

УДК 541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. А. БОГДАНОВА, А. К. БОНЕЦКАЯ, Ал. Ал. БЕРЛИН, Г. В. РАКОВА,  
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

## О ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА И ТЕТРАОКСАНА

В последнее время, наряду с исследованием кинетики и механизма полимеризации циклических ацеталей — триоксана и тетраоксана, появились работы, посвященные термодинамическим характеристикам и термодинамике полимеризации этих циклов (<sup>1-3</sup>). Однако некоторые данные по термодинамическим константам, полученные разными методами, находятся в явном противоречии. Подробный анализ термодинамических характеристик триоксана сделан в работе (<sup>4</sup>). По имеющимся данным проведен расчет термодинамических констант полимеризации триоксана для различных фазовых состояний мономера и полимера. Непосредственное калориметрическое измерение теплоты полимеризации триоксана в присутствии растворителя проведено в работе (<sup>5</sup>). О тепловом эффекте полимеризации тетраоксана имеется лишь одно сообщение, посвященное полимеризации кристаллического тетраоксана (<sup>6</sup>).

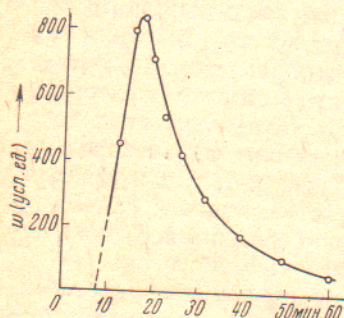


Рис. 1. Дифференциальная кинетическая кривая полимеризации тетраоксана в нитробензоле

В настоящей работе сообщаются данные о тепловых эффектах реакций полимеризации триоксана и тетраоксана в растворах нитробензола и хлористого метилена в присутствии

$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  и теплоты растворения триоксана и тетраоксана в этих растворителях.

Полимеризацию триоксана и тетраоксана проводили при концентрациях мономеров 2,5 — 4,1 мол/л и 0,8 мол/л и концентрациях  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$   $6 \cdot 10^{-4}$  —  $2 \cdot 10^{-3}$  мол/л и  $3 \cdot 10^{-4}$  мол/л соответственно при 30° С. Осложняющим моментом реакций является выпадение образующегося полимера в твердую фазу. Тепловые эффекты полимеризации определяли при помощи двойного калориметра с компенсационным методом измерения. С этой целью проводили графическое интегрирование кинетических кривых (рис. 1) в координатах скорость выделения тепла (усл. ед.) — время и вековым методом определяли количество образовавшегося полимера к моменту окончания наблюдения реакции.

Интегральные энтальпии растворения триоксана и тетраоксана измеряли в калориметре с изотермической оболочкой. Температуру регистрировали с помощью платинового термометра сопротивления.

В табл. 1 приведены результаты термодинамических измерений реакций полимеризации и растворения триоксана и тетраоксана. Тепловой эффект перехода  $\text{TO}_{\text{p-r}} \rightarrow \text{П}_{\text{кр}}^*$  в нитробензоле равен  $\Delta H = -5,1$  ккал/мол и в хлористом метилена  $\Delta H = -4,7$  ккал/мол, реакция экзотермическая. По данным Лииза и Баумбера (<sup>5</sup>) в дихлорэтане  $\Delta H_{\text{TO}_{\text{p-r}} \rightarrow \text{П}_{\text{кр}}} = -6,27$  ккал/мол.

\*  $\text{TO}_{\text{p-r}}$  — триоксан растворенный;  $\text{П}_{\text{кр}}$  — полимер кристаллический.



Для триоксана, который по аналогии с другими шестичленными циклами не является напряженным, это достаточно большие тепловые эффекты полимеризации. Но поскольку оценен тепловой эффект процесса, в котором мономер и полимер находятся в разных фазовых состояниях, то найденная величина включает в себя теплоту фазового перехода  $P_{p-p} \rightarrow P_{кр}$ .

Определить теплоту растворения полимера невозможно, так как он не растворим в используемых растворителях вплоть до очень высоких температур. Нами были измерены интегральные энтальпии растворения триоксана в этих растворителях при концентрациях, близких к тем, при которых определялись тепловые эффекты полимеризации.

