

УДК 541.64:547 (281.1+422)

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОПОЛИМЕРА  
ФОРМАЛЬДЕГИДА С 1,3-ДИОКСОЛАНОМ

*Л. Л. Иванова, Н. А. Гребенникова, Г. П. Соколова,  
Л. А. Дудина, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян*

Рассмотрены вопросы термостабильности сополимеров, полученных при сополимеризации формальдегида с 1,3-диоксоланом в бензole при 40°С на катализаторе  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Показано, что для описания экспериментальных зависимостей доли термостабильного сополимера необходимо учитывать вклад в термостабильность доли молекул гомополимера со стабильными концевыми группами и протекание в системе реакции передачи цепи с разрывом макромолекулы.

Введение в молекулу полiformальдегида звеньев мономера, содержащего C—C-связь, приводит к значительному увеличению термической стабильности полимера [1]. Если добавки стабилизирующего сомономера невелики, то доля термостабильного сополимера будет сильно зависеть от распределения C—C-связей по длине макромолекулы и будет тем выше, чем ближе это распределение к наиболее вероятному. Наиболее вероятное распределение C—C-связей может быть достигнуто независимо от концентрации сомономеров и констант скоростей реакций перекрестного роста цепи, при интенсивном протекании в системе реакции передачи цепи с разрывом (ПЦР) [2], которая наблюдается в гетероцепных полимерах.

В настоящей работе рассмотрены вопросы термостабильности сополимеров, полученных при сополимеризации мономерного формальдегида с 1,3-диоксоланом (ДО) в бензole в присутствии эфирата  $\text{BF}_3$  при 40°.

Методика получения полимера описана в работе [3]; 1,3-диоксолан вводили в полимеризационную смесь после насыщения бензола формальдегидом за две минуты до введения инициатора. Методика определения доли термостабильного сополимера указана в работе [4]. Содержание 1,3-диоксолана в сополимере и величину диоксолановых блоков определяли методом пиролизной хроматографии, разработанным Кармиловой с сотр. [5]. В качестве неподвижной фазы использовали дивинилбензол со стиролом на носителе — парапаке. Величину диоксоланового блока  $i$  определяли по формуле

$$i = 0,2 \frac{b_{\text{до}} + b_{\text{пан}} + 2b_{\text{как}}}{b_{\text{пан}}}, \quad (1)$$

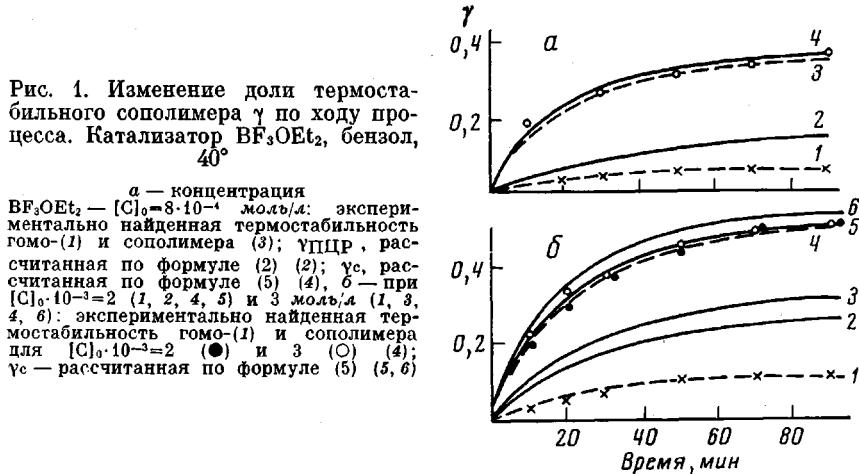
где  $b_{\text{до}}$ ,  $b_{\text{пан}}$ ,  $b_{\text{как}}$  — мольная доля 1,3-диоксолана, триоксепана, триоксоканы соответственно. Определение доли термостабильного сополимера  $\gamma$ , обусловленной присутствием в нем 1,3-диоксолана, при интенсивном протекании реакции передачи цепи с разрывом проводили по формуле, выведенной в работе [6]

