

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА.
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Габуния М. Б., Кедрина Н. Ф., Берлин А. А.

ММР является важной характеристикой полимеров: оно дает наиболее полное представление о составе полимера и может дать информацию о механизме реакций образования макромолекул.

Цель настоящей работы — исследование деструкционным методом ММР полиформальдегида (ПФА), полученного в присутствии катализаторов различной природы. Традиционные методы неприменимы к исследованию ММР полиформальдегида из-за его низкой термической стабильности и способности образовывать растворы только при высоких температурах. Поэтому деструкционный метод является единственным пригодным для изучения ММР термически нестабильного ПФА.

Термическая неустойчивость ПФА связана с наличием нестабильных полуацетальных концевых групп макромолекул. В связи с этим наиболее вероятным механизмом термического распада ПФА можно считать цепной распад по закону концевых групп [1, 2].

При таком механизме распада ширина исходного ММР полимера выражается как [3]

$$X_0 = \frac{2}{1 - \left(\frac{d\bar{P}_w/\bar{P}_w^0}{d\alpha} \right)_{\alpha=0}}.$$

где $X_0 = \bar{P}_w^0/\bar{P}_n^0$ — ширина ММР исходного полимера, \bar{P}_w^0 — средневесовая и \bar{P}_n^0 — среднечисленная степень полимеризации исходного полимера, а \bar{P}_w — текущее значение средневесовой степени полимеризации, α — глубина деполимеризации.

ПФА получали полимеризацией газообразного формальдегида при 30° в среде толуола в стеклянном реакторе смешения полунепрерывного действия, проточном относительно мономера. В качестве катализаторов использовали: катализатор катионной полимеризации (кислоту Льюиса) — тетрахлорид олова (TXO); катализаторы анионной полимеризации: а) основания Льюиса — триэтиламин (ТЭА) и триэтилfosфин (ТЭФ); б) соли органических жирных кислот — кобальт стеариновокислый (KC) и олово двухвалентное стеариновокислое (ОС); в) органические соединения четырехвалентного олова — хлорид три-*n*-бутилолова (ХТБО), дихлорид ди-*n*-бутилолова (ДХДБО), ацетат три-*n*-бутилолова (АТБО) и тетраацетат олова (ТАО). Концентрация катализатора $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Полимер промывали и сушили стандартными методами.

Вязкость образцов измеряли в ДМФА при 150°. ММ рассчитывали по известному соотношению [4].

Деструкцию образцов ПФА массой 0,05 г проводили при 165° в вакууме, остаточное давление $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Мономерный формальдегид, являющийся практически единственным продуктом деструкции ПФА [5], полимеризовали на необогреваемой части поверхности ампул. Предварительными опытами по термодеструкции в средах с различной теплопроводностью (вакууме, аргоне, гелии) и в стеклянных ампулах с различной толщиной стенок показано, что характер изменения ММ в процессе термодеструкции во всех случаях остается неизменным.

На рис. 1 приведена зависимость относительной степени полимеризации от глубины деструкции для ПФА, полученного в присутствии активных катализаторов, кислоты и оснований Льюиса. Экспоненциальная зависимость потери веса в процессе деструкции и постоянство ММ свидетельствуют о наиболее вероятном ММР при распаде по закону концевых групп. Наиболее вероятное ММР при катионной полимеризации формальдегида обусловлено существенным влиянием реакции передачи цепи через при-

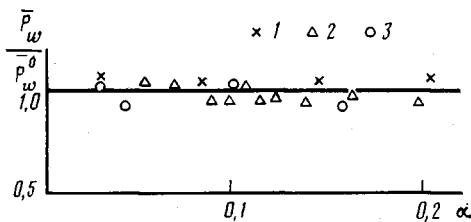


Рис. 1. Зависимость отношения степени полимеризации к ее начальному значению \bar{P}_w/\bar{P}_w^0 от глубины деполимеризации α . Катализаторы: 1 – ТХО, $M=4 \cdot 10^4$; 2 – ТЭФ, $M=7 \cdot 10^4$; 3 – ТЭА, $M=4 \cdot 10^4$

