

**ОБРАЗОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ТЕТРАМЕРА ОКИСИ
ПРОПИЛЕНА ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА
С ОКИСЬЮ ПРОПИЛЕНА И ЕГО ВЛИЯНИЕ
НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ СОПОЛИМЕРА**

Г. В. Коровина, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис

Как было показано ранее [1, 2], сополимеризация тетрагидрофурана (ТГФ) с окисью пропилена (ОП) на BF_3 сопровождается образованием циклического тетрамера окиси пропилена (ЦТОП). На рис. 1 представлены кинетические кривые вступления в реакцию ТГФ и ОП и доля ОП, вошедшей в сополимер и тетramer.

Образование ЦТОП — термодинамически выгодный процесс. В табл. 1 приведены калориметрически полученные значения теплот образования циклических димера и тетрамера и линейного полимера ОП.

Значения теплот образования полимера в газовой фазе были вычислены из средних значений энергии связи [4–7]. Необходимо отметить, что различные системы расчета по энергиям связи приводят к существенно различным теплотам образования полимера. Особенно чувствительно к этому значение теплоты образования полиоксипропилена, где трудно корректно учесть изомерию в величинах энергии связи. По мнению авторов работы [3], наиболее близка к истине величина, полученная Коксом [5], поскольку, действительно, следует ожидать меньшей напряженности цикла в этом мономере по сравнению с окисью этилена. Анализ полученных значений ΔH_p ($\text{г} \rightarrow \text{г}$) показывает, что наиболее выгодно образование циклического тетрамера, что и объясняет наблюдаемые закономерности полимеризации ОП на BF_3 : наиболее устойчивыми продуктами являются циклический тетрамер и полимер. Аналогичный расчет для окиси этилена показал, что образование полимера в этом случае более выгодно, нежели димеризация. Данные по циклическому тетрамеру окиси этилена, к сожалению, отсутствуют.

Таблица 1

Теплоты образования окиси пропилена, окиси этилена и продуктов их полимеризации

Вещество	ΔH° сгорания, ккал/г	ΔH° а	ΔH_f° б	ΔH_p ($\text{г} \rightarrow \text{г}$) в
		ккал/моль		
Окись пропилена	458,3 [3]	28,84 (ж) [3]	22,17	—
	436 (ж)	51,1 (ж)	95,2 г. д	25,4
	432,6 (ж)	54,5 (ж) 218 ^г (ж)	211,0 г. д	30,5
2-Диметилдиоксан				
ЦТОП				
Полиоксипропилен	433,3 (раств.)	53,8 (раств.)	50,42 [4] 48,57 [5]	28,5 26,4
Окись этилена		18,68 (ж) [4]	12,58 [4]	—
Полиоксиэтилен		43,85 (раств.) [3]	39,91 [3]	28,3
Диоксан		83,6 ^г (ж)	75,95 г. д	25,4

а — теплота образования в жидким состоянии или в растворе на моль мономерного звена;
 б — теплота образования в газовой фазе на моль мономерного звена; в — теплота полимеризации газообразного мономера в газообразные продукты на моль мономерного звена:
 $\Delta H_p(\text{г} \rightarrow \text{г}) = \Delta H_f(\text{г})$ продукт $- \Delta H_f(\text{г})$ мономер; г — на моль вещества; д — $\Delta H_{\text{субл}} = 7,0$ ккал/моль.

Рассматриваемые процессы в действительности идут в растворе дихлорэтана или массе мономеров, и в значения ΔH_p ($\text{г} \rightarrow \text{г}$) необходимо ввести поправки на теплоты растворения реагентов. Можно предположить, однако, что значения теплот полимеризации в газовой фазе являются достаточно точным приближением. Исследование сополимеризации ТГФ с ОП* показало, что количество тетramerов растет с уменьшением содержания ТГФ в реакционной смеси. С повышением исходной концентрации ТГФ большая часть ОП переходит в тетрамер. Скорость образования ЦТОП возрастает с увеличением концентрации ОП в смеси мономеров и в первом

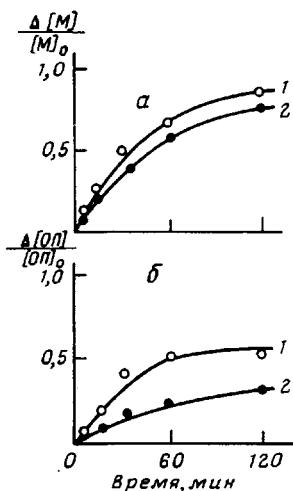


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые вхождения в продукт ОП (1) и ТГФ (2) (а) и доля ОП, вошедший в сополимер (1) и ЦТОП (2) (б); 10° ; $[\text{TGF}]_0/[\text{OP}]_0=2$; $[\text{BF}_3]=2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 2. Характер изменения молекулярной массы сополимера с учетом доли ЦТОП в продуктах реакции:

