

УДК 541.64:536.7

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОВ НА МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ**

Т. Ф. Орешенкова, А. Г. Грузнов, Л. М. Романов

Исследована кристаллизация полиоксиметиленов в процессе их образования. Моделирование осуществляли реакцией перераспределения диметиловых эфиров полиоксиметиленгликоля (ДЭПОМГ) в бензоле по молекулярным весам под действием катионного катализатора. При достижении равновесия в системе образуются ДЭПОМГ в кристаллическом и растворенном состоянии. Равновесие кристаллического полиоксиметиlena (ПОМ) с растворенным определяется константой равновесия K_{kp} , т. е. соотношением средних степеней полимеризации соответствующих ПОМ. Среднюю степень полимеризации в жидкой фазе определяли методом газожидкостной хроматографии, в твердой фазе — методом Цейзеля по количеству концевых групп. Рассчитано значение константы равновесия процесса кристаллизации ПОМ в бензоле при 295° К ($K_{kp}=0,324$). Получены термодинамические параметры процесса кристаллизации ПОМ в этих же условиях: $\Delta G=670$ кал/моль CH_2O , $\Delta H=1750$ кал/моль CH_2O , $\Delta S=3,76$ кал/моль CH_2O -град. Рассчитано значение температуры плавления ПОМ с бесконечной длиной цепи: т. пл.=481° К.

Равновесный процесс образования полиоксиметиленов (ПОМ) [1, 2] может быть описан термодинамическими параметрами, характеризующими его отдельные стадии. Определению этих параметров посвящено большое количество работ [2–9]. Однако такие исследования проводились на системах, не позволяющих выделить стадию кристаллизации ПОМ и, следовательно, определить термодинамические параметры этой стадии. В результате исследуемых реакций образовывался либо высокомолекулярный кристаллический полимер, и при этом концентрация растворенных цепей ПОМ оказывалась столь малой, что анализ ее известными методами был невозможен [3, 5–7], либо весь полимер оставался в растворе [1, 2, 8, 9]. Кроме того, образующиеся полиоксиметиленгликоли (ПОМГ) нестабильны, что также затрудняло анализ.

Для изучения кристаллизации ПОМ мы использовали модельные системы. В качестве моделей применяли олигомеры ПОМ со стабильными концевыми группами — диметиловые эфиры полиоксиметиленгликолов (ДЭПОМГ) общей формулы $\text{CH}_3-\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_j-\text{CH}_3$, где j — степень полимеризации. Применение таких моделей позволяет вводить в процесс строго контролируемую концентрацию концевых групп и таким образом задавать количество олигомерных цепей в исследуемой системе.

Моделирование полимеризации может быть осуществлено реакцией перераспределения ДЭПОМГ по молекулярным весам под действием катионного катализатора, при этом олигомеры с высокой степенью полимеризации переходят в кристаллическое состояние. Тогда в системе образуются равновесные концентрации мономеров (формальдегида, триоксана и тетраоксана) и олигомеров, растворенных R_j и кристаллических R_i^- с равновесной средней степенью полимеризации \bar{j} и \bar{i} соответственно.

Синтез ДЭПОМГ осуществляли по методике, описанной в [10]. Смесь олигомеров разделяли ректификацией ($j=1-5$) и многократной дробной перегонкой ($j=6-9$) с последующей перекристаллизацией из бензола или гептана. Чистоту образцов олигомеров контролировали хроматографически. Ниже приведены температуры плавления и кипения полученных соединений.

j	3	4	5	6	7	8	9
Т. пл. °C	-43	-9,5	18,4	35,4	49,3	62,3	68,8
Т. кип. °C	154,6	84/15	116/12	140/5	158/4	160/1	-

Мы проводили реакции перераспределения различных ДЭПОМГ со степенью полимеризации от 3 до 9 при их различных концентрациях в бензole под действием хлорного олова (запаянные ампулы, 22°). После достижения равновесия (контроль за накоплением равновесных концентраций осуществляли методом ЯМР) содержимое ампул центрифугировали для лучшего разделения твердой и жидкой фаз. Затем ампулы вскрывали, декантацией отделяли жидкую фазу, в которой метанольным раствором амиака нейтрализовали катализатор.

