

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XII

1970

№ 1

## О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ (КИСЛОТНОЙ) ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-1,3-ДИОКСОЛАНА

Е. Н. Кумпаненко, Т. С. Ковтун, А. И. Варшавская,  
Л. В. Каржилова, Н. С. Ениколопян

Известно, что карбоцепные полимеры, для которых характерны высокие значения теплот образования и, соответственно, предельных температур ( $\Delta H$  и  $T_c$ ), при термическом распаде, как правило, образуют малые количества (1—5%) мономера. Главными продуктами деструкции таких полимеров являются разнообразные короткие фрагменты макромолекул или легко летучие продукты распада [1]. Аналогичным образом разлагаются гетероцепные (кислородсодержащие) полимеры  $\alpha$ -окисей олефинов [2, 3].

Наоборот, гетероцепные полимеры, характеризующиеся низкими теплотами образования ( $\Delta H = -6\text{--}13,5 \text{ ккал/моль}$ ) и предельными температурами ( $T_c \approx 100^\circ$ ), разлагаются по механизму деполимеризации с преимущественным выделением мономера. Известно, что именно такими системами являются полиальдегиды [4, 5]. Поскольку тепловые эффекты полимеризации многих гетероциклов близки к нулю ( $\Delta H \approx 0$ ) [6], следовало ожидать, что при термическом распаде соответствующих полимеров так же будет образовываться преимущественно циклический мономер.

В качестве объекта для проверки этого предположения был выбран полимер циклического формала — поли-1,3-диоксолан. Последний интересен еще и тем, что представляет собой естественную модель регулярного сополимера формальдегида с окисью этилена, механизмы термораспада гомополимеров которых существенно различаются.

Известно также, что полиацетали сильно подвержены действию примесей кислого характера в силу легкости гетеролитического разрыва ацетальной связи. В случае полиоксиметилена имеются указания [7, 8] на то, что ионная составляющая играет существенную роль при термораспаде и окислении. В связи с этим представляет интерес вопрос о том, в какой степени природа активного центра влияет на химизм и направление деструкционного процесса.

В настоящей работе приведены результаты сравнительного исследования кинетических закономерностей и состава продуктов термической и кислотной деструкции поли-1,3-диоксолана (ПДО) в инертной атмосфере при  $140\text{--}350^\circ$ .

### Методика эксперимента

**Исходные вещества.** Поли-1,3-диоксолан был синтезирован полимеризацией 1,3-диоксолана в блоке под действием различных инициаторов [ $I_2$ ,  $H_2SO_4$ ,  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ ] при  $6\text{--}25^\circ$ . Полимер освобождали от остатков катализатора 5—6-кратным переосаждением из бензола циклогексаном. Остатки растворителя удаляли при нагревании в вакууме при  $60^\circ$ . Молекулярные веса различных партий ( $\bar{M}_w$ ) ПДО, подвергшихся деструкции, варьировались в интервале  $2 \cdot 10^3\text{--}3,7 \cdot 10^4$ . Основные кинетические измерения проведены с партией полимера  $\bar{M}_{w_0} = (16\text{--}18) \cdot 10^3$ , имевшей молекулярно-весовое распределение, близкое к нормальному ( $X_0 = \frac{\bar{P}^{w_0}}{\bar{P}_{n_0}} = 2,1$ ) [9].

В качестве агентов ацидоза применяли ортофосфорную и пикриновую кислоты, однако большинство опытов проведено с пикриновой кислотой ( $pK = 0,4$ , т. кип.  $>300^\circ$ ), как менее летучей в условиях эксперимента. Следует заметить, что некоторое улетучивание ее из образца в вакууме все же происходило.

В ряде опытов термораспад ПДО изучали в присутствии добавок стабилизатора 4010 (*n*-фенил-*n'*-циклогексилпарафенилендиамина), дилаурилтиодипропионата

(ДЛТДП) и перекисей бензоила и кумиля. Добавки вносили в полимер из раствора в этиловом спирте с последующим растиранием образцов в агатовой ступке. Растворитель удаляли из образцов в вакууме. Стабилизатор 4010 предварительно подвергали вакуумной возгонке, а ДЛТДП и перекиси применяли без предварительной очистки.

Кинетику деструкции изучали в вакууме ( $10^{-4}$  мм) и аргоне (760 мм рт. ст.), предварительно высушенном  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{P}_2\text{O}_5$ , гравиметрически, по изменению молекулярного веса [10], и составу продуктов.

Молекулярные веса определяли вискозиметрически, по известной методике [11] в 1%-ном водном растворе при  $35^\circ$  и рассчитывали по формуле  $\bar{M}_v = 16 \cdot 10^3 \eta_{sp} / c$ . Ранее было показано [9], что  $\bar{M}_v = \bar{M}_w$ .

Летучие продукты деструкции определяли хроматографически (на приборах пан-хроматограф фирмы Пай и Перкин-Эльмер, модель 452), а жидкие и твердые остатки анализировали с помощью ИК-спектроскопии (прибор Хитачи — Перкин — Эльмер, модель 125) на присутствие функциональных  $\text{C}=\text{O}$ -,  $-\text{C}=\text{C}-$  и  $\text{OH}$ -групп. В качестве неподвижных разделяющих фаз в хроматографических колонках использовали сквалан, альцион  $L$ , ПЭГ-400 на хромосорбе, а также силикагель и молекулярные сита (5 Å). Детекторы — ионизационно-пламенный и катарометр.

Опыты по определению состава продуктов проводили в вакууме, ампульным методом. Предварительно откаченные при температуре выше температуры плавления ( $120$ — $130^\circ$ ,  $10^{-4}$  мм) образцы ПДО (навеска  $2 \cdot 10^{-2}$  г или  $2,7 \cdot 10^{-4}$  основных молей) подвергали деструкции в специальных ампулах, снабженных отростками для непрерывного вымораживания летучих продуктов деструкции при  $-196^\circ$  (жидкий азот). По окончании опыта эти отростки отпавали и переносили в специальное устройство для напуска пробы в хроматограф током газа-носителя (Не или Ar). Наилучшее разделение достигалось на колонке со скваланом, работавшей либо в изотермическом режиме (температура колонки 25 или  $75^\circ$ ), либо при программированном подъеме температуры (от 11 до  $75^\circ$ ) со скоростью 10 град/мин. Для опытов брали навески  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  г. Число разрывов цепи во всех случаях рассчитывали для стандартной навески  $2 \cdot 10^{-2}$  г.

### Результаты и их обсуждение

Кислотная деструкция (ацидолиз) поли-1,3-диоксолана. Кислотную деструкцию изучали на партии полимера с молекулярным весом  $\bar{M}_{w_0} = (16 - 18) \cdot 10^3$  при температурах от  $140$  до  $250^\circ$  (в случае анализа продуктов до температуры  $290^\circ$ ).

