

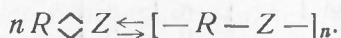
А. А. СТРЕПИХЕЕВ и А. В. ВОЛОХИНА

РАВНОВЕСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ФОРМАЛЕЙ

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 23 VI 1954)

Специфической особенностью реакции полимеризации циклов, не свойственной ни одной другой известной химической реакции, является резкое изменение числа молекул в реагирующей системе (среднего молекулярного веса системы), т. е. переход от низкомолекулярной системы к макромолекулярной и, как следствие, огромное изменение физических свойств системы при отсутствии сколько-нибудь заметного изменения природы химических связей.

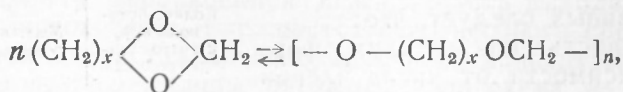
Единственным химическим процессом при полимеризации циклов является перераспределение гетеросвязей в пространстве, приводящее к превращению «циклических» связей в «линейные»:



Очевидная идентичность рассматриваемых изолированно аналогичных связей полимеризующихся и неполимеризующихся циклов, отличающихся лишь числом членов в кольце, и тех же связей в соответствующих этим циклам линейных полимеров делает необходимым поиски причины резко различной устойчивости этих соединений в свойствах молекулы в целом.

Изучая общие закономерности реакции обратимого взаимопревращения циклов и линейных полимеров, мы исследовали при температурах 100—150° состояние систем мономер $\rightleftharpoons$ полимер («полимеризационное» равновесие) для этилен-, триметилен-, тетраметилен-, пентаметиленформалей (5-, 6-, 7- и 8-членных циклов), тетраметиленбензала, 4-метил-1,3-диоксана и димерного 16-членного пентаметиленформала в конденсированной фазе и для тетраметиленформала в бензольных растворах в интервале концентраций 10—100%.

Реакция полимеризации циклических формалей описывается уравнением вида:



причем конечными группами полиформала в первом приближении можно пренебречь.

Полимеризации 7- и 8-членных формалей в конденсированной фазе ранее осуществил Карозерс ⁽¹⁾. Он же указал, что 5-членный этиленизобутираль и 6-членные триметиленформаль и триметиленизобутираль неспособны полимеризоваться ⁽²⁾, однако позднее в патентной литературе упоминается о полимеризации этиленформала и 4-метил-1,3-диоксана ⁽³⁾.

Исходные формали получались по известным способам (1, 2). Чистые мономеры даже при продолжительном нагревании не изменяли своих свойств. Небольшие количества катализатора вызывали их быструю полимеризацию. Катализатором полимеризации во всех опытах служила камфорсульфо-
 фоукислота в количестве 0,25% от веса мономера. При полимеризации в растворах в качестве растворителя применялся бензол. При полимеризации тетраметиленформалья для регулирования молекулярного веса полимера добавлялись различные количества бутанола. Выход полимера определялся весовым методом и рефрактометрически. Молекулярный вес полимера определялся криоскопически.

Наличие равновесия в реакционных системах доказывалось: 1) прекращением изменения реакционной системы с увеличением продолжительности процесса; 2) достижением идентичного равновесного состояния системы «с двух сторон» — полимеризацией мономерного цикла и деполимеризацией линейного полимера.

Полученные экспериментальные данные сведены в табл. 1 и 2.

Полимеризация димерного пентаметиленформалья привела к образованию системы, идентичной по внешним признакам полученной полимеризации мономерного пентаметиленформалья.

Из этих данных следует, что:

1) Устойчивость циклических формалей в зависимости от числа членов в кольце убывает в ряду $6 > 5 > 7 > 8$.

2) С повышением температуры равновесия мономер $\rightleftharpoons$ полимер сдвигается в левую сторону, т. е. растет относительная устойчивость цикла.

3) Разведение сдвигает равновесие в левую сторону, т. е. повышает относительную устойчивость цикла.

4) Весовое соотношение мономер: полимер в состоянии равновесия не зависит от молекулярного веса полимера.

Таблица 1

Равновесие мономер — полимер для формалей с различным числом членов в цикле в зависимости от температуры и разведения

Мономер	Число членов в цикле	Исходн. конц. формаль в %	Содерж. полимера в % к исходн. колич. мономера в равновесии:			
			при 100°	при 120°	при 140°	при 150°
Этиленформаль . . .	5	100	70	—	—	—
Триметиленформаль . . .	6	100	0	—	—	—
4-метил-1,3-диоксан . . .	6	100	0	—	—	—
Тетраметиленформаль . . .	7	100	90	87	84	—
То же	7	75	87	85	81	—
»	7	53	84	77	71	—
»	7	39	74	68	60	—
»	7	29	49	—	37	—
»	7	19	12	6	3	—
»	7	11	0	0	0	—
Тетраметиленбензаль . . .	7	100	64*	—	—	—
Пентаметиленформаль	8	100	99	—	—	97

* В равновесии при 20°.

