного МВР этих двух партий по-

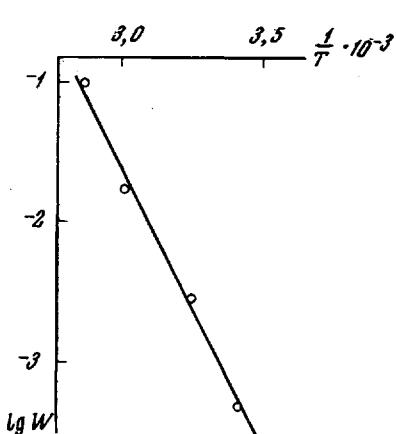


Рис. 5. Температурная зависимость начальной скорости кислотного гидролиза полидиоксолана:

$$\overline{P}_w^0 = 1,79 \cdot 10^4; E = 17,5 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$$

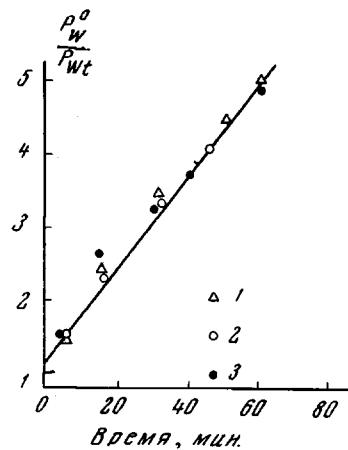


Рис. 6. Кинетические кривые изменения молекулярного веса полидиоксолана ( $\overline{P}_w^0 = 3,9 \cdot 10^4$ ) при  $60^\circ$  и  $[HCl] = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л:

Концентрация полимера: 1 — 1%; 2 — 3%; 3 — 5%.

лимера была определена из независимых экспериментов по соотношению средневесового и среднечисленного молекулярных весов:  $\frac{\overline{P}_w^0}{\overline{P}_n^0} = x_0$ . По данным парофазной осмометрии  $\overline{P}_n^0$  низкомолекулярного образца равен  $800 \pm 50$ , а высокомолекулярного  $\overline{P}_n^0 = 8350 \pm 100$ ; следовательно, ширина МВР исходных образцов равна

$$\left( \frac{\overline{P}_w^0}{\overline{P}_n^0} \right)_I = \frac{1,79 \cdot 10^4}{8350 (\pm 100)} \approx 2,12 - 2,15; \quad \left( \frac{\overline{P}_w^0}{\overline{P}_n^0} \right)_{II} \approx 1,55 - 1,65.$$

Таким образом, наблюдается хорошее совпадение значений ширины МВР, полученных деструкционным и независимым методом.

Определение начального МВР искусственных смесей различных партий поли-1,3-диоксолана производили с помощью обоих вариантов деструкционного кинетического метода. Рис. 8 иллюстрирует кинетический вариант определения  $x_0$  смеси партий полидиоксолана; из рис. 8 видно, что при смешении индивидуальных партий с нормальным распределением [ $(x_0)_I = (x_0)_{II} \approx 2-2,1$ ] МВР расширилось [ $(x_0)$  смеси  $\approx 2,9$ ]. Измеренная

экспериментально ширина начального МВР оказалась близкой рассчитанной теоретически по формуле

$$x_0 = \frac{1}{4} \left[ \frac{(\bar{M}_{wI} + \bar{M}_{wII})(\bar{M}_{nI} + \bar{M}_{nII})}{\bar{M}_{nI}\bar{M}_{nII}} \right] \approx 2,8.$$

На рис. 9 приведены результаты измерения МВР смеси двух индивидуальных партий полидиоксолана кинетическим и концентрационным способами; теоретически рассчитанная ширина МВР для этой смеси равна 13,3.

Из рис. 9 видно, что из кинетических данных эксперименталь-

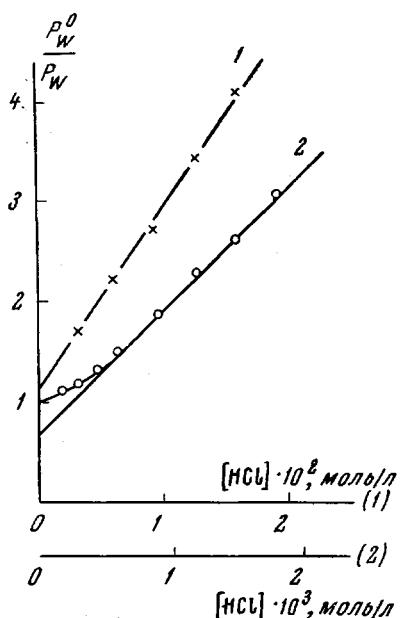


Рис. 7. Зависимость относительного падения молекулярного веса полидиоксолана при 75° от концентрации катализатора гидролиза; продолжительность 15 мин.