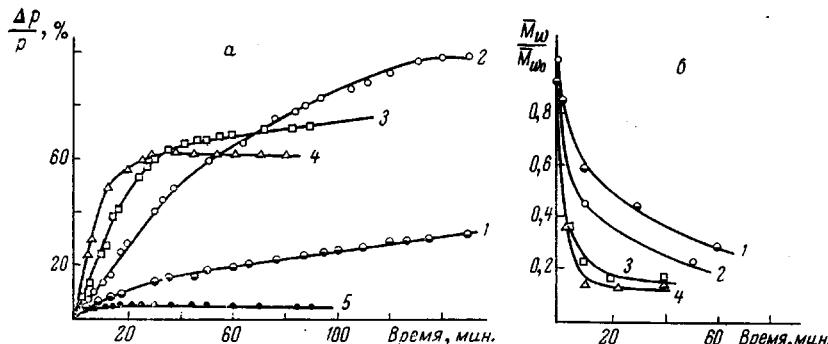


Рис. 1. Кинетика ацидолиза ПДО при различных температурах:

1 —  $140^\circ$ ; 2, 5 —  $160^\circ$ ; 3 —  $180^\circ$ ; 4 —  $200^\circ$ ; 5 — без ПК.  
а — Выделение летучих продуктов; б — относительное изменение молекулярного веса;  $\bar{M}_{w_0} = 16 - 18 \cdot 10^3$ ; [ПК] = 1 вес.%, под аргоном

При изучении зависимости потери веса и разрыва полимерной цепи от концентрации введенной пикриновой кислоты (ПК) при  $154^\circ$  ( $< T_c$  для ПДО в блоке [12]) был установлен первый порядок скорости ацидолиза  $dn/dt$  от концентрации ПК ( $dn/dt = K[\text{ПК}][\text{СО-связей}]$ ). Из соображений обеспечения надежно измеримой скорости кислотной деструкции при температуре  $\leqslant T_c$  ( $140$ — $160^\circ$ ) для всех последующих кинетических и аналитических целей в качестве рабочей концентрации была выбрана  $[\text{ПК}] = 1$  вес.%. После внесения ПК в полимер при комнатной

температурае происходило уменьшение молекулярного веса ПДО на 8–10% (коэффициент полимеризации менялся от 108 до 99–100). Характерные кинетические кривые ацидоза ПДО в аргоне представлены на рис. 1. Закономерность изменения молекулярного веса с глубиной деструкции (рис. 2) свидетельствует о том, что гетеролитический разрыв ацетальной связи происходит у ПДО по «закону случая». Из значений молекулярных весов легко рассчитать число разрывов цепи к моменту вре-

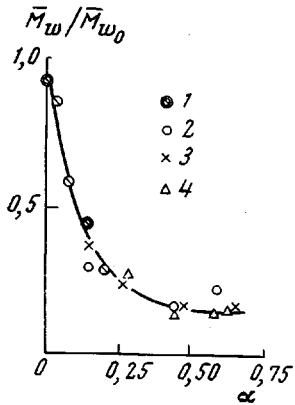


Рис. 2. Изменение молекулярного веса с глубиной ацидо-  
лаза ПДО ( $\alpha$ )

1 — 140, 2 — 160, 3 — 180, 4 — 200°.  
[ПК] = 1 вес.%, под аргоном;  
 $\alpha = \Delta g/g_0$

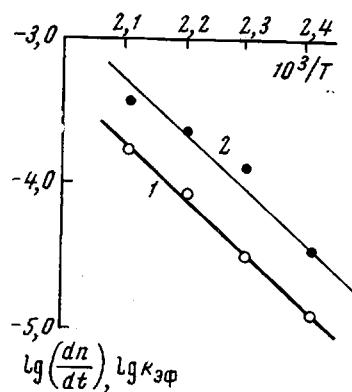


Рис. 3. Температурная зависи-  
мость скорости разрыва цепи  
ПДО под действием ПК:

$$1 - \lg \left[ \frac{dn}{dt} \right]; 2 - \lg k_{\text{эфф}}$$

мени  $t$  от начала процесса деструкции  $n = M_0 \left( \frac{1 - \alpha}{\bar{P}_{n_0}} - \frac{1}{\bar{P}_{n_t}} \right)$ , где  $M_0$  — количество полимера в основных молях,  $\bar{P}_{n_0}$ ,  $\bar{P}_{n_t}$  — среднечисловой коэффициент полимеризации исходного и подвергшегося деструкции полимера.

Начальная скорость случайного разрыва цепи существенно зависит от температуры (рис. 3), причем соблюдается строгая симметрия меж-

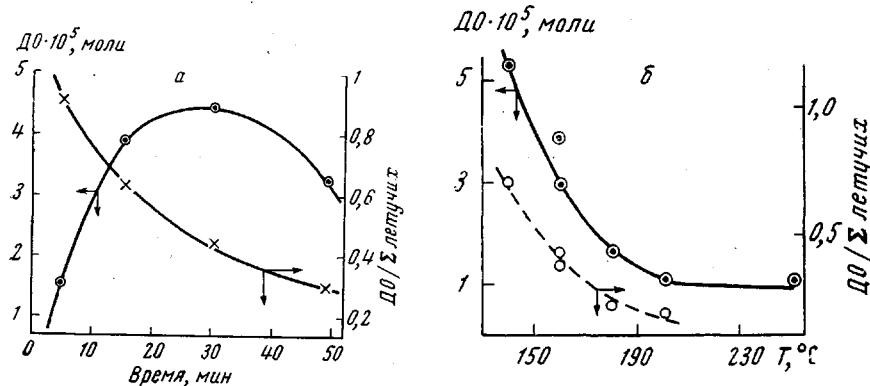


Рис. 4. Зависимость выхода и относительного содержания диоксолана (ДО) в продуктах деструкции от времени (а) и температуры (б). [ПК] = 1 вес.%,  $M_{w_0} = 16 - 18 \cdot 10^3$ ; а — температура деструкции 160°; б — продолжительность 30 мин

ду нарастанием разрывов макромолекулы и выделением летучих продуктов, вплоть до  $\alpha = 0,2 - 0,25$ . Характер этого соответствия мало меняется с температурой. Из температурной зависимости скорости разрыва цепи макромолекулы (рис. 3) определена энергия активации  $E_a$  ацидоза ПДО в блоке  $-17,1 \pm 2$  ккал/моль. Она близка к величине, полученной

при водном, катализируемом HCl [9], гидролизе ПДО в растворе, а также к значениям энергии активации гетеролитического разрыва ацетальной  $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$  связи в низкомолекулярных алифатических ацеталах [13] и полиацеталах (в частности, в альдегидах [14, 15],  $E = 17,6 - 20,5 \text{ ккал/моль}$ ). Энергия активации, рассчитанная на эффективных констант скоростей потери веса, равна  $16,4 - 16,6 \text{ ккал/моль}$  (рис. 3, прямая 2).