Таблица 2

Равновесие тетраметиленформаль — политетраметиленформаль в 65% растворах в бензоле в присутствии различных количеств бутанола при 100°

Колич. бутанола в % к тетраметиленформалю	Мол. вес полимера	Содерж. полимера в %
0	2000	85
1,6	1200	85
4,8	900	85

5) В отсутствие катализаторов, способствующих избирательному расщеплению гетеросвязи, циклы даже с весьма низкой относительной термодинамической устойчивостью не полимеризуются, т. е. «кинетиически» заторможены.

Смещение с повышением температуры равновесия мономер $\rightleftharpoons$ полимер в левую сторону доказывает, что тетраметилеформаль и пентаметилеформаль, как и 7- и 8-членные цикланы ⁽⁴⁾ и лактамы ⁽⁵⁾, напряжены. Напряженность этих циклов определяется, повидимому, невозможностью пространственного размещения составляющих их атомов без сжатия ван-дер-ваальсовых объемов последних ⁽⁶⁾ или без искажения валентных углов. Напряжение понижает термодинамическую устойчивость циклов и является одним из факторов, способствующих полимеризации. Вместе с тем 16-членный димерный пентаметилеформаль, который по стереохимическим соображениям должен быть ненапряженным, полимеризуется чрезвычайно легко.

Такая неустойчивость ненапряженного цикла есть следствие меньшей энтропии многочленного цикла по сравнению с энтропией соответствующего линейного полимера. С уменьшением числа членов в цикле разность энтропий цикла и линейного полимера должна становиться все менее благоприятной для процесса полимеризации, а для низших циклов энтропия цикла превосходит энтропию линейного полимера и полимеризация оказывается возможной только за счет напряженности.

6-членный триметилеформаль, подобно циклогексану ⁽⁴⁾, повидимому, ненапряжен и, обладая большей энтропией, чем линейный поли-триметилеформаль, термодинамически устойчив и не полимеризуется. При полимеризации 5-членного этиленформалья изменение энтропии должно быть еще менее благоприятным, чем для триметилеформалья, и, вероятно, имеет отрицательное значение; факт полимеризации этиленформалья указывает поэтому на существенную напряженность этого 5-членного цикла.

Теоретическое объяснение результатов исследования равновесия мономер $\rightleftharpoons$ полимер в растворах встречает серьезные затруднения. Рассмотрение равновесной полимеризации как процесса циклический мономер $\rightleftharpoons$ элементарное звено линейного полимера, идущего как бы без изменения числа частиц реагирующей системы (по аналогии с рассмотрением реакций поликонденсации Флори ⁽⁷⁾ и Шульцем ⁽⁸⁾), хорошо объясняет независимость равновесного весового соотношения полимер : мономер от молекулярного веса полимера, но находится в явном противоречии с резким уменьшением этого соотношения по мере роста разведения.

Кажется более свободным от произвольных допущений представление о равновесном процессе n молекул циклического мономера $\rightleftharpoons$ макромолекула n -мера, откуда непосредственно следует падение равновесного выхода полимера с увеличением разведения, однако тогда становится необъяснимой независимость выхода полимера от его молекулярного веса, т. е. постоянство весового соотношения полимер : мономер при увеличении молярной концентрации полимера более чем в два раза. Таким образом, и эта схема не дает удовлетворительного объяснения наблюдаемым экспериментальным фактам. Повидимому, лишь принимая во внимание гибкость полимерной цепи и полагая поэтому термодинамическую активность полимера значительно большей единицы и пропорциональной длине макромолекулы, т. е. основываясь на «сегментном» методе описания свойств линейных полимеров, можно приблизиться к удовлетворительному теоретическому объяснению найденных фактов. При этом равновесная полимеризация будет описываться схемой: n молекул циклического мономера $\rightleftharpoons$ сегмент линейной макромолекулы, однако полученные

экспериментальные данные недостаточны для вычисления термодинамической активности полимера (величины «сегмента»).

Поступило
23 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. W. Hill, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., **57**, No. 4, 925 (1935).
² W. H. Carothers (E. J. du Pont de Nemours and Co.). Патент США, 2 110 499, 1938. ³ G. T. Vaala, R. B. Carlin (E. J. du Pont de Nemours and Co.), Патент США 2 385 661, 1945. ⁴ S. Kaarsemaker, J. Coops, Rec. Trav. Chim., **71**, No. 1, 261 (1952). ⁵ С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, Е. Н. Карнарская, Колл. журн., **14**, № 3, 185 (1952); С. М. Скуратов, В. В. Воеводский и др., ДАН, **95**, № 3, 591 (1954). ⁶ M. Stoll, G. Stoll-Comte, Helv. Chim. Acta, **13**, No. 5, 1185 (1930). ⁷ P. J. Flory, J. Chem Phys., **12**, No. 11, 425 (1944). ⁸ G. W. Schulz, Zs. phys. Chem. (A), **182**, No. 2, 127 (1938).