$$\gamma_{\text{ПЦР}} = \left( \frac{P_n q}{1 + P_n q} \right)^2, \quad (2)$$

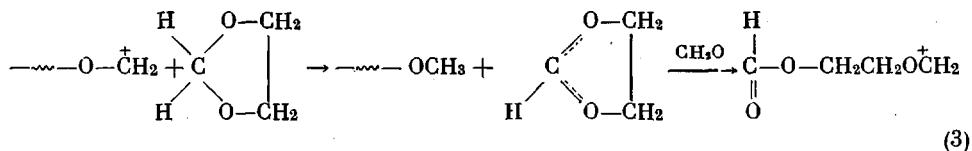
где  $\gamma_{\text{ПЦР}}$  — доля термостабильного сополимера,  $P_n$  — среднечисленная степень полимеризации,  $q$  — отношение мольных концентраций 1,3-диоксолана и формальдегида в сополимере.

На рис. 1 точками и пунктирными линиями приведены экспериментальные зависимости доли термостабильного сополимера во времени, по-

лученного при различных исходных концентрациях инициатора и концентрации  $\text{DO}=0,026$  моль/л. Для сравнения приведены экспериментальные доли термостабильных молекул соответствующих гомополимеров. Сплошными линиями 2 (рис. 1, а) и 2, 3 (рис. 1, б) приведены расчетные кривые доли термостабильного сополимера с наиболее вероятным распределением звеньев 1,3-диоксолана по цепи. Из рис. 1 видно, что доля термостабильного сополимера больше доли, полученной при более вероятном распределении диоксолановых звеньев по цепи. Следовательно, нами не учте-



на какая-то дополнительная стабилизирующая добавка. Наиболее вероятны два пути, ответственные за повышение экспериментальной термостабильности сополимера: наличие стабильных концевых групп в гомополимере и участие молекул 1,3-диоксолана в реакции низкомолекулярной передачи цепи с образованием стабильных концов, например по реакции гидридного переноса



В результате образуются два стабильных конца — метоксильный и форматный.

Учесть термостабильность, вносимую в сополимер стабильными концевыми группами гомополимера, можно следующим образом. Стабильность гомополимера  $\gamma_{\text{пп}}$  есть вероятность нахождения с обоих концов молекул стабильных групп. Если доля стабильных концевых групп в гомополимере равна  $q$ , то [7]

$$\gamma_{\text{пп}} = q^2 \quad (4)$$

Суммарная доля нестабильного сополимера  $(1 - \gamma_c)$  ( $\gamma_c$  — суммарная доля стабильного сополимера при интенсивном протекании в системе реакции передачи цепи с разрывом) равна доле нестабильного сополимера, обусловленной реакцией ППЦР  $(1 - \gamma_{\text{пп}})$  и умноженной на вероятность нахождения с концов нестабильных концевых групп, равной  $(1 - \sqrt{\gamma_{\text{пп}}})$

$$(1 - \gamma_c) = (1 - \gamma_{\text{пп}})(1 - \sqrt{\gamma_{\text{пп}}}) \quad (5)$$

Сплошными линиями 5, 6 на рис. 1, б и линией 4 на рис. 1, а изображены теоретические кривые, вычисленные из выражения (5). Видно, что экспериментально найденная доля термостабильного сополимера хорошо

совпадает с вычисленной по формуле (5), учитывающей стабильность гомополимера и интенсивное протекание реакции ПЦР. Однако такое совпадение совершенно не означает, что в системе не протекает реакция низкомолекулярной передачи (3). О протекании или отсутствии в системе реакции (3) можно судить по концентрации макромолекул. Действительно, если при сополимеризации протекает дополнительная по сравнению с го-