Хроматографический анализ легких летучих продуктов ацидолиза свидетельствует о том, что при кислотной деструкции единственным летучим продуктом при любых температурах разложения является циклический мономер — 1,3-диоксолан. Никаких других низкомолекулярных кислородсодержащих циклов (окиси этилена, триоксепана, тетрагидрофурана, диэтиленгликольформали, триоксаны, тетраоксана и др.), так же как и  $\text{CH}_2\text{O}$  обнаружено не было. Наряду с диоксоланом, наблюдалось образование олигомерных фрагментов полидиоксолановой цепи. В одной из фракций олигомеров (кристаллической, с т. пл.  $74^\circ$ ), методами ИК- и ЯМР-спектроскопии не было обнаружено характерных концевых групп, в отличие от олигомеров образующихся при термической деструкции. Это дало нам основание предположить, что данные олигомеры представляют собой макроциклы. Нелетучие остатки представляли собой линейные олигомеры диоксолана и содержали гидроксильные и формильные концевые группы.

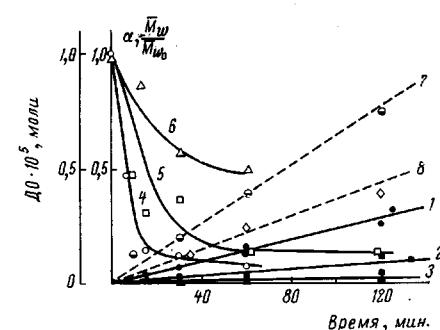


Рис. 5. Кинетические кривые потери веса ( $\Delta g / g_0 = a$ ), изменения молекулярного веса ( $M_w / M_{w_0}$ ) и накопления DO в процессе термической деструкции ПДО при различных температурах:  
1, 4, 7 — 310; 2, 5, 8 — 290; 3, 6 — 260°.  
1—3 —  $a$ ; 4—6 —  $M_w / M_{w_0}$ ; 7, 8 — DO

олигомерами менялось как в ходе реакции, так и с изменением температуры ацидолиза. Доля диоксолана в продуктах уменьшалась с глубиной и температурой разложения (рис. 4).

При сопоставлении данных о числе разрывов полимерной цепи с количеством выделившегося мономера был оценен выход диоксолана на один разрыв, т. е. кинетическая длина цепи деполимеризации. Полученные данные приведены ниже:

$T, ^\circ\text{C}$	140	160	180	200
$v = \frac{\Delta \text{DO}}{n}, \text{ моль/моль}$	9,7—8,3	13,0—11,0	11,0—9,4	14,2—12,1

Из этих данных видно, что при ацидолизе на каждый разрыв полимерной цепи образуется 8—14 молекул мономера, причем эта величина мало зависит от температуры.

**Термическая деструкция.** Ранее нами было установлено [16], что при температуре ниже  $290 - 300^\circ$  ПДО ( $M_w = 2 - 8 \cdot 10^3$ ) практически не теряет в весе, т. е. не выделяет летучих продуктов распада. Этот факт подтверждается данными рис. 5, на котором приведены кинетические кривые потери веса, относительного изменения молекулярного веса и накопления мономера при деструкции ПДО (молекулярный вес  $M_n = 16 \cdot 10^3$ ) при  $250 - 310^\circ$ . Обращает на себя внимание тот факт, что при практическом отсутствии выделения летучих (при  $250^\circ < 1\% / \text{час}$ ) молекулярный вес полимера резко уменьшается, что свидетельствует о протекании заметного разрыва цепи, не приводящего к деполимеризации. Из рис. 6, на котором представлены данные по нарастанию разрывов

полимерной цепи во времени при различных температурах, видно, что уже при  $160^\circ$  (равной предельной температуре  $T_c$ ) разрыв макромолекулы происходит с измеримой скоростью. Характер относительного уменьшения молекулярного веса с глубиной деструкции (рис. 7) свидетельствует о том, что разрушение полимерной цепи происходит по «закону случая», по-видимому, по ацетальной связи  $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ . Однако процесс гомолитического разрыва ее может происходить лишь при температуре выше  $270^\circ$  [3]. Обнаруженное экспериментально уменьшение молекулярного веса на ранних стадиях деструкции при  $160-250^\circ$  могло быть обусловлено действием неких примесей, находящихся в системе и способных вызвать гетеролитический разрыв  $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$  связей. Такими примесями могли быть либо остатки катализатора полимеризации, несмотря на отмыку остающиеся в полимере, либо перекисные соединения, вероятность накопления которых при хранении полимера не исключена. Первые способны инициировать процесс кислотного гидролиза ПДО [17], вторые — приводить к разрыву полимерной цепи при распаде перекисей по  $\text{O}-\text{O}$ -связи. Неизменность молекулярного веса и молекулярно-весового распределения (МВР) ПДО при длительном хранении на воздухе и при нагревании под откачкой до температуры  $120-130^\circ$  в течение 30 мин., и отсутствие перекисных соединений (по иодометрическому методу), могли служить аргументом против предположения о наличии в системе примесей ионного или радикального характера. Однако аналитическое определение содержания бора в исходном полимере [18] показало, что он присутствует в достаточно больших концентрациях ( $0,06\%$  от веса полимера). Это означает, что при коэффициенте полимеризации 100 на каждые две макромолекулы ПДО приходится один атом бора. Он может присутствовать либо в адсорбированном состоянии, либо быть химически связанным с полимерной цепочкой. В последнем случае практически каждая из двух макромолекул на одном из своих концов содержит бор.

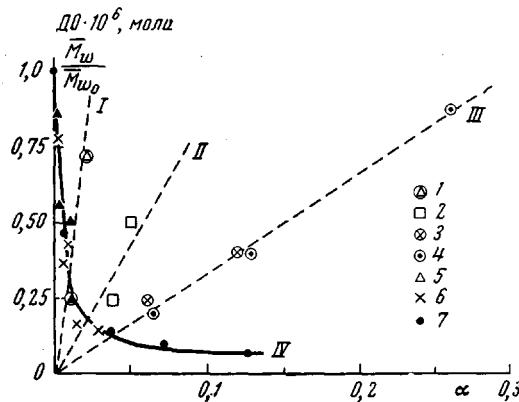


Рис. 7. Зависимость молекулярного веса и выхода диоксолана от глубины деструкции  $\alpha$  ПДО при  $250$  (1, 3, 5);  $290$  (2, 4, 6) и  $310^\circ$  (7). I-III — ДО; IV —  $\bar{M}_w / \bar{M}_{w_0}$

при  $160-250^\circ$  в присутствии добавок амина можно было ожидать, что амин будет проявлять двоякое действие — реагировать со свободными радикалами, возникшими в системе, и нейтрали-