Твердую фазу (после нейтрализации катализатора водным раствором амиака) промывали охлажденным бензолом при 7-8°, затем сушили на воздухе и в вакууме (1-10⁻⁴ tor). Высушенный полимер взвешивали и определяли в нем среднечисленную степень полимеризации \bar{i} методом Цейзеля по количеству концевых групп [11]

$$\bar{i} = 1,5342 \frac{m_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{TB}}}{m_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}^{\text{TB}}},$$

где 1,5342 – соотношение молей CH_3OCH_3 и CH_2O , $m_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}^{\text{TB}}$ – масса групп CH_3OCH_3 , определенная по методу Цейзеля, $m_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{TB}}$ – масса групп CH_2O в твердой фазе, определенная по разности между общей массой твердой фазы и $m_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}^{\text{TB}}$. Методом рентгенографии показано, что образующиеся кристаллические олигомеры не содержат аморфной фазы. Рассчитаны параметры элементарной ячейки кристаллических олигомеров $a=4,46$ Å и $c=17,3$ Å. Они совпадают с литературными данными для высокомолекулярного полимера [12]. Рентгенографические исследования проводили по широковолновому методом на дифрактометре УРС-50ИМ с ионизационной регистрацией. Рентгеновская трубка БСВ-6 с медным анодом, напряжение, подаваемое на трубку, 18 кВ, ток 10 мА, никелевый фильтр. Скорость вращения счетчика 1 град/мин. Методом широкополосного ЯМР исследована динамическая степень кристалличности (ДСК) высокомолекулярных олигомеров [13]. Спектры ЯМР снимали на спектрометре ПДА при частоте 20 МГц, масштаб 1,88 гс/см. Измерения проводили при 22°. Показано, что ДСК получающихся кристаллических олигомеров незначительно отличается от 100%. Методом рентгеновской дифракции под малыми углами показано отсутствие большого периода повторяемости, т. е. олигомеры кристаллизуются без складывания цепей. Рентгенограммы снимали на малоугловой рентгеновской установке типа К-РМ-4. Диапазон регистрации рентгеновского излучения 6'-6° от оси первичного пучка.

Таким образом, показана корректность использования ДЭПОМГ в качестве моделей для определения термодинамических параметров процесса кристаллизации ПОМ с образованием кристаллов с вытянутыми цепями.

Определение концентрации триоксана и ДЭПОМГ R_j со степенью полимеризации от 1 до 6 в жидкой фазе проводили по калибровочным графикам методом газожидкостной хроматографии с программированием температуры. В качестве внутреннего стандарта вводили циклогексан (2 вес. %). Работу проводили на хроматографе марки «Хром» (ЧССР) с использованием пламенно-ионизационного детектора. Фаза – 15%-ный диэтиленгликольадипинат на хроматоне N-AW-HMDS, длина колонки 2 м, диаметр – 6 мм. Температура терmostата хроматографа менялась в процессе хроматографирования от 40 до 240° со скоростью 20 град/мин с изотермическими участками в программе.

Как известно [1, 2], присоединение мономера к активной полиоксиметиленовой молекуле является процессом равновесным и может быть описано следующей схемой:



где R_j и R_i – количество цепей со степенью полимеризации j (для жидкой фазы) и i (для твердой фазы), K_p и K_{TB} – константы равновесия обратимого присоединения мономера соответственно в жидкой и твердой фазе.

Выражения для констант равновесия имеют следующий вид:

$$K_p = [R_{i+1}]/[R_i][CH_2O]; \quad K_{tp} = [R_{i+1}]/[R_i][CH_2O]$$

Основываясь на предположении о независимости скорости присоединения мономера от длины полимерной цепи, можно считать, что в равновес-