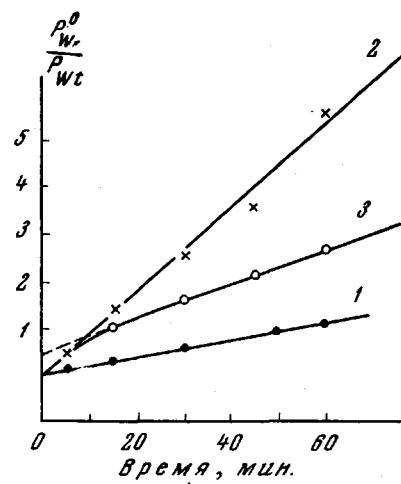


Рис. 8. Кинетические кривые изменения молекулярного веса при гидролизе двух образцов полидиоксолана и их смеси (1 : 1). Температура 60°.  $[HCl] = 1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

$$P_w^0 \cdot 10^{-4}: 1 - 1,3; 2 - 3,8; 3 - 2,2$$

ная величина  $(x_0)_{\text{смеси}} = 12,0-13,8$ . Та же величина получена из зависимости молекулярного веса от концентрации катализатора при постоянном времени гидролиза:  $(x_0)_{\text{смеси}} = 13-15$ .

Таким образом, оба варианта метода дают для количественной оценки ширины МВР близкие между собой и удовлетворительно совпадающие с расчетным значениями.

#### Значения начальной ширины МВР образцов полидиоксолана

№/п	$P_w^0 \cdot 10^{-4}$ (вискозиметрический)	$P_n^0 \cdot 10^{-3}$ (парофазной осмометрии)	Ширина начального МВР ( $x_0$ )			Примечания
			теоретическая	из деструкции	$\frac{P_w^0}{P_n^0}$	
1	1,79	8,35	—	2,1	2,13	
2	0,13	0,8-0,85	—	1,5	1,6	
3	3,9	—	—	2,0	—	Смесь № 1 и № 3 (1 : 1) кинетический вариант
4	2,2	—	2,8	2,9-3	—	Смесь № 3 и № 2 (1 : 1) кинетический вариант
5	1,8	—	13,3	12,9	—	То же, концентрационный вариант
6	1,8	—	13,3	14	—	

В таблице приведены сравнительные результаты определения начальной ширины МВР исследованных образцов поли-1,3-диоксолана различными методами. Как видно, значения ширины начального МВР полимеров, полученные с помощью деструкционного метода, вполне удовлетворительно согласуются как с теоретически рассчитанными, так и с определенными другими методами.

Из кинетических данных, полученных в работе [рис. 3, уравнения (7), (7a)], можно найти эффективную константу скорости гидролиза поли-1,3-диоксолана

$$k_{\text{эфф}} \simeq 10^{6.7} \exp \left( -\frac{17500}{RT} \right) \text{ л/моль·сек}$$

Согласно приведенной схеме механизма гидролиза этого полимера  $k_{\text{эфф}}$  равняется произведению константы скорости реакции (2) на константу равновесия реакции (1):  $k_{\text{эфф}} = K \cdot k_2$ .

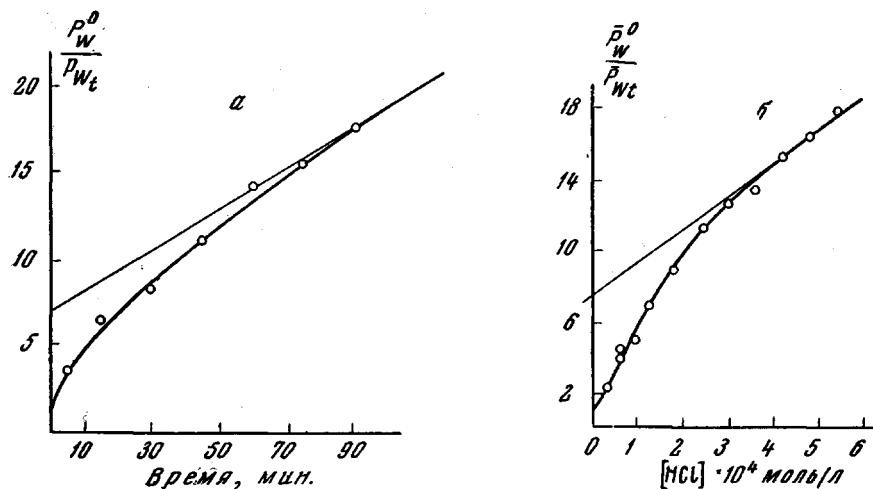


Рис. 9. Изменение молекулярного веса смеси (1 : 1) двух образцов полидиоксолана при  $60^\circ$  и  $x_0$  смеси = 12–13,8

$\bar{P}_{wI} = 3,96 \cdot 10^4$ ;  $\bar{P}_{wII} = 1,3 \cdot 10^3$ ; а — кинетический вариант метода при  $[\text{HCl}] = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л; б — концентрационный метод, 15 мин.

