

УДК 541.64 : 543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИОКСАНА
НА МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ПРОТОННОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

***Т. Ф. Орешенкова, А. Г. Грузнов, А. Х. Бурай,
И. Я. Слоним, Л. М. Романов***

Исследовано перераспределение диметиловых эфиров полиоксиметиленгликоля (ДЭ) по молекулярным массам в присутствии катионного катализатора SnCl_4 в бензоле. Методом ПМР определены равновесные концентрации циклических мономеров (триоксана и тетраоксана), метила и среднечисленная степень полимеризации растворенного полиоксиметиленса (ПОМ). Рассчитаны константы равновесия процессов образования растворенного и кристаллического ПОМ при полимеризации растворенных триоксана и тетраоксана и константа равновесного перехода одного мономерного звена — CH_2O — из раствора в кристаллическую решетку при различных температурах. Найдены значения изменения энталпии и энтропии при образовании жидкого и кристаллического ПОМ из растворенных мономеров и термодинамические параметры кристаллизации ПОМ.

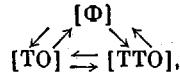
Кристаллизация полимера в процессе полимеризации оказывает влияние на кинетику и на термодинамику процесса. Изучению влияния твердой фазы на кинетику образования полиоксиметиленса (ПОМ) посвящен ряд работ [1, 2]. В настоящей работе изучалось образование кристаллического и растворенного ПОМ на модельных системах. В работах [3–7] определены предельные концентрации мономеров по отношению к растворенному [4–7] и кристаллическому [3, 6] ПОМ в различных растворителях. Авторами работ [3, 5, 8–10] рассчитаны термодинамические параметры образования кристаллического и растворенного ПОМ из мономеров в различных фазовых состояниях. Исследование термодинамики образования твердого и жидкого ПОМ проводили различными методами на разных системах, поэтому при сравнении полученных результатов обнаруживаются значительные расхождения.

В работе [11] для определения термодинамических параметров кристаллизации ПОМ использовали модели. Изучали равновесные системы после перераспределения диметиловых эфиров полиоксиметиленгликоля (ДЭ) * по молекулярным массам под действием катионного катализатора с образованием кристаллического и растворенного полимеров. Такое моделирование дает возможность на одной системе изучать как кристаллизацию образующегося ПОМ, так и процессы раскрытия циклических мономеров с образованием растворенного полимера. Цель настоящей работы — сравнение термодинамических параметров этих двух стадий образования ПОМ.

В результате перераспределения ДЭ в системе устанавливается равновесие между мономерным формальдегидом, растворенными циклическими и линейными олигомерами полиацетального строения и олигомерами в кристаллическом состоянии [12].

* В предыдущих публикациях обозначалось ДЭПОМГ.

Циклические олигомеры (триоксан и тетраоксан) наряду с мономерным формальдегидом используются для получения высокомолекулярных полиацеталей, поэтому их рассматривают и как мономеры, и как первые члены ряда циклических ПОМ. Можно выделить равновесие между мономерами



где $[\Phi]$, $[TO]$, $[TTO]$ – равновесные концентрации формальдегида, триоксана и тетраоксана соответственно. Применяемая методика не позволяет определить равновесную концентрацию формальдегида, поэтому рассчитана только константа равновесного перехода

$$K_{TO \rightleftharpoons TTO} = [TTO]^3/[TO]^4 \quad (1)$$

При условии образования кристаллического ПОМ состав равновесной системы не зависит от степени полимеризации перераспределяемого олигомера, и концентрации мономеров являются предельными по отношению к твердому полимеру [11].

Каждый из мономеров находится в равновесии с растворенными и кристаллическими ДЭ

$$R_j + M_n \rightleftharpoons R_{j+n}; \quad K_p^{(n)} = \frac{R_{j+n}}{R_j [M_n]} \quad (2)$$

$$R_i + M_n \rightleftharpoons R_{i+n}; \quad K_{tb}^{(n)} = \frac{R_{i+n}}{R_i [M_n]}, \quad (3)$$

где R_j и R_i – количество цепей со степенью полимеризации j (жидкая фаза) и i (твердая фаза); $K_p^{(n)}$ и $K_{tb}^{(n)}$ – константы равновесия обратимого присоединения мономера в растущей цепи в растворе и в твердой фазе; $[M_n]$ – концентрация мономера, моль/л ($n=1$ для Φ , 3 для TO , 4 для TTO и т. д.).