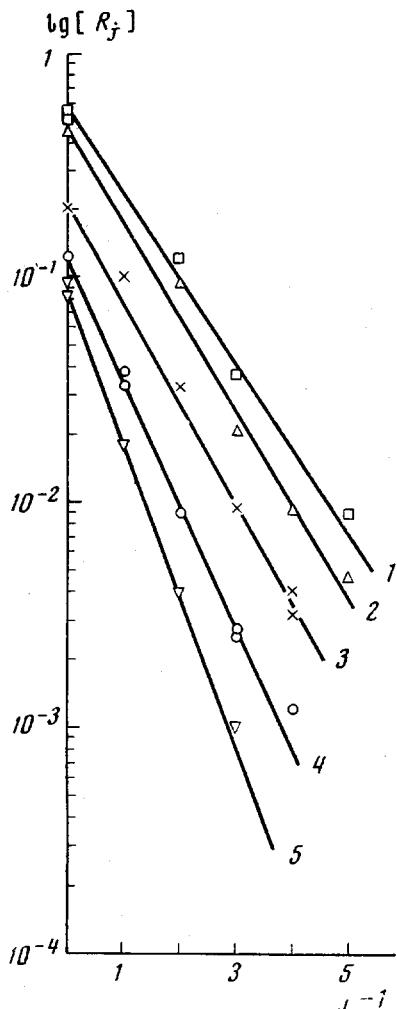


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации олигомеров ПОМ в бензоле от их степени полимеризации для различных составов растворителя при $[R_i] = 0,75$ (1), 0,61 (2), 0,28 (3), 0,15 (4), 0,08 (5)

Рис. 2. Зависимость константы равновесия: ПОМ, растворенный в бензоле \rightleftharpoons ПОМ кристаллический, от состава раствора

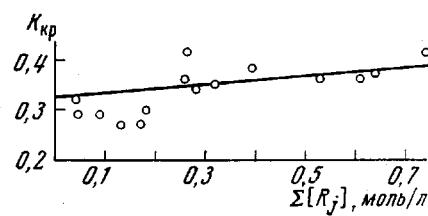


Рис. 2

ной системе (как в жидкой, так и в твердой фазе) молекулярно-весовое распределение приближается к наиболее вероятному и

$$[R_{i+1}]/[R_i] = \text{const} \quad \text{и} \quad [R_i]/[R_{i+1}] = \text{const}'$$

В этом случае средняя степень полимеризации в жидкой и твердой фазе будет [14]

$$\bar{j} = [R_i]/([R_i] - [R_{i+1}]) \quad \text{и} \quad \bar{i} = [R_{i+1}]/([R_i] - [R_{i+1}]),$$

а выражения для констант равновесия примут вид

$$K_p = \frac{1 - 1/\bar{j}}{[CH_2O]} \quad \text{и} \quad K_{tp} = \frac{1 - 1/\bar{i}}{[CH_2O]}$$

Легко показать, что константа равновесия ПОМ, растворенный в бензоле — ПОМ кристаллический (K_{kp}) определяется соотношением средних

степеней полимеризации растворенного и кристаллического полимера

$$K_{kp} = K_p / K_{tb} = \bar{i}(\bar{j}-1) / \bar{j}(\bar{i}-1)$$

На рис. 1 в координатах $\lg [R_j]$ от $(j-1)$ показана зависимость концентрации растворенных полимерных цепей от их длины (j), так как

$$[R_j] = [R_1] ([R_{j+1}] / [R_j])^{(j-1)}$$

или

$$\lg [R_j] = \lg [R_1] + (j-1) \lg ([R_{j+1}] / [R_j])$$

Из этих зависимостей найдены значения средней степени полимеризации в жидкой фазе после перераспределения олигомеров со степенью полимеризации от 3 до 9 при различных исходных концентрациях в бензоле и 295° К. Среднюю степень полимеризации растворенного полимера вычисляли также по соотношению оксиметиленовых и метоксильных групп, находящихся в жидкой фазе. При этом содержание групп CH_2O и CH_3OCH_3 рассчитывали по разности исходных и равновесных количеств соответст-

Результаты перераспределения ДЭПОМГ в бензоле

Исход- ная j	Конcenтра- ция исходного олигомера, моль/л	Объем раствора, мл	Результаты после перераспределения					
			масса твёрдой фазы, мг	концен- тра- ция триоксана, моль/л	$\Sigma [R_j]$, моль/л	$\text{CH}_3\text{OCH}_3^{\text{TB}}$, %	\bar{i}	\bar{j}
3	0,649	14,37	301,0	0,065	0,75	3,14	46,33	1,55
3	0,752	14,37	362,9	0,067	0,91	2,95	50,45	1,65
4	0,131	14,50	74,9	0,045	0,18	1,70	88,95	1,43
4	0,268	14,90	215,4	0,052	0,34	2,30	65,23	1,55
4	0,399	14,80	381,2	0,056	0,52	2,66	56,03	1,63
4	0,544	15,46	580,3	0,061	0,63	2,81	52,98	1,65
4	0,627	15,14	658,6	0,062	0,86	3,09	48,12	1,65
5	0,216	13,87	256,1	0,049	0,26	2,23	67,28	1,49
6	0,098	14,26	150,8	0,039	0,09	1,54	98,19	1,40
6	0,292	14,37	516,7	0,052	0,32	3,07	48,45	1,53
7	0,171	14,63	244,1	0,047	0,17	1,76	85,76	1,38
8	0,149	14,04	375,5	0,015	0,18	2,46	60,81	1,38
8	0,247	14,19	656,3	0,050	0,28	3,10	48,04	1,45
9	0,065	13,91	193,4	0,08	0,04	1,15	131,8	1,37
9	0,135	14,08	434,5	0,044	0,14	2,07	72,62	1,45