1 — накопление продукта во времени, 2 — доли ЦТОП в нем, 3 — изменение молекулярной массы по данным ИТЭК, 4 — то же, массы с учетом ЦТОП

Рис. 3. Характер изменения молекулярной массы во времени для различных концентраций катализатора. $[\text{TGF}]_0/[\text{OP}]_0=2$; 10° ; $[\text{BF}_3] \cdot 10^3$, моль/л: 1 — 2,3; 2 — 6,9; 3 — 12,5

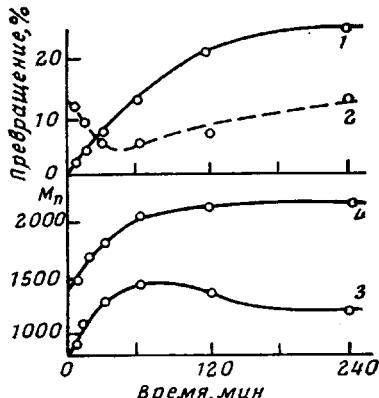


Рис. 2

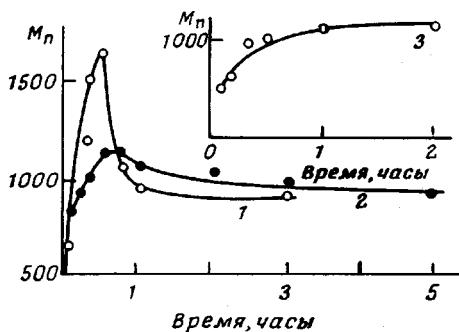


Рис. 3

приближении описывается уравнением реакции первого порядка по мономеру и катализатору с константой, равной при 15° $7,6 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек (из-за расхода катализатора в ходе реакции [2], являющегося, в свою очередь, функцией концентрации ОП в системе, использовали значения начальных скоростей образования ЦТОП).

Кинетика накопления ЦТОП в системе и рост молекулярной массы в ходе реакции позволяют предположить, что образование макроциклов происходит не за счет деструктивных процессов, как при гомополимеризации окиси этилена [10, 11] или пропиленсульффида [12] на BF_3 , а парал-

* О методиках подготовки мономеров, проведения эксперимента и анализа продуктов см. [1, 8, 9].

лько росту цепи. Специальные опыты по полимеризации ОП в присутствии полиоксипропиленгликоля молекулярной массы 2000 и 4025 с последующим анализом реакционной смеси методом ГПХ показали, что даже при значительных концентрациях ОП (1–6 моль/л) введенный полимер в ходе реакции не расходуется, а ЦТОП при этом образуется значительно меньше (табл. 2).

Эти результаты указывают на то, что образование ЦТОП не связано с деполимеризацией растущей макромолекулы, а происходит, по-видимому, в результате конкуренции реакции роста линейной цепи и циклизации. Образование небольших количеств диоксана наряду с полимером высокой

Таблица 2

Влияние добавок полиоксипропиленгликоля с $M = 2000$ на выход ЦТОП и молекулярную массу продуктов ($[BF_3] = 1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 10°)

[ОП] ₀ , моль/л	Количество полиоксипро- пиленгли- коля, %	Конверсия, %	[ЦТОП], %	\bar{M}_n		
				продуктов реакции (ИТЭК)	всего продукта из ГПХ (расчетн.)	расчетный ИТЭК с уче- том ЦТОП
0,7	0	100	21,4	510	475	660
	72,7	100	6,4	—	—	1090
2,1	0	56,5	31,8	430	430	725
	42,0	100	6,8	—	—	1170
3,4	0	39,6	54,4	350	360	850
	42,0	74,4	12,4	—	—	1220
4,8	0	32,6	59,0	340	340	980
	60,5	43,0	17,8	—	—	1230
7,3	0	18,4	61,2	340	335	1230
	45,4	23,2	29,3	—	—	1340

молекулярной массы ($\sim 10^4$), происходящее при полимеризации окиси этилена на $SnCl_4$ и $SbCl_5$ [11], и увеличение в ходе реакции молекулярной массы также указывают на то, что образование диоксана происходит на стадии роста, как и в нашем случае образование ЦТОП, а не в результате деполимеризации, которая, по-видимому, не всегда может иметь место [13].