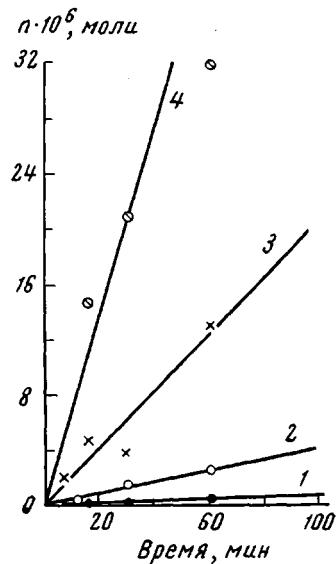
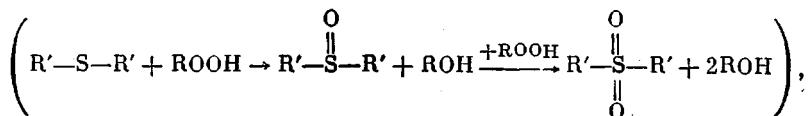


Рис. 6. Нарастание разрывов ( $n$ ) цепи ПДО ( $\bar{M}_{w_0} = 16-18 \cdot 10^3$ ) со временем термораспада при различных температурах: 1 —  $160^\circ$ , 2 —  $250^\circ$ , 3 —  $290^\circ$ , 4 —  $310^\circ$

делие с содержанием бора в исходном полимере [18] показало, что он присутствует в достаточно больших концентрациях ( $0,06\%$  от веса полимера). Это означает, что при коэффициенте полимеризации 100 на каждые две макромолекулы ПДО приходится один атом бора. Он может присутствовать либо в адсорбированном состоянии, либо быть химически связанным с полимерной цепочкой. В последнем случае практически каждая из двух макромолекул на одном из своих концов содержит бор.

Для выяснения причин, приводящих к разрыву полимерной цепи, были проведены опыты по термической деструкции ПДО: 4010 и ДЛТДП (1 вес. %).

зовать примеси кислого характера (остатки катализатора), тем самым затормаживая как потерю веса, так и разрыв полимерной цепи. Присутствие ДЛТДП, разрушающего перекиси без образования свободных радикалов [19]



должно было приводить к уменьшению скорости потери веса, но могло не сказываться на скорости разрыва полимерной цепи. Экспериментально было установлено отсутствие влияния как амина, так и ДЛТДП на разрыв полимерной цепи при 160 и 250°. Таким образом, выяснение причин низкотемпературного разрыва макромолекулы требует дальнейших специальных исследований.

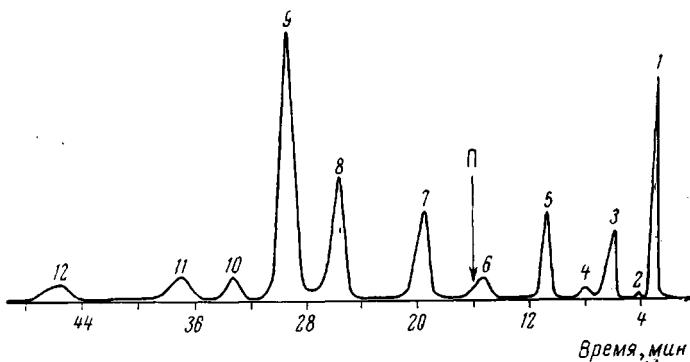


Рис. 8. Хроматограмма продуктов деструкции ПДО. Пан-хроматограф Пай, детектор — ионизационно-пламенный, колонка — сквалан. Программированный (П) подъем температуры до 75° ( $dT / dt = 10$  град/мин)  
Пики: 1 — легкие газы, 3 — ацетальдегид, 4 — окись этилена, 7 —  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 8 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 9 — ДО, 10 — тетрагидрофуран, 11 — этилаль. Пики 2, 5, 6 и 12 не идентифицированы

Эффективная энергия активации термораспада ПДО, рассчитанная из температурной зависимости скорости нарастания разрывов цепи ( $dn / dt$ ) в интервале 250—310°, имеет величину  $E_t = 31 \pm 2$  ккал/моль. Значение эффективной энергии активации термораспада ПДО практически совпадает с найденным для термодеструкции полиоксиметилена со сложно-эфирными концевыми группами [20], происходящей, как известно, по ацетальной связи, и сильно отличается от характерных для пиролиза поликарбоксилатов олефинов (44—46 ккал/моль) [2]. Этот факт может косвенно свидетельствовать о том, что термическая деструкция ПДО при 310—320° действительно происходит по ацетальной, а не по эфирной связи.

Анализ состава продуктов термораспада ПДО показывает, что при 160—310° образуется большое количество разнообразных летучих соединений, в том числе и олигомерных фрагментов. На рис. 8 приведена характерная хроматограмма газообразных продуктов деструкции. Из анализа хроматограмм следует, что в отличие от ацидоза при термораспаде ПДО наряду с мономером образуются этилен, этан,  $\text{CO}_2$  (в сравнимых количествах,  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  моля),  $\text{CO}$ , следы  $\text{H}_2$ , форм- и ацетальдегиды, окись этилена, метиловый и этиловый спирты, тетрагидрофуран, этилаль и ряд неидентифицированных соединений. Содержание мономера (1,3-диоксолана) в сложной смеси продуктов не превышало при высоких ( $> 250^\circ$ ) температурах 10%, однако, было чувствительным к степени отмычки образца от катализатора полимеризации. Основными продуктами термораспада ПДО являются линейные олигомерные фрагменты полидиоксолановой цепи

(коэффициент полимеризации 5—8), летучие при температуре деструкции, но конденсирующиеся при 100°. Длину олигомеров так же, как и нелетучих остатков полимера, оценивали по соотношению интенсивностей полос поглощения  $\text{CH}_2$  и  $\text{OH}$  [22] ( $\lambda_{\text{CH}_2} = 2900 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{OH}} = 3500 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta = \frac{D_{3500}}{D_{2900}} = 0,556 - 0,635$ ). Нелетучие остатки имели темно-коричневую окраску и представляли собой линейные олигомеры диоксолана с коэффициентом полимеризации 10—12 ( $\delta = 0,226$ ), в которых содержались  $\text{C=O}$ ,  $\text{OH}-$  и  $\text{C=C}$ -функциональные группы.

Следует заметить, что олигомерные продукты, образующиеся при термораспаде, отличались от наблюдающихся при ацидолизе (по внешнему виду и ИК-спектрам).

Абсолютный выход диоксолана увеличивался с глубиной деструкции и уменьшался с повышением температуры (рис. 7). Относительная же доля мономера в общей сумме продуктов реакции резко уменьшалась с глубиной и температурой распада (рис. 9).

С целью выяснения вопроса о том, не являются ли газообразные продукты ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , этилен, этан, окись этилена, альдегиды\*, спирты) следствием вторичных реакций, в частности распада мономера, были поставлены специальные опыты.