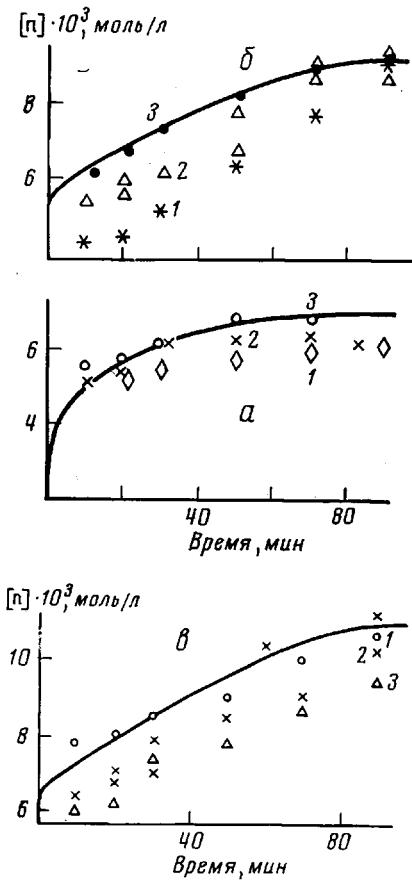


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость концентрации макромолекул  $[n]$  от времени полимеризации при  $[C]_0 = 8 \cdot 10^{-4}$  (а);  $2 \cdot 10^{-3}$  (б) и  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л (в) и  $[DO]_0 = 0,026$  (1);  $0,100$  (2) и  $0,260$  моль/л (3); сплошные линии соответствуют  $[n]$  для гомополимера

Рис. 3. Изменение доли термостабильного сополимера  $\gamma$  по ходу процесса при  $[DO]_0 = 0,260$  моль/л и  $[C]_0 \cdot 10^3 = 0,8$  (1, 2),  $2$  (3, 4),  $3$  моль/л (5):

1 —  $\gamma$  экспериментальная; 3 — то же при  $[C]_0 \cdot 10^{-3} = 2$  ( $\circ$ ) и  $3$  ( $\times$ ); 2, 4 —  $\gamma_c$ , рассчитанная по формуле (5).

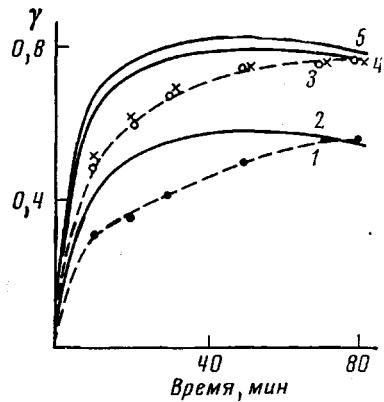


Рис. 3

мополимеризацией реакция низкомолекулярной передачи цепи, концентрация макромолекул в сополимеризующейся системе должна быть выше, чем при гомополимеризации.

На рис. 2 точками даны изменения концентраций макромолекул сополимера по ходу полимеризации для различных начальных условий. Для сравнения сплошной линией даны такие же зависимости при гомополимеризации. Видно, что концентрация цепей при сополимеризации равна или даже несколько меньше, чем при гомополимеризации. Поскольку нет корреляции между концентрацией 1,3-диоксолана и понижением концентрации цепей, небольшие отклонения от кривой гомополимеризации могут быть связаны с некоторыми отклонениями от опыта в концентрации воды в исходном бензole [8]. Можно также предположить, что константа скорости реакции передачи цепи на воду диоксолановых активных центров меньше, чем формальдегидных, и это является причиной уменьшения концентрации полимерных цепей в присутствии 1,3-диоксолана. В таком случае уменьшение этой концентрации должно быть тем заметнее, чем выше исходная концентрация 1,3-диоксолана. Однако и такой корреляции не наблюдается. Таким образом, с большой степенью точности

можно считать, что 1,3-диоксолан не принимает участия в реакции низкомолекулярной передачи цепи и, следовательно, в системе интенсивно протекает реакция передачи цепи с разрывом на формальдегидные блоки. Только протеканием этой реакции можно объяснить тот факт, что стабильность сополимера во времени растет, тогда как доля 1,3-диоксолана в сополимере падает (табл. 1). Речь идет именно о формальдегидных блоках,

Таблица 1

Изменение мольной доли 1,3-диоксолана в сополимере по ходу процесса для различных исходных концентраций 1,3-диоксолана и катализатора

