

УДК 541(64+24):543.422.23

**ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ
В МАЛОПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТОДОМ УМР**

*A. X. Булагай, Т. Ф. Орешенкова, А. Г. Грузнов,
И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, Л. М. Романов*

Методом УМР исследовано ММР растворенного полиоксиметилена (ПОМ) в присутствии кристаллического ПОМ. Показано, что ММР олигомеров в результате достижения полимеризационно-деполимеризационного равновесия при температуре 39–80° стремится к наиболее вероятному. Определены значения констант равновесий: триоксан растворенный \rightleftharpoons ПОМ растворенный; триоксан растворенный \rightleftharpoons ПОМ кристаллический; ПОМ растворенный \rightleftharpoons ПОМ кристаллический.

При исследовании равновесия ПОМ \rightleftharpoons мономер (формальдегид, триоксан, тетраоксан и др.) часто используют модельные системы. В качестве модели применяют реакцию перераспределения диметиловых эфиров полиоксиметиленгликолов (ДЭПОМ) $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_3$ по молекулярным массам [1] или реакцию триоксана с метилалем [2] под действием катионного катализатора. Независимо от выбранного пути состав равновесной системы должен быть одинаковым. Равновесия в системе описывают уравнениями



где R_j , R_{j+1} — концентрации олигомеров со степенью полимеризации j и $j+1$ и M — концентрация мономера. При установлении равновесия в системе образуются растворенные и кристаллические ДЭПОМ и сложная система мономеров, каждый из которых находится в равновесии как с растворенными цепями R_j , так и с кристаллическим высокомолекулярным ПОМ.

Молекулярно-массовое распределение, точнее соотношение $\text{R}_{j+1}/\text{R}_j$, является определяющим для расчета констант полимеризационно-деполимеризационного равновесия и термодинамических параметров полимеризации и кристаллизации ПОМ [1]. Равновесие в этой системе изучали методом ГЖХ [1, 2]. В работе [1] показано, что отношение $\text{R}_{j+1}/\text{R}_j$ является постоянным и не зависит от длины цепи j . В работе [2] авторы приводят данные, на основании которых они сделали вывод, что $\text{R}_{j+1}/\text{R}_j$ для цепей с $j \geq 2$ не зависит от длины цепи, в то время как R_2/R_1 отличается от всех остальных в 4 раза.

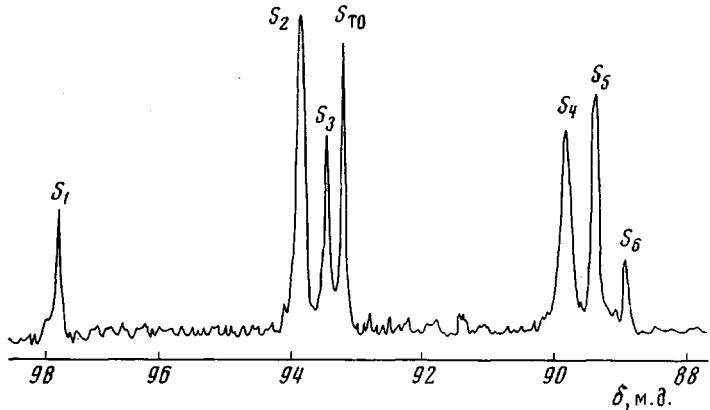
В настоящей работе исследовали равновесное распределение олигомеров по молекулярным массам при реакции триоксана с метилалем и при перераспределении ДЭПОМ с $j \geq 2$ в присутствии SnCl_4 в бензоле методом УМР.

Растворы ДЭПОМ в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л SnCl_4 в бензоле (концентрации олигомеров от 0,6 до 3,0 моль/л) выдерживали в запаянных ампулах при заданной температуре до достижения равновесия (от 4 суток при 40° до 3 час. при 80°). В процессе достижения равновесия в системе образовывалось незначительное количество кристаллического ПОМ.

На ЯМР Фурье-спектрометре WH-90 (Брукер), на частоте 22,63 $M_2\mu$ с шумовой развязкой спин-спинового взаимодействия ^{13}C — ^1H снимали спектры УМР растворов

олигомеров. В качестве внутреннего стандарта прибавляли циклогексан, химический сдвиг которого равен 27,5 м.д. [3]. Площади пиков определяли по интегральной криевой и взвешиванием.