Равновесие между олигомерами в растворе определяется распределением растворенного полимера по молекулярным массам, т. е. соотношением концентраций олигомеров R_{j+n}/R_j . Как показано в работах [11, 12], в жидкой фазе отношение $R_{j+n}/R_j = q$ есть величина постоянная для данной температуры, не зависящая от j . Следовательно $R_{j+n}/R_j = q^n$, а

$$K_p^{(n)} = \frac{q^n}{[M_n]} \quad (4)$$

Для рассматриваемого случая справедливо соотношение [13]

$$q = 1 - 1/\bar{j}, \quad (5)$$

где \bar{j} – среднечисленная степень полимеризации олигомеров в жидкой фазе и

$$K_p^{(n)} = \frac{\left(1 - \frac{1}{\bar{j}}\right)^n}{[M_n]} \quad (6)$$

Как показано в работе [11], средняя степень полимеризации кристаллических олигомеров $\bar{j} \geq 40$ и константа в этом случае определяется равновесной концентрацией мономера

$$K_{tb}^{(n)} = \frac{1}{[M_n]} \quad (7)$$

Переход одного или нескольких звеньев $-\text{CH}_2\text{O}-$ ПОМ-цепи из растворенного состояния в кристаллическую решетку может определяться реакцией роста цепи. При концентрациях мономера, меньших предельной по отношению к растворенному полимеру, как в нашем случае, рост цепи и кристаллизация идут практически одновременно [1]. Равновесие между твердой и жидкой фазой осуществляется за счет равновесной длины растворенной части макромолекулы. Таким образом, равновесие между жидкой и твердой фазой, т. е. переход одного или нескольких звеньев

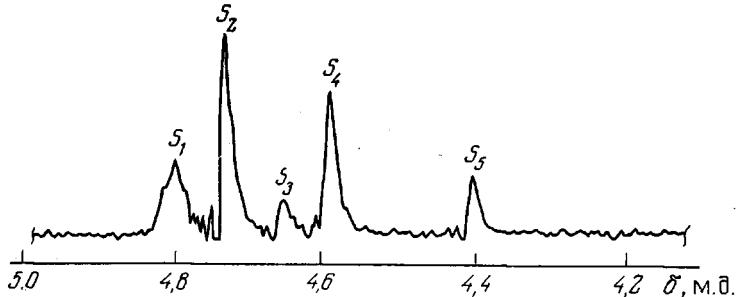


Рис. 1. Спектр ПМР (область сигналов CH_2O -групп) раствора равновесной системы, полученной перераспределением ДЭ в присутствии SnCl_4 , в бензоле; температура съемки спектра 60°C

$-\text{CH}_2\text{O}-$ из раствора в кристалл может рассматриваться как присоединение молекулы мономера (CH_2O , ТО или ТГО) к растворенной молекуле или ее растворенной части.

Независимо от того, присоединяется ли к растущей цепи молекула циклического олигомера или формальдегида, кристаллизацию ПОМ удобнее характеризовать как процесс присоединения молекулы формальдегида и одновременного перехода одного звена цепи в кристаллическую решетку. Пренебрегая теплотой смешения олигомеров с растворителем, принимаем

$$\Delta G_{\text{раствор } \Phi \rightleftharpoons \text{ПОМ}} = \Delta G_{\text{раствор } \Phi \rightleftharpoons \text{ПОМ}} + \Delta G_{\text{кристаллизация}} \quad (8)$$

где ΔG – изменение изобарно-изотермического потенциала соответствующего процесса. Тогда константа равновесного перехода звена $-\text{CH}_2\text{O}-$ из раствора в кристалл $K_{\text{крист}}$ определяется следующим образом:

$$K_{\text{крист}} = (K_{\text{тв}}^{(n)} / K_p^{(n)})^{1/n} = 1 / (1 - 1/j) \quad (9)$$

($n=1$).