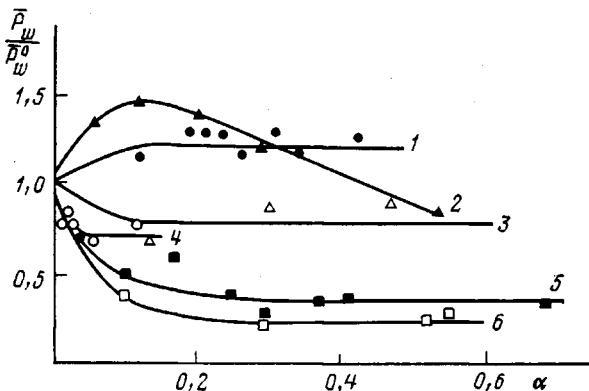


Рис. 2. Зависимость отношения степени полимеризации к ее начальному значению \bar{P}_w/\bar{P}_w^0 от глубины деполимеризации α . Катализаторы: 1 – КС, $M=2,2 \cdot 10^5$; 2 – ОС, $M=2 \cdot 10^5$; 3 – ХТБО, $M=1,1 \cdot 10^5$; 4 – ДХДБО, $M=6 \cdot 10^4$; 5 – АТБО, $M=2,9 \cdot 10^5$; 6 – ТАО, $M=2,6 \cdot 10^5$

меси и полимер с разрывом макромолекулы [6]. Полученное значение $\bar{P}_w^0/\bar{P}_n^0=2$ согласуется с найденным для термостабильных сополимеров формальдегида, синтезированных в присутствии катионных катализаторов [7].

При анионной полимеризации реакция передачи цепи через полимер маловероятна. Наиболее вероятное ММР в этом случае определяется, по-видимому, интенсивной реакцией передачи цепи через примеси.

Принципиально отличный характер имеет зависимость ММ от глубины деструкции в случае ПФА, полученного в присутствии солей жирных кислот Sn(II) и органических соединений Sn(IV) (рис. 2). Рост ММ на начальных стадиях деструкции ПФА, синтезированного в присутствии КС и ОС, указывает на наличие низкомолекулярных фракций и более широкое ММР этих полимеров. В случае ОС наблюдается необычное для распада по закону концевых групп падение ММ с глубиной деструкции. Это явление более ярко выражено и наблюдается в начальный момент деструкции у ПФА, полученного в присутствии органических соединений Sn(IV). Эффект имеет место независимо от ММ полимера и природы заместителя в координационной сфере олова: уменьшение ММ наблюдали для ХТБО, ДХДБО, АТБО, ТАО в интервале $M=1 \cdot 10^4-4 \cdot 10^5$. Резкое падение ММ в ходе термодеструкции ПФА указывает на наличие кроме цепной деполимеризации по закону концевых групп разрывов макромолекул по закону случая.

Можно предположить, что это явление связано с влиянием либо остатков катализатора, либо продуктов вторичных превращений катализатора. Например, гидролиз катализатора примесями воды в процессе синтеза может приводить к образованию соляной в случае хлоридов или уксусной кислоты в случае ацетатов олова. Известно, что добавки кислого характера инициируют распад макромолекул ПФА по закону случая [8]. Чтобы исключить влияние этих факторов, были проведены две серии опытов.

В ПФА, полученный в присутствии ТЭА и характеризующийся постоянством ММ в ходе термодеструкции (рис. 1), вводили добавки ТАО, для которого характерен наибольший эффект падения ММ. Максимальная концентрация ТАО, равная $6 \cdot 10^{-4}$ моль/моль формальдегида, выбрана в предположении, что при полимеризации весь катализатор связывается полимером. Концентрацию добавки изменяли, применяя разные способы отмычки полимера. Добавки ТАО увеличивали скорость термораспада, причем скорость разложения тем выше, чем больше количество ТАО в полимере. Однако независимо от добавок ТАО молекулярная масса ПФА оставалась постоянной в процессе термодеструкции.

ПФА, полученный в присутствии ТАО, был отмыт водным раствором щелочи, водой до нейтральной реакции, метанолом, эфиром и высущен в вакууме. При этом было удалено 10–15% полимера. Скорость деструкции образцов после обработки уменьшилась, а ММ увеличилась с 3,2 до $3,7 \cdot 10^5$, что, по-видимому, связано с удалением низкомолекулярной фракции полимера в процессе обработки. Однако эффект падения ММ в процессе деструкции сохранился.

Таким образом, ни добавки катализатора, для которого характерно падение ММ в процессе деструкции, ни щелочная обработка ПФА, которая должна приводить к удалению кислоты, не сопровождалась изменением характера зависимости ММ от глубины деструкции. Следовательно, наблюдаемый эффект падения ММ в процессе термодеструкции специфичен для ПФА, полученного в присутствии органических соединений олова. Известно, что для галоид- и ацилзамещенных органических соединений Sn(IV) характерно явление ассоциации в растворах. Склонность к автоассоциации оловоорганических соединений начинает проявляться при концентрациях $> 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л [9]. В использованном нами для синтеза ПФА интервале концентраций катализаторов ($1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) молекулы последних должны находиться в растворе в мономерной форме [10].