Спектры УМР исследованных систем. В спектре (рисунок) наблюдаются семь хорошо разрешенных линий CH_2O -звеньев. Они разделены на три группы, которые отвечают (в порядке убывания химического сдвига) CH_2O -группе метилаля, предконцевым CH_2O -группам линейных олигоме-



Спектр УМР (область сигналов CH_2O -групп) раствора, полученного при перераспределении диметилового эфира тетраоксиметиленгликоля в присутствии 0,01 моль/л SnCl_4 в бензole до равновесия, температура съемки 80°, число накоплений 39 000

ров и CH_2O -группам триоксана и центральным CH_2O -группам линейных олигомеров. В области 54–56 м.д. имеются сигналы CH_3O -групп (на рисунке не показаны). Отнесение линий (табл. 1) сделано с помощью спектров УМР ДЭПОМ ($i=1, 2, 3, 4, 5$ и 7), триоксана и их смесей. Химический сдвиг сигнала триоксана уменьшается с повышением температуры. Положение пиков концевых и центральных CH_2O -групп удовлетворительно согласуется с рассчитанным по аддитивной схеме, если принять, что введение одной CH_2O -группы в α -положение сдвигает сигнал CH_2O на 4,6 м.д. в сильное поле, а в β -положение — на 0,5 м.д. в слабое поле.

Таблица 1

Отнесение линий в спектре УМР раствора равновесной системы, полученной при перераспределении диметилового эфира тетраоксиметиленгликоля в присутствии SnCl_4 в бензole
(Выделен атом C , дающий сигнал)

Площадь	Химический сдвиг, м.д.	Отнесение
S_1	97,54	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$
S_2	93,90	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{j-2}\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ($j \geq 3$)
S_3	93,48	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$
S_{TO}	93,22	$[\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2]$
S_4	89,80	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{j-4}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ (для $j \geq 5$)
S_5	89,35	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{j-4}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ (для $j \geq 4$)
S_6	88,93	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$
—	55,24	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_j\text{CH}_3$ (для $j \geq 2$)
—	54,79	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$

Определение концентраций триоксана и линейных олигомеров по спектрам УМР. Обозначим R_i , $[TO]$ и R_{CH_2O} — концентрации линейных олигомеров, триоксана и общую концентрацию CH_2O -групп в линейных и циклических олигомерах в растворе (моль/л); S_i ($i=1-6$) и S_{TO} — площади линий в спектре УМР (рисунок), нормированные так, что $\sum_{i=1}^6 S_i + S_{TO} = 1$. Из отнесения в табл. 1 следует, что площади пиков равны:

$$S_1 = R_1 / R_{CH_2O} \quad (2)$$

$$S_2 = \frac{2}{R_{CH_2O}} \sum_{j=3}^{j_{\max}} R_j \quad (3)$$

$$S_3 = 2R_2 / R_{CH_2O} \quad (4)$$

$$S_4 = \frac{1}{R_{CH_2O}} \sum_{j=5}^{j_{\max}} (j-4) R_j \quad (5)$$

$$S_5 = \frac{2}{R_{CH_2O}} \sum_{j=4}^{j_{\max}} R_j \quad (6)$$

$$S_6 = R_3 / R_{CH_2O} \quad (7)$$

$$S_{TO} = 3[TO] / R_{CH_2O} \quad (8)$$

Если принять [1], что в твердой фазе находятся только олигомеры с $j \geq 1$, то число цепей в твердой фазе пренебрежимо мало и тогда общая концентрация линейных олигомеров $\sum_{j=1}^{j_{\max}} R_j$ в равновесном и исходном растворах одинакова. Из выражений (2)–(4) следует, что

$$\sum_{j=1}^{j_{\max}} R_j = \left(S_1 + \frac{1}{2} S_2 + \frac{1}{2} S_3 \right) \cdot R_{CH_2O} \quad (9)$$

По формуле (9) можно рассчитать величину R_{CH_2O} , а затем концентрации линейных олигомеров и триоксана:

$$R_1 = S_1 \cdot R_{CH_2O} \quad (10)$$

$$R_2 = \frac{S_3 \cdot R_{CH_2O}}{2} \quad (11)$$

$$R_3 = S_6 \cdot R_{CH_2O} \quad (12)$$

$$[TO] = \frac{S_{TO} \cdot R_{CH_2O}}{3} \quad (13)$$

Средняя длина линейных олигомеров в равновесном растворе рассчитывается по формуле

$$\bar{j} = \frac{(1 - S_{TO})}{\left(S_1 + \frac{1}{2} S_2 + \frac{1}{2} S_3 \right)} \quad (14)$$