Применение моделей, использованных в работе [11], позволяет контролировать количество цепей в системе. Измерения проводили при условии, когда в равновесном состоянии в системе присутствовал кристаллический ПОМ. Количество растворенных линейных олигомеров было достаточным для определения их методом ПМР.

Изучали изменение состава равновесной системы в зависимости от температуры и свойств растворителя. В ампулы для ПМР загружали по взвешиванию растворы олигомеров ДЭ в бензоле с 2% циклогексана в качестве внутреннего стандарта для определения химических сдвигов и концентраций (концентрация олигомеров изменили от 0,13 до 1,60 моль/л), затем вводили стандартный раствор катализатора SnCl_4 в бензоле. Концентрация SnCl_4 в системе $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Ампулу быстро запивали, перемешивали и термостатировали при 88,5; 78,5; 70,0; 59,9; 40,0 и $22,0^\circ$. Время выдержки в термостате ограничивалось временем достижения равновесия при данной температуре, с одной стороны, и накоплением продуктов побочных реакций (метилформиат) – с другой.

Исходные олигомеры очищали так же, как в работе [11]. Бензол и циклогексан готовили обычным способом [14]; спектры ПМР растворов снимали на спектрометре C-60HL (Джеол) на частоте 60 МГц. Площади пиков определяли по интегральной кривой. Присутствие небольшого количества кристаллического ПОМ не влияло на разрешение спектра.

В спектре (рис. 1) наблюдается пять хорошо разрешенных пиков, которые отвечают CH_2O -группам линейных и циклических олигомеров. Имеются также не показанные на рисунке сигналы CH_3O -групп линейных олигомеров, CH_3O -групп метилформиата и CH_2 -групп циклогексана. Отнесение линий (табл. 1) сделано с помощью

Таблица 1

Отнесение линий в спектре ПМР равновесной системы, полученной перераспределением ДЭ в присутствии SnCl_4
(подчеркнут атом водорода, дающий сигнал)

Площадь сигнала	δ , м.д. (относительно ТМС *)	Отнесение
S_1	4,80	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{j-2} - \text{CH}_2\text{OCH}_3$ $j \geq 3$
S_2	4,75	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}-$
S_3	4,67	$-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}-$
S_4	4,60	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{j-2} - \text{CH}_2\text{OCH}_3$ $j \geq 2$
S_5	4,40	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$
S_6	3,30	$\text{CH}_3\text{OC} = \text{H}$ O
S_7	3,20	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_j\text{CH}_3$
S_8	1,43	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

* ТМС — тетраметилсилан.

спектров ПМР модельных соединений $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_j\text{CH}_3$ ($j=1-5,7$), триоксана, тетраоксана и их смесей. С повышением температуры сигналы триоксана и тетраоксана обнаруживают сдвиг в сторону слабого поля.

В соответствии с принятым в табл. 1 отнесением концентрации линейных и циклических олигомеров можно рассчитать по формулам

$$R_1 = \frac{6S_5}{S_8} [\text{ЦГ}] \quad (10)$$

$$\sum_{j=1}^{j_{\max}} R_i = \frac{2S_7}{S_8} [\text{ЦГ}] = \frac{6S_5 + 3S_4}{S_8} \quad (11)$$

$$[\text{ТО}] = \frac{2S_2}{S_8} [\text{ЦГ}] \quad (12)$$

$$[\text{ТТО}] = \frac{1.5S_3}{S_8} [\text{ЦГ}] \quad (13)$$

$$[\text{МФ}] = \frac{4S_6}{S_8} [\text{ЦГ}], \quad (14)$$

где $[\text{МФ}]$, $[\text{ЦГ}]$ — концентрации растворенных линейных олигомеров, метилформиата и циклогексана в растворе, моль/л.

Среднечисленную степень полимеризации линейных олигомеров в растворе рассчитывали по формуле

$$j = \frac{3(S_1 + S_4 + S_5)}{S_7} \quad (15)$$

Как было показано в работе [12], ММР олигомеров стремится к наиболее вероятному. Для такого распределения величину j можно найти по следующему соотно-

шению:

$$\bar{j} = \frac{\sum_{j=1}^{l_{\max}} R_j}{R_1} = \frac{S_7}{3S_5} = \frac{2S_5 + S_4}{2S_5} \quad (16)$$

Наблюдаемое удовлетворительное совпадение величин \bar{j} , рассчитанных по формулам (15) и (16), подтверждает правильность выводов работы [12].