Мономерный диоксолан ( $2 \cdot 10^{-4}$  моля) подвергали нагреванию в вакууме, в ампулах, идентичных тем, в которых изучали термораспад полимера, при 150, 160 и 310° в течение 1 и 3 час., т. е. при продолжительности, значительно превышающей реально возможное время пребывания выделяющегося мономера в зоне высокой температуры в условиях деструкции полимера.

Хроматографически было установлено, что при 150—160° мономер совершенно не распадается, а при 310° он дает  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ , ацетальдегид,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , однако, в количествах на два порядка меньших, чем при деструкции полимера ( $10^{-8}$ — $10^{-10}$  моля). Из этих опытов следует, что легкие продукты не являются вторичными, а главным источником их образования служит непосредственный распад макромолекул ПДО. Этот вывод подтверждается, кроме того, экспериментально установленным фактом независимости качественного состава легких продуктов деструкции от типа катализатора полимеризации [ $\text{I}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ].

Выход мономера на один разрыв полимерной цепи в случае термораспада, в противоположность ацидолизу, сильно зависит от температуры деструкции, уменьшаясь с ее повышением:

$T, ^\circ\text{C}$	160	250	290	310
$v = \frac{\Delta O}{n}, \text{ моль/моль}$	6—9	2	$(2-3,5) \cdot 10^{-2}$	$(0,5-1,4) \cdot 10^{-2}$

Эти результаты и многообразие продуктов деструкции, качественный состав которых мало меняется с температурой и не зависит от типа катали-

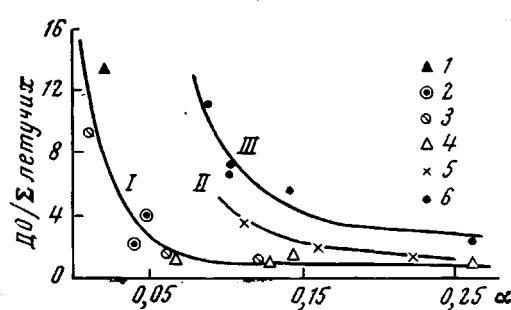


Рис. 9. Изменение относительной доли мономера в продуктах с глубиной деструкции ПДО при 250 (1); 270 (2); 290 (3) и 310° (4—6).  $M_w \cdot 10^3$ : I — 160; II — 37; III — 7,8

\* Хроматографически формальдегид ионизационно-пламенным детектором не идентифицировался, однако образование его в количестве  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  моля было установлено по реакции с хромотроповой кислотой [21].

затора полимеризации, свидетельствуют о том, что деполимеризация не является превалирующим механизмом термодеструкции ПДО. Лишь на ранних стадиях процесса, преимущественно при низких температурах, образовавшийся активный центр, вероятно ионной природы, способен внутримолекулярно отщеплять циклический мономер. Таким образом, механизм термического распада ПДО ближе к механизму деструкции полимеров  $\alpha$ -окисей, чем полиальдегидов, хотя инициирование происходит при разрыве ацетальной связи.

Значительные различия состава продуктов термораспада и ацидолиза ПДО заставляют предположить, что направление деструкционного процесса в сильной степени зависит, при прочих равных условиях, от природы активного центра — радикальной или ионной.

Для независимой проверки этого предположения были исследованы закономерности разрыва полимерной цепи и состав продуктов деструкции ПДО, инициированной радикалами. В качестве инициаторов применяли перекиси бензоила и дикумила, вводимые в количестве 1% от веса полимерного образца. Деструкцию изучали при  $150-160^\circ$  ( $T \approx T_c$ ), т. е. в условиях, когда в отсутствие инициирующих добавок ацетальная связь не способна гомолитически разрушаться с образованием радикалов. Хроматограммы продуктов деструкции ПДО под влиянием перекисей оказались аналогичными хроматограмме на рис. 8. Из этого факта следует, что продукты термораспада и инициированной радикалами низкотемпературной деструкции идентичны и резко отличаются по составу от продуктов ацидолиза. Начальная скорость разрыва цепи в присутствии перекиси бензоила примерно в 5 раз превышает наблюдающуюся под действием такого же количества пикриновой кислоты и на порядок выше скорости спонтанного разрыва макромолекулы (таблица). Наряду с этим, выход мономера на один разрыв в присутствии перекиси в 50—100 раз меньше, чем при ацидолизе ПДО в тех же условиях (таблица). Следует заметить, что с увеличением концентрации добавленной перекиси дикумила пропорционально увеличивался выход всех летучих продуктов, за исключением диоксолана, количества которого практически не менялось.

**Состав продуктов, начальные скорости разрыва макромолекул и выход мономера на один разрыв при термораспаде ПДО под действием разных инициаторов ( $160^\circ$ ,  $\alpha < 0,1$ )**

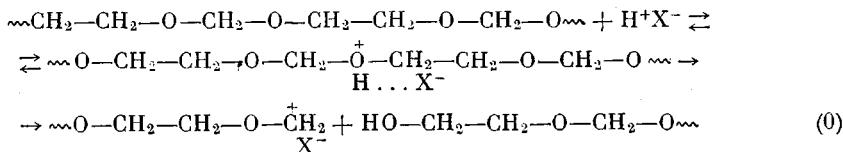
Инициатор	Время, мин.	Продукты, % от общего веса летучих				
		легкие	диоксолан	летучие олигомеры	$\frac{dn}{dt}$ , моль/сек	$v = \frac{\text{до}}{n}$
Нет	180	6	35—40	40	$7 \cdot 10^{-10}$	6—9
Перекись бензоила	30	18,3	5	70	$9 \cdot 10^{-9}$	0,05—0,2
Пикриновая кислота	30	Нет	65,5	30	$1,8 \cdot 10^{-9}$	11—13

Данные таблицы позволяют предположить, что термический распад ПДО — сложный процесс, происходящий при участии обоих типов активных центров — макрорадикалов и макроионов, пути дальнейших превращений которых различны. Макроион деградирует преимущественно по механизму деполимеризации, отщепляя мономер и олигомерные фрагменты макромолекулы. Полимерные радикалы предпочтительнее вступают в реакции передачи, сопровождающиеся изомеризацией и образованием легких летучих продуктов, а также стабильных линейных олигомеров. В пользу этого предположения косвенно свидетельствует и тот факт, что обратная реакция — полимеризация с раскрытием диоксоланового цикла по ацетальной связи — ионный процесс и радикально не инициируется. Доля ионной составляющей термораспада уменьшается с повышением температуры, в то время как вероятность и скорость радикального про-

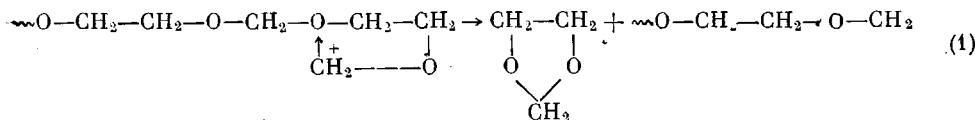
чесса с увеличением температуры резко возрастают. При температуре выше 250—270° этот путь распада становится превалирующим.