Однако даже при более низких концентрациях оловоорганических соединений в присутствии гидроксилсодержащих соединений, в частности спиртов, наблюдается явление полимолекулярной гетероассоциации [11]. Авторами цитируемой работы высказано предположение, что состав и строение таких гетероассоциатов могут быть различными в зависимости от природы лиганда оловоорганического соединения. При полимеризации формальдегида в присутствии капроната Sn(II) обнаружены комплексы катализатора как с мономером на начальных стадиях, так и с полимером на более глубоких стадиях реакции [12]. Таким образом, можно считать вероятным образование комплексов либо гетероассоциатов оловоорганических катализаторов в процессе синтеза ПФА. Распад подобных ассоциатов при термодеструкции и приводит, вероятно, к падению ММ полиформальдегида.

Совокупность приведенных данных показывает, что метод термодеструкции помимо определения ММР в определенных случаях позволяет сделать выводы об особенностях механизма полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kern W., Cherdron H. // Makromolec. Chem. 1960. B. 40. S. 101.
2. Дудина Л. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1963. 139 с.
3. Берлин А. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1475.
4. Бельговский И. М., Ениколопян Н. С., Сахоненко Л. С. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 8. С. 1197.
5. Дудина Л. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 6. С. 861.
6. Ениколопян Н. С. // Химическая кинетика и цепные реакции. М., 1966. 431 с.
7. Минин В. А., Пенчев П. И., Богданова Л. М., Иванов В. В., Кедрина Н. Ф., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 2. С. 373.
8. Дудина Л. А., Агаянц Л. А., Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 8. С. 1245.

9. Janssen M. J., Laiten J., Van der Kerk G. J. M. // Rec. trav. chim. 1963. V. 82. № 1. Р. 90.
10. Берлин П. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1984.
11. Берлин П. А., Тигер Р. П., Чирков Ю. Н., Энгелес С. Г. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1448.
12. Кесслер Г. Э., Рочев В. Я., Романов Л. М., Кевдин О. П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 416.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10.II.1988

УДК 541.64:547.256.2

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ПОД ВЛИЯНИЕМ СИСТЕМЫ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЙ—2,2'-ДИПИРИДИЛ

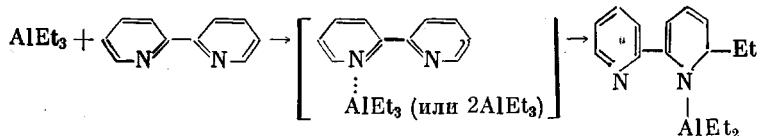
Скворцов Э. П., Замойская Л. В., Денисов В. М.

До настоящего времени анионная полимеризация малеинового ангидрида (МА) была осуществлена только при использовании фосфинов [1, 2] и третичных аминов в качестве инициаторов [2, 3]. Типичные анионные инициаторы, например литийалкилы, реагируют с МА с образованием продуктов, не вызывающих полимеризацию этого мономера [4]. Нами была сделана попытка использовать для этой цели инициирующую систему триэтилалюминий (ТЭА) — 2,2'-дипиридилил (ДП), отличающуюся высокой активностью при полимеризации метакрилатов [5, 6]. Полученные при этом результаты составляют предмет настоящего сообщения.

В работе использовали цельнопаянную вакуумную методику. Смешение компонентов инициатора и мономера проводили в толуольных растворах. МА предварительно очищали возгонкой в вакууме и обработкой гидридом кальция в растворе бензола для удаления примесей продуктов гидролиза МА. Полимеры МА очищали осаждением и промывкой сухим хлороформом.

Как показали контрольные опыты, ТЭА и ДП вызывают полимеризацию МА только при совместном присутствии в системе. В таблице представлены данные по полимеризации МА, полученные при варьировании условий процесса, а также вязкостные характеристики полимеров. Выбранные предельные концентрации мономера обусловлены его ограниченной растворимостью в толуоле при низких температурах.

Как следует из данных работы [6], выдерживание компонентов системы в отсутствие мономера приводит к образованию алкиламида производного алюминия



В случае полимеризации метакрилатов только конечный продукт этой реакции выполняет функцию инициатора. Как видно из таблицы, для МА отсутствует необходимость в предварительной выдержке компонентов инициатора, инициирующую активность проявляет как система, не подвергавшаяся выдержке (НС), так и выдержанная в отсутствие мономера (ВС). Наиболее эффективным (как показано в опытах 4 и 5) является соотношение компонентов ТЭА:ДП=2:1. Приведенные данные свиде-