Таблица 2

Результаты исследования равновесных систем при различных температурах

T, °К	Время термостирования, мин.	R_j^0 , моль/л	R_j в равновесной системе, моль/л	\bar{j}	[TO]	[ТТО]	[Метилалль]
					моль/л		
295	240*	0,139	0,114	1,69	0,042	—	0,064
		0,223	0,214	1,66	0,040	—	0,14
		0,249	0,232	1,61	0,043	—	0,13
		0,650	0,689	1,66	0,062	—	0,43
		0,860	0,860	—	0,071	—	—
313	900	0,127	0,124	1,66	0,078	—	0,047
		0,299	0,304	1,76	0,092	—	0,017
		0,390	0,385	1,86	0,116	—	0,017
333	350	0,184	0,220	1,87	0,193	0,028	0,118
		0,325	0,330	2,00	0,190	0,030	0,170
		0,694	0,780	2,17	0,250	0,033	—
		0,783	0,800	—	—	0,037	0,265
		0,996	1,123	—	—	0,039	0,360
343	300	0,325	0,280	2,02	0,226	0,027	0,137
		0,555	0,567	2,20	0,260	0,035	0,220
		0,710	0,644	2,25	0,269	0,037	0,248
		0,925	0,968	2,38	0,338	0,053	0,423
		1,145	1,074	2,60	0,341	0,068	0,467
352	250	0,557	0,538	2,38	0,322	0,032	0,210
		0,703	0,686	2,60	0,378	0,036	0,260
		0,928	0,993	2,79	0,463	0,038	0,356
		1,177	1,190	3,02	0,452	0,045	0,394
		1,349	1,590	3,09	0,537	0,052	0,570
362	250	0,599	0,594	2,70	0,442	0,038	0,210
		0,756	0,719	2,82	0,473	0,047	0,255
		1,135	1,200	3,18	0,525	0,092	0,370
		1,563	1,590	3,32	0,635	—	0,482

* Сутки.

В спектрах, снятых при температуре выше 70° С, сигналы триоксана и центральных CH_2O -групп линейных олигомеров перекрываются (сигналы S_2 и S_4). В этом случае площадь сигнала триоксана S_2 определяется расчетом

$$S_2 = S_1 + S_4 + S_5 - \bar{j} \frac{S_7}{3}, \quad (17)$$

где \bar{j} находится по формуле (16).

Достижения равновесия контролировали по кинетическим кривым накопления триоксана и метилала и измерению средней степени полимеризации растворенного ПОМ. На рис. 2 показаны характерные кинетические кривые. Равновесные значения этих параметров (табл. 2), определенные методом ПМР, хорошо согласуются с данными, полученными при использовании других методов [11, 12].

Используя уравнения (1), (6), (7) и (9), мы рассчитали значения констант $K_{\text{точка}}$, K_p , $K_{\text{тв}}$ и $K_{\text{крист}}$. Из табл. 2 видно, что константы равновесий являются функцией состава растворителя.

Изменением исходной концентрации линейных олигомеров в растворе R_i^0 вследствие образования твердой фазы можно пренебречь [11]. Кривые