Время, мин.	$\alpha \cdot 10^3$ (моль ДО/осново-моль) при $[C]_0$ , моль/л							
	3 · 10 <sup>-3</sup> при [ДО], моль/л			2 · 10 <sup>-3</sup> при [ДО], моль/л			8 · 10 <sup>-4</sup> при [ДО], моль/л	
	0,022	0,106	0,303	0,022	0,106	0,260	0,026	0,100
10	1,80	9,2	6,66	1,05	3,42	5,95	0,476	0,514
20	1,72	6,21	10,7	1,13	5,20	6,75	0,466	0,900
30	1,62	5,34	7,25	1,24	5,10	6,60	0,464	1,280
50	1,66	5,07	6,36	1,19	4,90	6,15	0,464	1,281
70	1,38	4,78	5,96	1,11	4,56	5,05	0,464	1,280
90	1,14	4,37	5,21	1,30	3,85	4,70	0,464	

поскольку наилучшее совпадение между расчетными и экспериментальными данными получено при минимальной концентрации 1,3-диоксолана в полимеризующейся системе (0,026 моль/л), когда образование диоксолановых блоков даже по два звена мало вероятно. С ростом концентрации 1,3-диоксолана в полимеризующейся системе растет вероятность образования в полимерной цепи диоксолановых блоков с длиной больше единицы.

Таблица 2

Средний размер диоксолановых блоков в сополимере при исходной концентрации 1,3-диоксолана 0,26 моль/л

Время от начала опыта, мин.	Средний размер диоксолановых блоков при $[C]_0$ , моль/л		Время от начала опыта, мин.	Средний размер диоксолановых блоков при $[C]_0$ , моль/л	
	2 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>		2 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>
10	0,810	—	70	—	0,94
20	0,835	1,12	90	0,935	1,08
30	0,935	1,09	120	1,060	—
50	—	1,22			

Из рис. 3 видно, что при концентрации 1,3-диоксолана в полимеризующейся системе 0,26 моль/л наблюдается довольно значительное расхождение между экспериментальной и вычисленной по формуле (5) зависимостью доли термостабильного сополимера в начале процесса. Если реакция передачи цепи с разрывом на диоксолановые блоки происходит менее интенсивно, то наиболее вероятным способом будут распределяться уже готовые блоки без их дробления. Тогда значение экспериментальной термостабильности будет меньше вычисленной по формуле (5).

Нами была предпринята попытка определения длины диоксоланового блока в сополимере методом пиролизной хроматографии. Полученные данные приведены в табл. 2. Видно, что средняя длина блока диоксолана в полимерной цепи, правда с большим разбросом, равна единице. Тенденция уменьшения длины блока во времени не наблюдается. Если бы по ходу сополимеризации наблюдалось дробление диоксолановых блоков, можно было бы судить о степени протекания реакции передачи цепи с разрывом

на диоксолановые блоки. Отсутствие такой зависимости может быть как следствием практически мгновенного протекания ПРЦ на диоксолановые блоки, так и следствием их отсутствия в системе.

Действительно, скорость реакции, по которой образуются диоксолановые блоки, без учета деполимеризации имеет вид

$$w_{22} = k_{22} \cdot [\text{ДО}^+] [\text{ДО}], \quad (6)$$

а скорость, препятствующая образованию таковых

$$w_{21} = k_{21} \cdot [\text{ДО}^+] [\text{M}], \quad (7)$$

где  $k_{22}$  — константа скорости реакции 1,3-диоксолана  $[\text{ДО}]$  с диоксолановым активным центром  $[\text{ДО}^+]$ ,  $k_{21}$  — константа скорости реакции перекрестного взаимодействия формальдегида  $[\text{M}]$  с диоксолановым активным центром. Отношение этих скоростей дает вероятность образования диоксоланового блока в полимере

$$\frac{w_{22}}{w_{21}} = \frac{k_{22} [\text{ДО}]}{k_{21} [\text{M}]} \quad (8)$$

В работе [9] мы указывали, что расход 1,3-диоксолана хорошо описывается парами констант  $k_{22}=0,109$  и  $k_{21}=50 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$  либо  $k_{22}=5$  и  $k_{21}=23 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$ . Текущая концентрация формальдегида зависит от условий проведения процесса, и ее минимальное значение равно  $0,025 \text{ моль/l}$ ; максимальная концентрация 1,3-диоксолана в рассмотренной системе равна  $0,3 \text{ моль/l}$ . Отсюда легко показать, что при первой паре констант максимальная вероятность образования блока не превышает  $0,026$ , а при второй —  $2,6$ . Таким образом, во втором случае образование диоксолановых блоков более вероятно. В табл. 3 приведены расчетные значения отноше-