Полученные результаты подтверждают применимость деструкционного кинетического метода для анализа МВР полимеров. Существенным преимуществом его, по сравнению с другими методами, является простота и доступность экспериментальной методики, быстрота, небольшие количества анализируемых полимерных образцов. Кроме того, он дает возможность получить дополнительную, часто количественную, информацию о деструкционных процессах, лежащих в его основе.

Рассмотренный вариант метода может быть применен не только к полиакеталиям, но и к полиэфирам и другим полимерам и сополимерам, склонным к любым реакциям с разрывом цепи «по закону случая».

### Выводы

1. На модельной системе реакции кислотно-катализируемого гидролиза поли-1,3-диоксолана экспериментально изучена возможность применения одного из вариантов деструкционного кинетического метода для определения начального молекулярновесового распределения по нарастанию числа разрывов полимерной цепи без дальнейшей деполимеризации.

2. Показано, что избранная система полностью удовлетворяет требованиям теории: катализатор гидролиза ( $HCl$ ) в реакции не расходуется, скорость гидролиза постоянна, деполимеризации не происходит и вероятность разрыва ацетальной связи не зависит от длины полимерной молекулы.

3. Метод определения начального МВР испытан в двух вариантах: кинетическом, при котором рост числа разрывов достигали увеличением продолжительности гидролиза, и концентрационном, когда рост числа разрывов обеспечивали увеличением концентрации катализатора гидролиза.

4. Метод применен для определения начальной ширины МВР трех индивидуальных образцов полидиксолана ( $M_w 1,79 \cdot 10^4; 1,3 \cdot 10^3; 3,8 - 4 \cdot 10^4$ ) и их смесей.

Значения ширины МВР, полученные деструкционным методом, удовлетворительно согласуются как с теоретически рассчитанными, так и определенными экспериментально из сравнения среднечисленных и средневесовых молекулярных весов.

5. Определены значение эффективной константы скорости гидролиза и ее температурная зависимость:  $k_{\text{эфф}} = 10^{6.7} \cdot \exp\left(-\frac{17500}{RT}\right) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$

6. Предложенный метод может быть применен к любым полимерам и сополимерам, склонным к ацидолитической деструкции или другим реакциям разрыва цепи «по закону случая». Существенными преимуществами его являются простота методики, высокая скорость определения, возможность анализировать МВР в малых навесках полимера.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8 VII 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **A10**, 1468, 1968.
2. M. Okada, J. Jamashita, J. Jshii, Makromolek. Chem., **80**, 196, 1964.
3. J. J. Neumager, Analyt. Chem. Acta, **20**, 519, 1959.
4. J. Kagiya, M. Natta, T. Shimiatsu, K. Fukui, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., **66**, 1890, 1963.
5. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Эптельс, Высокомолек. соед., **A9**, 2754, 1967.
6. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965, стр. 427—448.
7. G. Smets, G. Delsenne, Makromolek. Chem., **18**, 82, 1956; **23**, 16, 1957.

#### DEGRADATIONAL METHOD OF DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYMERS. HYDROLYSIS OF POLY-1,3-DIOXOLANE

*Al. Al. Berlin, M. A. Khakimdzhanova, L. V. Karmilova,  
N. S. Enikolopyan*

#### Summary

One of the variants of degradation-kinetic method of determination of initial MWD on growth of number of scissions of polymer chains without further depolymerization has been experimentally tested on the example of acid hydrolysis of poly-1,3-dioxolane which is suitable system because rate of hydrolysis is constant, there is no depolymerization, probability of acetal bond scission does not depend on chain length. The method is tested in two variations. The first one is kinetic when time is used for increase of number of scissions and the second is concentrational when concentration of the catalyst is varied. The method is applied for determination of initial width of MWD of individual samples and mixtures. Degradation method provides correct quantitative estimation of MWD width coinciding with theoretically calculated values and determined with independent experimental techniques. The method can be applied to any polymers or copolymers apt to acid degradation and to any random chain scission. The advantages of the method to other ways of MWD determination are discussed. The determined rate constant of hydrolysis of poly-1,3-dioxolane is  $k_{\text{eff}} = 10^{6.7} \exp(-17500 / RT)$ ,  $1/\text{mol.sec.}$