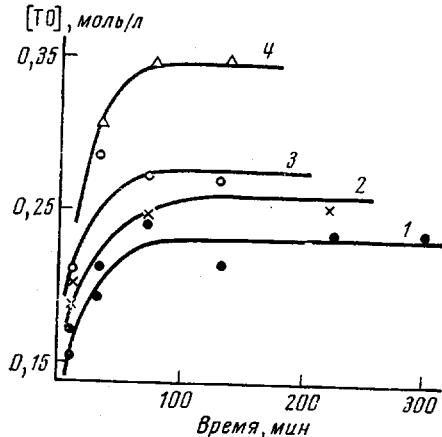


Рис. 2

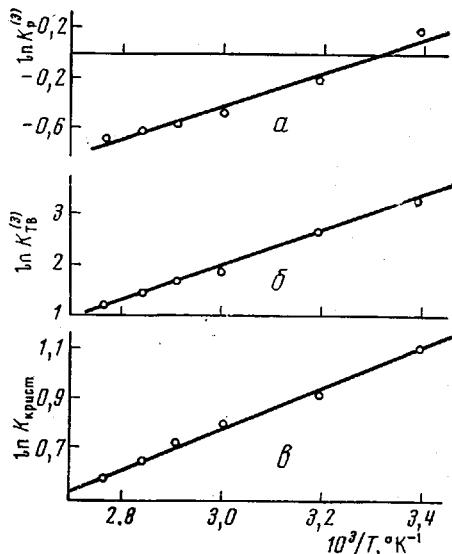


Рис. 4

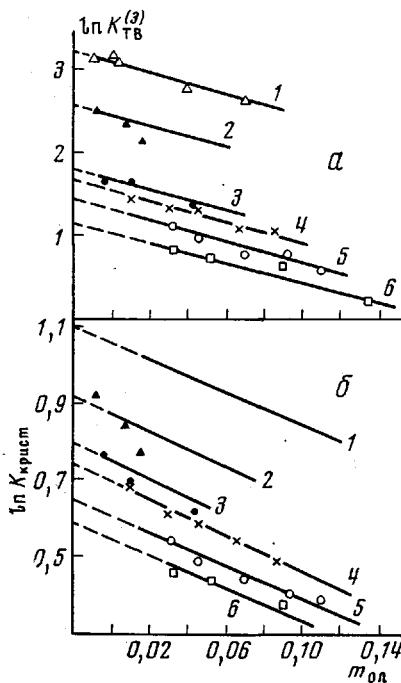


Рис. 3

зависимости констант равновесия от исходной мольной доли олигомеров в системе показаны на рис. 3. Экстраполируя значения констант равновесия к значению, соответствующему нулевому содержанию олигомеров, рассчитали константы равновесия $K_{\text{тв}}$, K_p и $K_{\text{крист}}$ в бензole для различ-

Рис. 2. Кинетические кривые накопления ТО в системе при 70°C

для концентраций линейных олигомеров в растворе R_i^0 :

1 – 22 (по данным работы [11]), 2 – 40, 3 – 60, 4 – 70,

5 – 79, 6 – 88,5°C

Рис. 3. Зависимости $K_{\text{тв}}^{(3)}$ обратимого присоединения ТО к растущей цепи в твердой фазе (а) и равновесного перехода $K_{\text{крист}}$ одного мономерного звена из раствора в кристалл (б) от мольной доли линейных олигомеров в растворе: 1 – 22 (по данным работы [11]), 2 – 40, 3 – 60, 4 – 70, 5 – 79, 6 – 88,5°C

Рис. 4. Зависимость $K_p^{(3)}$ (а), $K_{\text{тв}}^{(3)}$ (б) и $K_{\text{крист}}$ (в) от температуры

ных температур (табл. 3), а также значения предельных концентраций триоксана $[TO]_p$ и $[TO]_{tb}$ по отношению к растворенному и кристаллическому ПОМ.

На рис. 4 приведены кривые зависимости логарифма констант равновесия от температуры. Пренебрегая изменением теплоты реакции в интервале температур 20–90° С, определили изменение энталпии и энтропии для различных процессов (табл. 4).

Таблица 3

Константы равновесия, соответствующие нулевому содержанию олигомеров в системе, для различных температур

T, K	$K_{TO \rightleftharpoons TTO}$	$K_p^{(TO)}$	$K_p^{(TTO)}$	$K_{tb}^{(TO)}$	$K_{tb}^{(TTO)}$	$K_{\text{кррист}}$	$[TO]_p$	$[TO]_{tb}$
							предельные	предельные
295	—	1,197	—	26,7	—	3,03	0,885	0,037
343	—	0,841	—	13,33	—	2,52	1,23	0,075
333	0,018	0,607	2,00	6,40	47,6	2,18	1,65	0,156
343	0,013	0,554	2,12	5,40	41,7	2,09	1,81	0,185
352	0,003	0,527	3,45	4,15	45,4	1,92	1,89	0,240
362	0,003	0,502	3,17	3,12	32,2	1,79	1,89	0,320