Доля ЦТОП в продуктах реакции меняется сложным образом. На рис. 2 представлена кинетическая кривая накопления продуктов реакции и содержания ЦТОП в них, а также изменение молекулярной массы в ходе реакции по данным ИТЭК с учетом ЦТОП и без него. Именно характер накопления ЦТОП, его доля в продуктах реакции во многом определяют наблюдаемые изменения молекулярных масс во времени при сополимеризации ОП с ТГФ, обусловленные соотношением скоростей образования сополимера и ЦТОП и передачи цепи. Кинетика изменения молекулярной массы в зависимости от концентрации катализатора имеет сложный вид (рис. 3). При больших концентрациях катализатора молекулярная масса растет во времени, при малых — проходит через максимум и затем падает до некоторой постоянной величины. Из-за отсутствия калибровочной кривой ГПХ для сополимеров все вопросы влияния ЦТОП на молекулярную массу продукта полимеризации были изучены на примере гомополимеризации ОП. В этом случае из гель-хроматограмм была рассчитана молекулярная масса полимерной части и определено содержание циклического тетрамера в продуктах. Как видно из табл. 2, молекулярная масса, действительно, определяется изменением молекулярной массы полимерной части, с одной стороны, и доли циклического тетрамера в продуктах — с другой.

Не исключено, что при полимеризации других циклических эфиров (например, оксациклогутана [14], эпихлоргидрина [15]) многие особенности изменения наблюдаемой молекулярной массы также связаны с наложением в системе низкомолекулярных циклических продуктов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Коровина, А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелес, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 287.
2. С. Г. Энгелес, Г. В. Коровина, А. И. Кузнецов, Высокомолек. соед., A13, 1438, 1971.
3. К. С. Казанский, С. Г. Энгелес, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1089.
4. A. S. Pell, G. Pilcher, Trans. Faraday Soc., 61, 71, 1965.
5. J. D. Cox, Tetrahedron, 19, 1175, 1963.
6. S. Benson, Chem. Revs, 69, 279, 1969.
7. R. N. Joshi, J. Macromolec. Sci., A6, 595, 1972.
8. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
9. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., A12, 995, 1970.
10. D. J. Worsfold, A. M. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., 79, 900, 1957.
11. L. A. Latremouille, G. T. Merrill, A. M. Eastham, J. Amer. Chem. Soc., 82, 120, 1960.
12. E. J. Goethals, D. van Ooteghem, W. van Graenest, International Abstr. of Paper, Symposium on Cationic Polymerisation, France, 1973.
13. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1966, стр. 362.
14. J. B. Rose, J. Chem. Soc., 1956, 542, 546.
15. Я. И. Эстрик, С. Г. Энгелес, Высокомолек. соед., A13, 1654, 1971.

УДК 541.64:547(458.81+29)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК

А. К. Хрипунов, Е. А. Плиско, Л. А. Лайус,
Ю. Г. Баклагина, В. В. Петрова, В. А. Герасимова

При действии на целлюлозу различных кислот происходит разрыв гликозидных связей в макромолекуле целлюлозы и в зависимости от условий проведения процесса можно получить целлюлозу с различной степенью полимеризации \bar{P} [1, 2].

Представляют интерес работы по растворению целлюлозы в концентрированной фосфорной [3, 4] и в безводной трифторуксусной (ТФУК) [5] кислотах. Концентрированная фосфорная кислота вызывает медленный гидролиз целлюлозы, что дало возможность разработать метод фракционирования целлюлозы [6].

Менее изучено действие ТФУК на целлюлозу. В работе [5] прослежено за растворением целлюлозы в ТФУК методом ИК-спектроскопии тонких пленок. Показано, что при растворении целлюлозы происходит ее этерификация [5], но образующийся эфир легко гидролизуется.

В данной работе приведены результаты исследования условий получения растворов целлюлозы в ТФУК, пригодных для формования пленок, и изучения гидролитического ее действия в зависимости от температуры и времени обработки.

Растворение целлюлозы проводили в колбе с мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой при температурах от комнатной до 70°. В качестве целлюлозного материала использовали линтер, очищенный по методике [7], и древесную сульфитную целлюлозу марки ЦА. Обычно готовили 4%-ные растворы целлюлозы в свежеперегнанной ТФУК (т. кип. 72,4°).