вующих групп, находящихся в твердой фазе, и триоксана. Полученные результаты согласуются с данными хроматографического анализа. Равновесные концентрации формальдегида и тетраоксана пренебрежимо малы и не учитывались в расчете. В таблице сведены данные, полученные для твердой и жидкой фаз.

Константа равновесия K_{kp} является функцией концентрации ΣR_i и определяется составом растворителя. Как видно из таблицы, суммарная концентрация растворенных олигомеров (состав растворителя) определяется количеством введенных концевых групп. Рис. 2 иллюстрирует изменение константы равновесия при изменении состава растворителя. Экстраполяция к нулевому значению концентрации олигомеров в жидкой фазе позволяет рассчитать константу равновесия ПОМ, растворенного в бензоле, к ПОМ, кристаллическому при данной температуре. $K_{kp}=0,324$. Из величины константы равновесия рассчитано значение изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала ΔG^0 при кристаллизации ПОМ при 295° К $\Delta G_{295}^0=670 \text{ кал/моль CH}_2\text{O}$.

Методом депрессии температуры плавления ДЭПОМГ в присутствии бензола и калориметрическим измерением теплот плавления ДЭПОМГ была определена величина энталпии плавления на мономерное звено

ΔH_{295} =1750 кал/моль СН₂О. Так как теплота смешения олигомеров с бензолом много меньше их теплоты плавления, эту величину использовали для расчета изменения энтропии на мономерное звено при кристаллизации ПОМ: ΔS_{295} =3,76 кал/моль·град.

Из отношения $\Delta H/\Delta S$ рассчитана температура плавления полимера с вытянутыми цепями (208°). Она несколько выше экспериментально определенной температуры плавления полимера, полученного радиационной полимеризацией кристаллического триоксана 192—195° [15]. Рентгенографически показано, что в этом случае образуются кристаллы с вытянутыми цепями. Разница в температуре плавления объясняется складыванием цепей в процессе предплавления при экспериментальном определении $T_{\text{пл}}$.

Таким образом, использование модельных систем, предложенных нами, позволило определить термодинамические параметры кристаллизации ПОМ в процессе его образования.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
5 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, К. А. Богданова, И. П. Кравчук, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 184, 1128, 1969.
2. К. А. Богданова, Г. В. Ракова, А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А14, 1976, 1972.
3. G. A. Clegg, T. P. Melia, Makromolek. Chem., 123, 184, 1969.
4. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А12, 443, 1970.
5. W. K. Busfield, D. Merigold, Makromolek. Chem., 138, 65, 1970.
6. К. А. Богданова, А. К. Бонецкая, А. А. Берлин, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 197, 618, 1971.
7. D. Bryant, J. B. Thompson, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2523, 1971.
8. К. А. Богданова, М. А. Маркевич, А. А. Берлин, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 211, 874, 1973.
9. T. Miki, T. Higashimura, S. Okamurya, J. Polymer Sci., 8, A-1, 157, 1970.
10. Пат. США 2 512 950, 1950.
11. Ю. И. Вишняк, Е. С. Матлина, Пласт. массы, 1965, № 12, 58.
12. F. Sauter, Z. phys. Chem., 21B, 186, 1933.
13. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., 6, 1651, 1964.
14. A. V. Tobolsky, A. Eisenberg, J. Amer. Chem. Soc., 82, 289, 1960.
15. A. Munoz-Escalona, E. W. Fischer, G. Wegner, International Symposium of Macromolecular Chemistry, v. 4, Budapest, 1969, p. 103.