Эти величины в нитробензоле и хлористом метиле равны соответственно:  $\Delta H = 3,7$  и  $\Delta H = 3,2$  ккал/мол, т. е. растворение триоксана является эндотермическим процессом.

Полученные данные позволили оценить по закону Гесса энтальпию перехода  $TO_{кр} \rightarrow P_{кр}$ , в котором исходный и конечный продукты находятся в одном и том же фазовом состоянии. Величины энтальпии, определенные из данных в нитробензоле и хлористом метиле, равны соответственно  $\Delta H = -1,4$  и  $\Delta H = -1,5$  ккал/мол.

Найденная нами величина теплового эффекта перехода  $TO_{кр} \rightarrow P_{кр}$  хорошо согласуется с литературными данными, где  $\Delta H$  этого перехода оценена другими способами. Так, из теплот сгорания мономера (120,9 ккал/мол  $CH_2O$ ) и полимера (120,3 ккал/мол  $CH_2O$ ), полученных Делепине (7),  $\Delta H = -1,8$  ккал/мол  $TO$ , из теплоты сгорания триоксана, определенной Суннером (120,75 ккал/мол  $CH_2O$ ) (3) и полимера (120,3 ккал/мол  $CH_2O$ ) (7)  $\Delta H = -1,35$  ккал/мол  $TO$ . По предварительным данным А. К. Бонепкой и С. М. Скуратова с сотрудниками, тепловой эффект полимеризации кристаллического триоксана в присутствии  $BF_3 \cdot EtO$ , измеренный с помощью двойного калориметра, имеет величину порядка  $\Delta H \sim -2$  ккал/мол  $TO$ . Энтальпия полимеризации кристаллического триоксана, оцененная из температурной зависимости его равновесного давления над твердым полимером с учетом теплоты сублимации триоксана, также равна  $\Delta H = 2$  ккал/мол (4).

Для второго мономера — восьмичленного тетраоксана (табл. 1) аналогичным образом были определены тепловой эффект перехода  $TTO_{p-p} \rightarrow P_{кр}$  в нитробензоле ( $\Delta H = -6,2$  ккал/мол) и интегральная энтальпия растворения тетраоксана в этом растворителе ( $\Delta H = 5,3$  ккал/мол). Из этих данных рассчитана энтальпия перехода  $TTO_{кр} \rightarrow P_{кр} = (\Delta H - 0,9)$  ккал/мол.

Полученное значение теплового эффекта перехода  $TTO_{кр} \rightarrow P_{кр}$  удовлетворительно согласуется с данными, полученными другими исследователями. Так, энтальпия этого перехода, оцененная из теплот сгорания тетраоксана (120,55 ккал/мол  $CH_2O$ ) (3) и полимера (120,3 ккал/мол  $CH_2O$ ) (7) равна  $\Delta H = -1,0$  ккал/мол  $TTO$ . Тепловой эффект радиационной полимеризации кристаллического тетраоксана, определенный при помощи дифференциального микрокалориметра Кальвэ, равен  $\Delta H = -0,8$  ккал/мол  $TTO$  (6).

Таблица 1  
Энтальпии реакций полимеризации и растворения триоксана и тетраоксана

Растворитель	Процесс	$\Delta H$ , ккал/мол
Нитробензол	$TO_{p-p} \rightarrow P_{кр}^*$	$-5,1 \pm 0,1$
	$TO_{кр} \rightarrow TO_{p-p}$	$3,7 \pm 0,1$
	$TO_{кр} \rightarrow P_{кр}$	$-1,4 \pm 0,1$
Хлористый метилен	$TO_{p-p} \rightarrow P_{кр}^*$	$-4,7 \pm 0,1$
	$TO_{кр} \rightarrow TO_{p-p}$	$3,2 \pm 0,1$
	$TO_{кр} \rightarrow P_{кр}$	$-1,5 \pm 0,1$
Нитробензол	$TTO_{p-p} \rightarrow P_{кр}$	$-6,2 \pm 0,1$
	$TTO_{кр} \rightarrow TTO_{p-p}$	$5,3 \pm 0,1$
	$TTO_{кр} \rightarrow P_{кр}$	$-0,9 \pm 0,1$

\* Ранее нами сообщалось (12), что при полимеризации триоксана в системе присутствуют равновесные концентрации  $CTO$  и  $CFA$  (формальдегида). Но поскольку  $CFA$  незначительна ( $\sim 10^{-3}$  мол/л), а тепловой эффект перехода  $TO_{p-p} \rightarrow TTO_{p-p}$  мал, то мы пренебрегаем побочными равновесными продуктами.