Таблица 3

Расчетные значения отношения скоростей реакций при  
 $k_{21} = 23$  и  $k_{22} = 5 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$

Время, мин.	$w_{22}/w_{21}$ при $[\text{С}]_0, \text{моль/l}$								
	$8 \cdot 10^{-4}$ при $[\text{ДО}], \text{моль/l}$			$2 \cdot 10^{-3}$ при $[\text{ДО}], \text{моль/l}$			$3 \cdot 10^{-3}$ при $[\text{ДО}], \text{моль/l}$		
	0,026	0,106	0,260	0,026	0,106	0,260	0,028	0,106	0,303
1	0,054	0,172	0,35	0,154	0,49	0,85	0,25	0,65	1,23
5	0,060	0,187	0,39	0,13	0,43	0,78	0,19	0,57	1,11
10	0,051	0,165	0,35	0,111	0,38	0,69	0,15	0,485	0,97
30	0,051	0,104	0,243	0,053	0,214	0,435	0,071	0,274	0,607
60	0,051	0,076	0,187	0,0259	0,12	0,27	0,033	0,14	0,36
90	0,051	0,069	0,174	0,02	0,096	0,22	0,021	0,103	0,28

ния скоростей реакций  $w_{22}/w_{21}$  для констант скоростей реакции  $k_{21}=23$  и  $k_{22}=5 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$  при различных концентрациях инициатора и 1,3-диоксолана.

Если учесть, что концентрация 1,3-диоксолана гораздо ниже равновесной, то действительное отношение скоростей  $w_{22}/w_{21}$  еще ниже, чем указано в табл. 3, благодаря протеканию реакции деполимеризации. Следовательно, образование коротких диоксолановых блоков наиболее вероятно при исходной концентрации 1,3-диоксолана  $0,3 \text{ моль/l}$  и концентрации эфирата  $[\text{BF}_3]=3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/l}$ . Поскольку образование диоксолановых блоков в сополимере не доказано, вопрос об интенсивности протекания реакции передачи цепи с разрывом на диоксолановые блоки остается открытым.

Следует заметить, что отклонение экспериментальных зависимостей доли стабильного сополимера от расчетных при исходной концентрации

1,3-диоксолана 0,26 моль/л может быть связано с тем, что скорость достижения в сополимере наиболее вероятного распределения диоксолановых блоков по длине цепи зависит от произведения константы скорости реакции ПЦР на длину формальдегидного блока [10]: чем длиннее блок, тем выше скорость достижения наиболее вероятного распределения. Поскольку длина формальдегидного блока меньше при более высокой исходной концентрации 1,3-диоксолана, наиболее вероятное распределение диоксолановых звеньев наступает позже.

Таким образом, для описания экспериментальных зависимостей доли термостабильного сополимера формальдегида с 1,3-диоксоланом необходимо учитывать вклад в термостабильность стабильных концевых групп гомополимера и протекание в системе реакции передачи цепи с разрывом.

Отделение института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
5 IX 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Ениколопян, С. А. Вольфсон, Химия и технология полиформальдегида, «Химия», 1968, стр. 137.
2. Н. С. Ениколопян, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», 1966, стр. 431.
3. Л. Л. Иванова, Н. А. Гребенникова, Г. П. Соколова, Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A17, 1229, 1975.
4. В. И. Иржак, Г. Н. Воронина, Е. Н. Распопова, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., B9, 220, 1967.
5. В. А. Минин, Ал. Ал. Берлин, А. И. Варшавская, Т. С. Ковтун, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A14, 9, 1972.
6. С. П. Дастан, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 185, 1309, 1969.
7. Н. И. Васильев, В. И. Иржак, Г. Ф. Телегин, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 176, 831, 1967.
8. Л. Л. Иванова, Н. А. Гребенникова, Г. П. Соколова, Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A17, 2271, 1975.
9. Л. Л. Иванова, Н. А. Гребенникова, Г. П. Соколова, Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A18, № 8, 1976.
10. В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 185, 862, 1969.