Полученные данные не дают возможности судить о детальном механизме термического распада ПДО, поскольку не все продукты удается идентифицировать и тем более определить количественно. Однако ясно, что он аналогичен скорее механизму термодеструкции полимеров  $\alpha$ -окисей, чем полиальдегидов, хотя и инициируется при первичном разрыве ацетальной связи. Действительно, образование некоторых продуктов деструкции ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ , тетрагидрофурана) может быть объяснено только реакциями, в которые вовлекаются наряду с ацетальными также и эфирные связи макромолекулы. В самом общем виде предполагаемый механизм ацидолиза и термодеструкции ПДО приведен ниже.

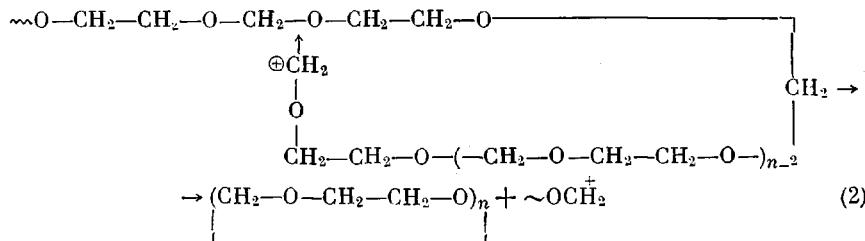
**Ацидоз.** Инициирование кислотной деструкции представляет собой гетеролитический разрыв ацетальной связи под влиянием кислоты:



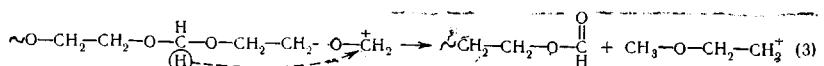
Образовавшийся полимерный карбониевый ион, внутримолекулярно циклизуясь, деполимеризуется затем с выбросом мономера (1,3-диоксолана) при разрыве ацетальной связи в макромолекуле



Аналогичным образом могут образовываться *n*-мерные циклические олигомеры диоксолана:



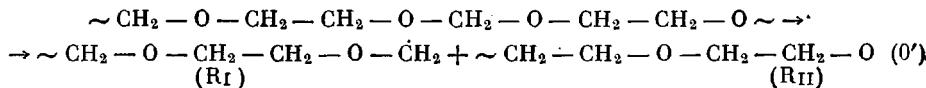
Увеличение доли олигомерных фрагментов с глубиной ацидолиза может быть связано как с возрастанием вероятности протекания реакции (2), так и процесса внутримолекулярной передачи водорода (3).



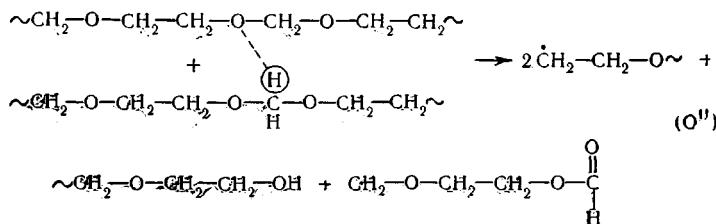
Реакция (3) будет приводить к образованию стабильных линейных олигомеров, удаляющихся из системы путем испарения или возгонки в вакууме.

**Термическая деструкция.** Поскольку процесс термической деструкции происходит, по-видимому, при участии обоих типов активных центров (ионов и радикалов), то принципиальную схему механизма его можно представить следующим образом. При низких температурах превалирует ионная составляющая, поэтому процесс термораспада протекает через последовательность элементарных актов (0) — (3), как и в случае ацидолиза. При этом единственным летучим продуктом является моно-

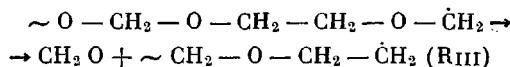
мер, образующийся по реакции (1). С увеличением температуры возрастает вклад в деструктивные превращения радикальной составляющей. Спонтанное (термическое) зарождение активных центров радикальной природы может происходить при гомолитическом разрыве ацетальной связи, либо мономолекулярно



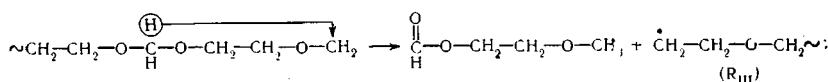
либо при бимолекулярном взаимодействии двух макромолекул:



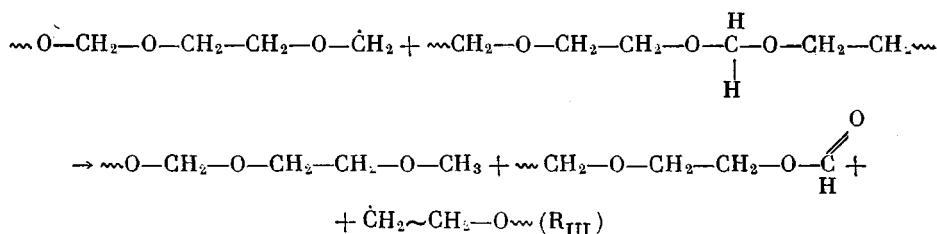
В обоих случаях при инициировании возникают два полимерных радикала, различающихся, однако, своим строением. Алкильный радикал  $R_I$  идентичен возникающему при инициировании деструкции полиоксиметилена по ацетальной связи. Алкильный ( $R_{II}$ ) и алкоксильный ( $R_{III}$ ) радикалы подобны возникающим при деструкции полиэтиленоксида. Однако и радикал  $R_I$  быстро переходит в  $R_{III}$  несколькими путями, вероятность осуществления которых возрастает с повышением температуры: а) внутримолекулярно отщепляя при разрыве простой эфирной связи  $\text{CH}_2\text{O}$



б) при внутримолекулярном переносе водорода, с одновременным образованием полностью стабильных осколков:



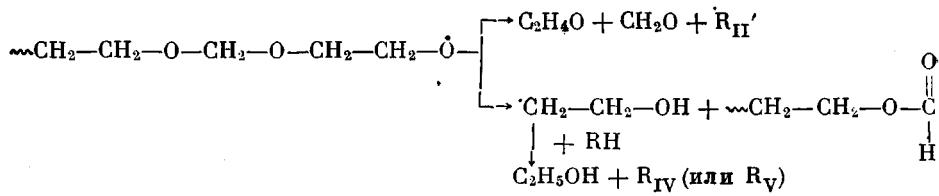
в) при отрыве Н от макромолекулы полимера с одновременным возникновением двух стабильных осколков:



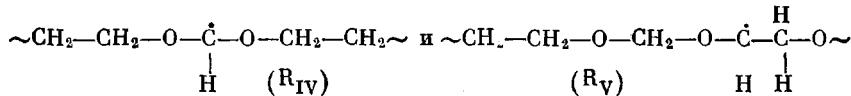
Таким образом, процесс термической деструкции ПДО при высоких температурах развивается через макрорадикалы  $R_{II}$  и  $R_{III}$ , идентичные по своему строению активным центрам термодеструкции полиэтиленоксида и способные к различным реакциям изомеризации и передачи цепи.

