

П. В. ЗИМАКОВ и Е. В. ГИРШБЕРГ

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА ОКСИ ЭТИЛЕНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 7 VII 1947)

Штаудингер отметил, что молярные теплоты полимеризации окиси этилена возрастают от 20 до 30 кал. вместе со степенью полимеризации (1). Основываясь на развитых одним из авторов (2) представлениях о строении окиси этилена, эту термохимическую особенность ее полимеризации можно рассматривать как указание на сохранение высокополимерами окиси этилена большей части энергии резонанса исходных молекул. В случае правильности такого предположения следует ожидать соответствующих особенностей и в химическом поведении полиэтиленоксидов. Для проверки этого последнего вывода было предпринято изучение взаимодействий высокополимеров окиси этилена с бромом, иодом и хлористой сурьмой.

В описываемых ниже опытах использовались твердые полимеры окиси этилена, приготовлявшиеся нами из окиси этилена при действии на нее или едкой щелочи (до 0,5%), или хлорного олова (0,2%). Температура плавления таких полимеров была около 52°; никакой предварительной очистке они не подвергались.

Взаимодействие с бромом. При внесении полимера окиси этилена в жидкий бром наблюдается сильное разогревание. После охлаждения смеси образуется густая, сиропобразная, темнокрасная жидкость, которая не кристаллизуется и не выделяет кристаллов даже при долгом стоянии.

Несмотря на отсутствие внешних признаков присутствия свободного брома в полученном соединении, химически он может быть легко установлен: с раствором азотнокислого серебра образуется бромистое серебро, с раствором иодистого калия выделяется свободный иод.

Мы провели обработку полученного соединения избытком металлической ртути. После двух суток стояния с ртутью жидкость по-светлела; она была затем обработана эфиром, и эфирная вытяжка разогнана. После того как отогнался эфир, на масляной бане было отогнано еще некоторое количество жидкости с температурой кипения около 100° С. Жидкость эта имела коэффициент преломления 1,418 и удельный вес 1,04, т. е. константы, близкие к константам диоксана.

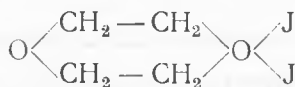
Взаимодействие с иодом. Проведение взаимодействия в эфирном растворе было невозможно из-за нерастворимости полимера в эфире. Мы применили следующий микрохимический метод: на предметное стекло наносилась капля спиртового раствора полимера окиси этилена; после испарения растворителя на затвердевший полимер наносилась капля спиртового раствора иода и стеклышко помещалось под окуляр микроскопа.

По мере испарения спирта можно было отчетливо наблюдать образование мелких темнокрасных кристаллов, постепенно заполнявших

все поле зрения микроскопа. Кристаллы оказались очень нестойкими: уже через несколько минут можно было заметить, как они выветривались и осмолялись. Нам удалось, однако, собрать некоторое количество свежеприготовленных кристаллов и определить их температуру плавления, а также содержание в них иода. Получились следующие результаты.

Температура плавления в °С: исходного полимера окиси этилена 52, полученного иодпроизводного полимера 82, иодпроизводного диоксана (по Фаворскому) 84.

Содержание иода в ‰ теоретически в соединении



составляет 74,26, в полученном иодпроизводном полимера окиси этилена 70, в иодпроизводном чистого диоксана 73,2.

Взаимодействие с хлористой сурьмой. Недавно было описано кристаллическое соединение диоксана с треххлористой сурьмой (3). Мы попытались получить такое же соединение, исходя из полимера окиси этилена. Для этой цели полимер расплавлялся и к нему прибавлялось эквимолекулярное (на окись этилена) количество треххлористой сурьмы. Вся масса быстро темнела и загустевала. После остывания к ней прибавлялся спирт, причем выпадало большое количество мелких белых кристаллов, которые собирались на фильтре. Кристаллы оказывались на воздухе весьма нестойкими: они быстро осмолялись и расплывались.

Если, однако, полученные после отфильтровывания от спирта кристаллы тут же промыть эфиром, то они становятся более стойкими, так что удастся определить их температуру плавления.

Температура плавления в °С: исходного полимера окиси этилена 52, исходной треххлористой сурьмы 73, кристаллического производного диоксана по Celley и McCusker $2\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 129, кристаллического производного полимера окиси этилена 126.

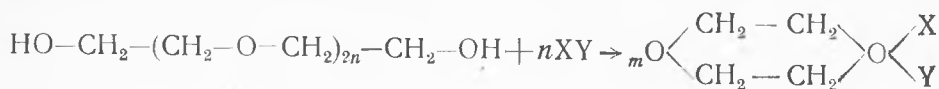
Влияние примесей. При получении вышеописанных производных исходя из неочищенного полимера окиси этилена, мы всегда встречались с трудностями выделения их в устойчивой кристаллической форме: всегда они имели склонность расплываться и осмоляться на воздухе.

Естественно было предположить, что причиной этого являлось наличие в исходном полимере примесей полигликолей, гликоля и влаги. Для проверки предположения был взят чистый диоксан, который отлично образует в эфирном растворе кристаллическое соединение с иодом. К отдельным порциям такого диоксана прибавлялись, в количестве 5‰ по весу, добавки одного из следующих соединений: триэтиленгликоля, диэтиленгликоля, этиленгликоля, воды. После этого мы пытались из полученных смесей, так же как из чистого диоксана, приготовить кристаллическое производное с иодом. Однако ни до, ни после испарения эфира кристаллы не образовывались, они не появлялись даже при продолжительном стоянии, а в остатке наблюдалось осмоление. Отсюда видно, что примеси, имеющиеся в неочищенном полимере окиси этилена, действительно затрудняют получение его кристаллических производных.

Выводы. 1. Полимер окиси этилена ведет себя как соединение, химически достаточно активное, способное на холоду вступать во взаимодействие с некоторыми реагентами.

2. Были получены продукты взаимодействия полимера окиси этилена с бромом, иодом и треххлористой сурьмой, которые по ряду по-

казателей оказались практически тождественными с соответствующими оксониевыми производными диоксана. Таким образом, общий характер изученных нами взаимодействий полимера окиси этилена можно изобразить следующей схемой:



и считать, что первоначально сделанное предположение о сохранении высокополимерами окиси этилена энергии резонанса исходных молекул находит себе подтверждение в химических свойствах полимеров окиси этилена.

Поступило
31 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber., 62, 2395 (1929). ² П. Зимаков, ЖФХ, 20, 133 (1946); Acta Phys. Chim., 21, 401 (1946). ³ C. Celley and P. McCusker, J. Amer. Chem. Soc., 65, 1507 (1943).