Полученные из спектра параметры позволяют, помимо R_1 , R_2 , R_3 , $[TO]$, определить лишь общую концентрацию линейных олигомеров длиной от

$j=4$ до j_{\max}

$$\sum_{j=4}^{j_{\max}} R_j = \frac{S_5 \cdot R_{CH_2O}}{2} \quad (15)$$

и суммарную концентрацию CH_2O -групп в этих высших олигомерах

$$\sum_{j=4}^{j_{\max}} j \cdot R_j = (S_4 + 2S_5) \cdot R_{CH_2O} \quad (16)$$

Для описания распределения высших олигомеров, если оно подчиняется закону геометрической прогрессии

$$\frac{R_{j+1}}{R_j} = \bar{q} \quad \text{для } j \geq 4,$$

достаточно одного параметра \bar{q} , который может быть определен по спектру

$$\bar{q} = \frac{2S_4}{S_5 + 2S_4} \quad (17)$$

В табл. 2 представлены результаты исследования методом УМР полимеризационно-деполимеризационного равновесия ПОМ \rightleftharpoons триоксан. Состояние равновесия достигается при взаимодействии триоксана с метилалем или в результате перераспределения ДЭПОМ под действием катионного инициатора. Полученные результаты $q_2 \approx q_3 = \bar{q} = 0,67 \pm 0,03$ показывают, что ММР олигомеров в результате достижения полимеризационно-деполимеризационного равновесия при температуре 39–80° стремится к наиболее вероятному. Это подтверждает выводы работы [1].

Таблица 2
Результаты исследования равновесия линейных и циклических олигомеров методом УМР

Олигомер	Значения концентраций (моль/л) при $T, ^\circ C$			Олигомер	Значения концентраций (моль/л), j и параметр q при $T, ^\circ C$		
	39	39	80		39	39	80
Исходный раствор				Равновесный раствор			
R_1	2,73	–	–	R_1	0,99	1,27	0,62
R_2	–	2,15	–	R_2	0,68	0,84	0,45
R_3	–	0,58	–	R_3	0,48	0,59	0,32
R_4	–	–	1,99	$[TO]$	0,18	0,22	0,33
R_5	–	0,62	–	$\sum_{j=4}^{j_{\max}} R_j$	0,59	0,66	0,78
[TO]	2,23	–	–	R_{CH_2O}	7,60	9,17	7,89
R_{CH_2O}	9,43	9,15	7,96	$\bar{q} = R_2/R_1$	2,57	2,54	3,52
				$q_2 = R_3/R_2$	0,69	0,66	0,65
				$q_3 = R_4/R_3$	0,71	0,70	0,71
				$\bar{q} = R_{j+1}/R_j$	0,61	0,65	0,68

Таблица 3

Значения констант равновесия

$T, ^\circ\text{C}$	[ДЭПОМ], моль/л	Константы равновесия		
		K_p	K_{TB}	$K_{\text{кррист}}$
39	2,73	1,26	5,55	4,40
	3,35	1,25	4,54	3,63
	1,99	0,95	3,03	3,15

Определенные равновесные концентрации олигомеров и триоксана позволяют оценить константы равновесия (табл. 3):
 триоксан растворенный \rightleftharpoons ПОМ растворенный K_p

$$K_p = \left(\frac{R_j}{R_{j+1}} \right)^3 \cdot \frac{1}{[\text{TO}]} \quad (18)$$

триоксан растворенный \rightleftharpoons ПОМ кристаллический K_{tb}

$$K_{\text{tb}} = \frac{1}{[\text{TO}]} \quad (19)$$

ПОМ растворенный \rightleftharpoons ПОМ кристаллический $K_{\text{кррист}}$

$$K_{\text{кррист}} = \left(\frac{R_j}{R_{j+1}} \right)^3 \quad (20)$$

Приведенные в табл. 3 значения констант равновесий являются функцией состава растворителя [1], и найденные значения соответствуют смешанному растворителю бензол — ДЭПОМ.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
3 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Ф. Орешенкова, А. Г. Грузнов, Л. М. Романов, Высокомолек. соед., A17, 1927, 1975.
2. Г. П. Савушкина, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A17, 865, 1975.
3. G. C. Levy, D. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemistry, Wiley, New York, 1972.