Рассмотрение возможных реакций макрорадикалов  $R_{II}$  и  $R_{III}$  действительно дает возможность объяснить наблюдаемый состав продуктов термического распада ПДО.

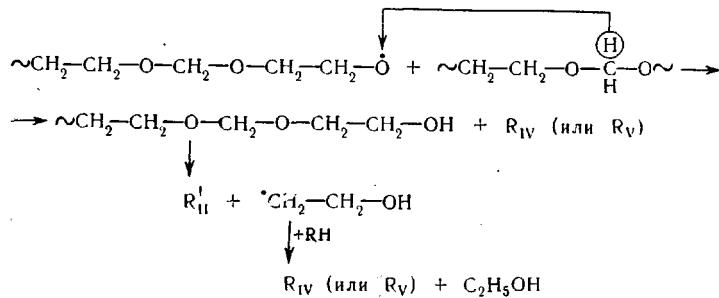
## Реакции радикала R<sub>II</sub>. а. Внутримолекулярные



где R<sub>II'</sub> — радикал того же строения, что и R<sub>II</sub>, но меньшей длины, а R<sub>IV</sub> и R<sub>V</sub> — вторичные серединные макрорадикалы строения

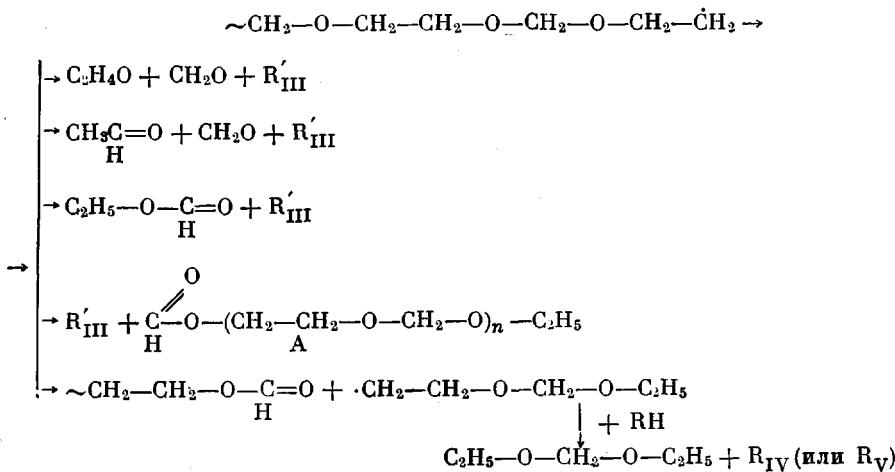


## б. Межмолекулярные

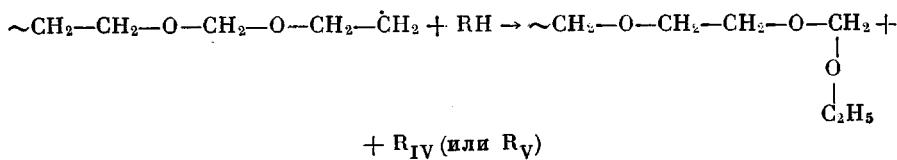


Приведенная последовательность элементарных актов объясняет образование 1,3-диоксолана, CH<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и стабильных осколков макромолекулы полидиоксолана с формильными концевыми группами.

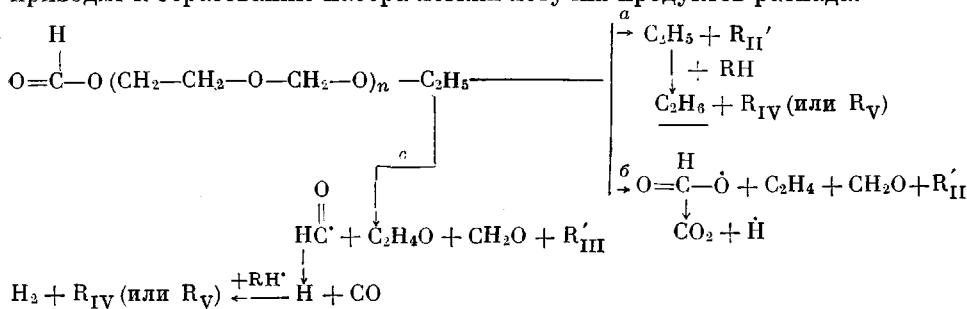
## Реакции радикала R<sub>III</sub>. а. Внутримолекулярные



## б. Межмолекулярные

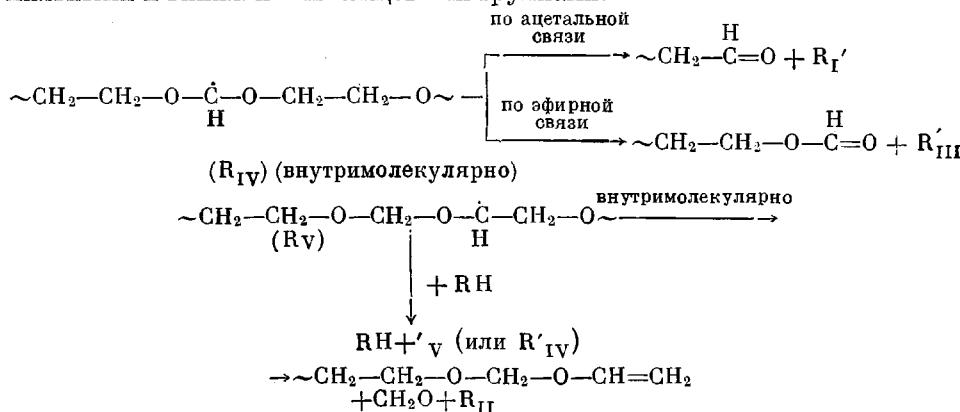


Дальнейшие превращения стабильного фрагмента макромолекулы *A*, связанные с разрывом ближайших к концам простых эфирных связей, приводят к образованию набора легких летучих продуктов распада:

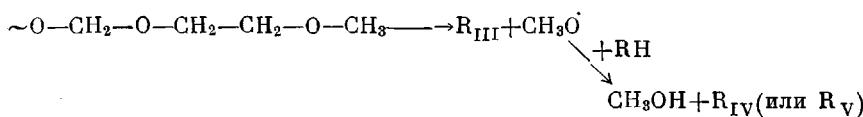


Однако термодинамически и кинетически акты с константами  $b$  и  $c$  сильно затруднены. Таким образом, макрорадикал R<sub>III</sub> приводит к появлению в продуктах реакции 1,3-диоксолана, окиси этилена, формальдегида, ацетальдегида, этилаля, этилена, этана, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и этилформиата. Последний не был идентифицирован среди продуктов, однако не исключено, что один из неидентифицированных пиков на рис. 8 принадлежит ему.