Таблица 4

Термодинамические параметры образования ПОМ из ТО

Процесс	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль·град
Растворенный ТО \rightleftharpoons ПОМ растворенный (три звена CH_2O)	8,0±0,9	27,3±2,8
Растворенный ПОМ \rightleftharpoons ПОМ кристаллический (одно звено CH_2O)	6,8±0,2	13,8±0,7
Растворенный ТО \rightleftharpoons ПОМ кристаллический (три звена CH_2O)	28,3±0,6	68,9±1,9

Таким образом, использование моделей позволило на одной системе определить термодинамические параметры разных стадий образования ПОМ из мономеров и оценить влияние процесса кристаллизации на общее изменение термодинамических параметров в процессе полимеризации.

Определенные термодинамические параметры процесса образования растворенного ПОМ из растворенного ТО, характеризующие раскрытие цикла ТО в растворе, хорошо согласуются с данными калориметрических измерений полимеризации ТО [15].

Величина энталпии кристаллизации ПОМ близка к значению $-\Delta H = -7,4$ кДж/моль CH_2O , определенному по депрессии температуры плавления олигомеров [16]. Найденные величины ΔH и ΔS хорошо согласуются с данными других авторов [17, 18]. Полученные нами большие значения энталпии и энтропии образования кристаллического ПОМ из растворенного ТО, очевидно, связаны с тем, что при использовании моделей образуется твердый ПОМ, в котором отсутствует аморфная фаза [11]. В предшествующих работах [3, 6] определялись значения $-\Delta H = 22,6$ и 21,3 кДж/моль ТО и $-\Delta S = 49,0$ и 51,5 Дж/моль·град, характеризующие образование ПОМ со степенью кристалличности 70–90 %. Из сравнения температур плавления полимеров с различной степенью кристалличности [11, 19, 20] видно, что аморфная часть оказывает существенное влияние на термодинамические параметры образования твердого ПОМ. Величина

температуры плавления ПОМ для кристаллов с вытянутыми цепями (217°C), рассчитанная из полученных нами термодинамических параметров, хорошо согласуется с результатами работ [11, 19].

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
27 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Корюхина, Ал. Ал. Берлин, Г. М. Трофимова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 195, 1147, 1970.
2. Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A11, 2671, 1969.
3. Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон, Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A12, 443, 1970.
4. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 183, 1335, 1968.
5. К. А. Богданова, М. А. Маркевич, Ал. Ал. Берлин, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 211, 874, 1973.
6. К. А. Богданова, Г. В. Ракова, Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A14, 1976, 1972.
7. Г. П. Савушкина, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A17, 865, 1975.
8. К. А. Богданова, А. К. Бонецкая, Ал. Ал. Берлин, Г. В. Ракова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 197, 618, 1971.
9. W. K. Busfield, D. Merigold, Makromolek. Chem., 138, 65, 1970.
10. T. Miki, Higashimura, S. Okamura, J. Polymer Sci., 8, A-1, 157, 1970.
11. Т. Ф. Орешенкова, А. Г. Грузнов, Л. М. Романов, Высокомолек. соед., A17, 1927, 1975.
12. Т. Ф. Орешенкова, А. Х. Булай, А. Г. Грузнов, И. Я. Слоним, Л. М. Романов, Н. Г. Урман, Высокомолек. соед., A18, 1371, 1976.
13. A. V. Tobolsky, A. Eisenberg, J. Amer. Chem. Soc., 82, 289, 1960.
14. А. Вайсбергер, Э. Проскаузэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 285.
15. К. А. Богданова, Ал. Ал. Берлин, В. З. Компаниец, Г. В. Ракова, Е. А. Мирошниченко, Ю. А. Лебедев, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A17, 658, 1975.
16. Т. Ф. Орешенкова, А. Г. Грузнов, Л. М. Романов, Производство и переработка пластических масс и синтетических смол, 1974, № 10, 32.
17. M. Inoue, J. Polymer Sci., A1, 2697, 1963.
18. H. W. Starkweather, R. H. Boyd, J. Phys. Chem., 64, 410, 1960.
19. Industria, 3, 99, 1974 (сообщение фирмы).
20. W. H. Linton, H. H. Goodman, J. Appl. Polymer Sci., 1, 170, 1959.