соответственно  $\Delta H = -1,4$  и  $\Delta H =$



Таким образом, тепловые эффекты переходов  $TO_{кр} \rightarrow P_{кр}$  и  $TTO_{кр} \rightarrow P_{кр}$ , полученные нами, имеют близкие значения:  $\Delta H = -1,4$  и  $\Delta H = -0,9$  ккал/мол соответственно.

Также оказываются близкими значения напряженностей этих циклов. Согласно данным Суннера (<sup>2</sup>), теплоты сгорания газообразных триоксана и тетраоксана в расчете на звено формальдегида практически не отличаются (125,26 и 125,30 ккал/мол  $CH_2O$ ). Однако известно, что 8-членные циклы в отличие от 6-членных имеют значительную напряженность кольца. Так, о напряженности циклооктана имеются следующие данные: 8,3 (<sup>8</sup>); 9,6 (<sup>9</sup>); 10 ккал/м (<sup>10</sup>). Восьмичленный цикл с двумя атомами кислорода (пентаметиленформаль) также характеризуется высоким значением напряженности цикла — 12,8 ккал/мол (<sup>9</sup>).

В больших циклах, где не наблюдается искажения валентных углов, напряженность обусловлена взаимодействием валентно-несвязанных атомов. Известно, что в полиэтилене энергии гош- и транс-конформаций различаются на  $\sim 0,8$  ккал/мол. Циклические молекулы обогащены менее выгодными гош-конформациями по сравнению с линейной цепочкой; это и приводит к значительным величинам напряженности больших углеводородных циклов.

Снижение напряженности тетраоксана по сравнению с упомянутыми восьмичленными циклами обусловлено его структурой — чередованием метиленовых групп и атомов кислорода, что уменьшает взаимодействие атомов водорода.

В молекулах такой структуры, как показано методом и.-к. спектроскопии на примере линейных олигомерных полиацеталей (<sup>11</sup>), гош- и транс-конформации энергетически не различаются. В связи с этим наличие большого количества гош-конформаций не приводит к повышению энергии этого цикла и напряженность его мала.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
14 X 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> T. P. Melia, D. Bailey, A. Tyson, J. Appl. Chem., 17, № 1, 15 (1967).  
<sup>2</sup> G. A. Glegg, T. P. Melia, Makromol. Chem., 123, 184 (1969). <sup>3</sup> M. Mansson, E. Morawetz et al., Acta chem. scand., 23, № 1, 56 (1969). <sup>4</sup> Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон и др., Высокомолек. соед., № 2, 443 (1970). <sup>5</sup> L. Leese, M. W. Baumber, Polymer, 6, № 5, 269 (1965). <sup>6</sup> K. Nakatzuka, H. Suga, S. Seki, J. Polym. Sci., P. B, 7, № 5, 361 (1969). <sup>7</sup> M. Delepine, M. Badoche, C. R., 214, 777 (1942). <sup>8</sup> F. S. Dainton, T. R. E. Devlin, P. G. Small, Trans. Farad. Soc., 51, 1710 (1955). <sup>9</sup> С. М. Скуратов, А. А. Стрелихеев и др., ДАН, 117, № 2, 263 (1957). <sup>10</sup> G. Kaarsemaker, J. Coors, Rec. trav. chim., Pays — Bas., 71, 261 (1952). <sup>11</sup> Э. Ф. Олейник, Диссертация, М., 1968. <sup>12</sup> Ал. Ал. Берлин, К. А. Богданова и др., ДАН, 184, № 5, 1128 (1969).