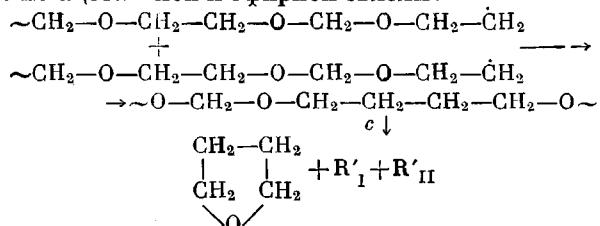
Дальнейшие превращения вторичных радикалов  $R_{IV}$  и  $R_V$  практически не приводят к образованию летучих продуктов, а дают осколки с формильными и винильными концевыми группами:



Метиловый спирт может образоваться в результате разрыва стабильных осколков полимера с метоксильными концевыми группами, возникающих, например, по реакции (1'), по эфирной связи, ближайшей к концу, и последующего взаимодействия метокси-радикала с полимером:



Образование тетрагидрофурана может происходить только при рекомбинации макрорадикалов и последующем разрыве нерегулярной цепи (*C*) одновременно по ацетальной и эфирной связям:



Присутствие тетрагидрофурана среди продуктов реакции в сравнимых с диоксоланом количествах, свидетельствует о том, что такие процессы, вопреки ожиданиям, происходят при распаде ПДО достаточно интенсивно. Приведенная схема механизма термораспада и ацидолиза ПДО, естественно, не является окончательной и требует дальнейшей количественной проверки, однако она дает возможность объяснить происхождение продуктов деструкции.

Таким образом, результаты сравнительного изучения кинетики и продуктов кислотной и термической деструкции поли-1,3-диоксолана дают основание считать, что направление деструктивного процесса зависит не только от строения полимерной цепи и термодинамических свойств системы, но, в значительной мере, определяется природой активных центров деструкции.

Авторы выражают благодарность Э. Ф. Олейнику за помощь при снятии и расшифровке с ИК-спектров и Ал. Ал. Берлину за ценную дискуссию.

### Выводы

1. Изучены кинетические закономерности и состав продуктов кислотной и термической деструкции поли-1,3-диоксолана при 140—310°. Показано, что термическая деструкция происходит с заметной скоростью лишь при температурах, примерно на 100° превышающих предельную.

2. Показано, что инициирование деструкции происходит при «случайном» гомо- или гетеролитическом разрыве цепи по ацетальной связи.

3. Установлено, что главным продуктом кислотной деструкции является циклический мономер — 1,3-диоксолан, в то время как при термическом распаде образуется широкий набор летучих продуктов. В обоих случаях образуются олигомерные фрагменты макромолекул с коэффициентом полимеризации 5—8: при термораспаде линейные, а при ацидолизе, по-видимому, циклические. Показано, что доля мономера в продуктах уменьшается с увеличением температуры и глубины разложения. Рассмотрены пути образования главных продуктов разложения.

4. Определены энергия активации и кинетическая длина цепи деполимеризации при ацидолизе ( $E_a = 17 \pm 2$  ккал/моль,  $v_a = 13-20$ ) и термораспаде ( $E_t = 31 \pm 2$  ккал/моль,  $v_t = 5-8 \cdot 10^{-2}$ ), причем показано, что  $v_a$  не зависит, а  $v_t$  резко понижается с увеличением температуры разложения. Установлено, что деполимеризация не является превалирующим механизмом термораспада.

5. Показано, что механизм термической деструкции поли-1,3-диоксолана близок к наблюдающемуся у полимеров  $\alpha$ -окисей олефинов, но не у полиальдегидов; этот факт объяснен быстрой заменой радикалов одного строения другими.

6. Высказаны предположения об участии в процессах термической деструкции активных центров ионной и радикальной природы и об определяющем влиянии характера активных центров на направление деструктивного процесса.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22 I 1969

### ЛИТЕРАТУРА

- Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 12.
- S. Z. Madorsky, S. Straus, J. Polymer Sci., 36, 183, 1960.
- Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965.
- W. Кегп, H. Cherdron, Makromolek. Chem., 40, 101, 1960.
- Л. А. Дудина, Н. С. Ениколовая, Высокомолек. соед., 4, 869, 1962.
- F. S. Dainton, K. J. Ivin, Quart Rew., 12, 61, 1958.
- Л. А. Дудина, Диссертация, 1963.
- N. Grassie, R. S. Roche, Makromolek. Chem., 112, 16, 1968.

9. Ал. Ал. Берлин, М. А. Хакимджанова, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А10, 1496, 1968.
  10. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1160, 1963.
  11. Т. Кагиа, М. Натта, Т. Shimidzu, К. Fukui, Kogyo Kagaky Zasshi, 66, 1890, 1963.
  12. Л. А. Харитонова, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, А. А. Шагинян, Высокомолек. соед., А9, 2586, 1967.
  13. R. Zeimi, R. Vuorinen, Ann. Acad. Sci., Fennical Ser, А11, 19, 1946. (by Makromolek. Chem., 23, 16, 1957.)
  14. G. Delzenne, S. Smets, Makromolek. Chem., 23, 16, 1957.
  15. I. Meijzlik, Makromolek. Chem., 59, 184, 1963.
  16. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Е. Н. Тряпицына, Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., C16, 1277, 1967.
  17. J. Feigin, W. Sadowska, M. Tomaszewicz, S. Penczek, Makromolek. Chem., 95, 155, 1966.
  18. Z. Pastor, D. Bode, R. Fernando, Analyt. Chem., 32, 277, 1960.
  19. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965, стр. 291.
  20. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1135, 1963.
  21. E. Clark, C. Bricker, R. H. Johnson, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit., 17, 400, 1945.
  22. Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А9, 2609, 1967.
- 

**SOME FEATURES OF THERMAL AND CHEMICAL (ACIDIC)  
DEGRADATION OF POLY-1,3-DIOXOLANE**

*E. N. Kurnapenko, T. S. Kovtun, A. I. Varshavskaya,  
L. V. Karmitova, N. S. Enikolopyan*

Summary

Kinetics and composition of the products of thermal and acidic degradation of poly-1,3-dioxolane at 140–310° C have been studied. Random (homo- or heterolytic) mechanism of the chain scission on the acetal bond has been proved. The mechanism of poly-1,3-dioxolane thermal degradation is closer to one of poly- $\alpha$ -olefine oxides rather than of polyaldehydes. Presumably the active centers of the thermal decomposition are macro-radicals as well as macroions. Considerable effect of the active center nature on the direction and mechanism (depolymerization or degradation) of the process has been established. Qualitative schemes of the mechanisms of the thermal and acidic degradation have been proposed.