

сит от длины сравниваемых пятен и расстояния между ними. Поскольку все фракции, тонкослойные хроматограммы которых приведены на рис. 3, имеют узкие ММР ($M_w/M_n \leq 1,10$), размывание пятен в направлении движения растворителя, как можно предположить, определяется расположением привитых полиэфирных звеньев по цепи, создающих определенные затруднения при подходе к адсорбционной поверхности звеньев
 $\searrow \text{Si}-\text{O}-$.

Полное отделение полиэфиров от сополимеров за счет их разной адсорбируемости использовали в круговой тонкослойной хроматографии для получения чистых сополимеров с целью дальнейшего их анализа методом ГПХ. С помощью тонкослойной хроматографии удается выделить низкомолекулярные фракции сополимеров, которые при ГПХ исходных образцов «закрыты» полиэфиром, элюирующимся этими же объемами (рис. 5, а, счеты 31–34). Истинное ММР сополимеров в отсутствие свободного полиэфира бимодально (рис. 5, б). Пик в низкомолекулярной области (счеты 29–30), по-видимому, является фракцией, образовавшейся в результате реакции между полиэфиром и низкомолекулярной циклической фракцией полидиметилсилоксана.

Авторы благодарят Б. Г. Беленького за ценные советы и обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький Б. Г., Ганкина Э. С. Тонкослойная хроматография полимеров. Л.: ИВС АН СССР, 1970.
2. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978, с. 278.
3. Беленький Б. Г., Вахтина И. А., Тараканов О. Г. Определение функциональности полиолов методом микротонкослойной хроматографии.– Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 2116.
4. Вахтина И. А., Петракова Е. А., Кнопп Х., Гладковский Г. А. Применение тонкослойной хроматографии для анализа молекулярной неоднородности сополимеров оксида пропилена с окисью этилена.– Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2388.
5. Вахтина И. А., Андреев А. П., Гурылев А. В., Тараканов О. Г. Исследование состава и молекулярно-массовых характеристик привитых сополимеров полидиметилсилоксана и простых полиэфиров.– Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 6, с. 416.
6. Wachtina I. A., Andreev A. P., Tarakanov O. G. Gelchromatographische Untersuchung der Zusammensetzung von Polydimethylsiloxan mit Polyätheralkoholen.– Plast. und Kautschuk, 1979, № 11, p. 626.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
29.V.1980

УДК 541.64:547.476

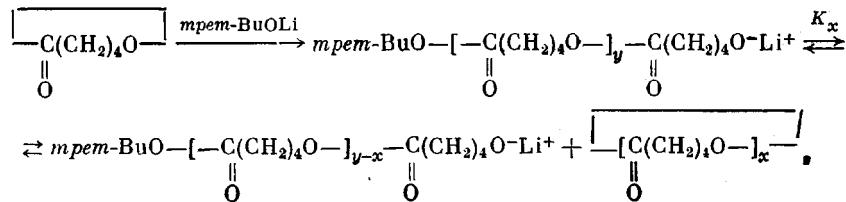
О РАВНОВЕСИИ МЕЖДУ ЦИКЛИЧЕСКИМИ И ЛИНЕЙНЫМИ ГОМОЛОГАМИ δ -ВАЛЕРОЛАКТОНА

Халатур П. Г., Плетнева С. Г., Напулов Ю. Г.

В последнее время для получения гетероциклов большого размера используют хроматографическое разделение продуктов, образующихся в результате полимеризационных процессов [1]. При этом важно знать равновесное распределение циклов по размерам и константы равновесия реакций.

В настоящем сообщении приведены данные расчета равновесного содержания макроциклических гомологов δ -валеролактона, образующихся в

ходе анионной полимеризации в растворе



где x и y — степени полимеризации. Эта реакция исследована в работе [2], где было показано, что равновесие устанавливается за ~ 48 ч, причем содержание каждого из циклических олигомеров с $x > 2$ не зависит от температуры. Это означает, что соответствующие циклические молекулы лишены напряженности, а константы равновесия K_x при $x > 2$ определяются главным образом изменением энтропии ΔS_x в результате реакции циклообразования

$$K_x = e^{\Delta S_x / R} \quad (1)$$

При $y \gg x$ (что отвечает условиям работы [2]¹) величины K_x (выраженные в моль/м³) совпадают с равновесными концентрациями.

Как известно [3], циклические макромолекулы могут получаться при взаимодействии концевых групп одной и той же цепочки, либо при атаке активного центра на собственную цепь, что приводит к образованию цикла и линейной молекулы меньшей длины. В обоих случаях изменение энтропии ΔS_x при циклизации пропорционально вероятности P_x сближения соответствующих участков цепи, состоящих из x повторяющихся единиц М, т. е. зависит от взаимного положения в пространстве концов x -звенного участка цепи $-\text{M}_x-$.

Согласно Джекобсону и Штокмайеру [4],

$$\Delta S_x = R \ln (P_x / x N_A), \quad (2)$$

где N_A — число Авогадро, R — газовая постоянная. Функция P_x определяется длиной и конформационной подвижностью цепи. Ранее [5, 6] нами было показано, что при $x \sim 1-10$ функция P_x может быть записана как

$$P_x = (3/2\pi \langle r_x^2 \rangle)^{1/2} [1 + q/t - (1/2 + q)/2t^2], \quad (3)$$

Константы равновесия реакции образования циклических гомологов δ-валеролактон при 273К

Число звеньев, x	$K_x \cdot 10^6$ моль/м ³		Число звеньев, x	$K_x \cdot 10^6$, моль/м ³	
	найдено	вычислено		найдено	вычислено
2	4,47	0,60	7	0,42	—
3	2,60	2,77	8	0,30	—
4	1,46	0,80	9	0,23	—
5	0,90	0,66	10	0,18	—
6	0,59	0,42	11	0,14	—
			12	0,12	—

где $q = -1,34$, а $t = L_x [(\langle r_x^2 \rangle / nx\bar{l})_{x \rightarrow \infty} + \bar{l}]^{-1}$. Здесь $\langle r_x^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния между концами $-\text{M}_x-$ (усредненный по всем конформациям $-\text{M}_x-$), L_x — длина полностью вытянутой (но с сохранением валентных

¹ По данным работы [2] (см. также цитированные там работы), $\bar{y} \geq 100$.

углов) цепи $-M_x-$, \bar{l} — среднеквадратичная длина скелетной связи, n — число скелетных связей в повторяющейся единице M . Выражения (1)–(3) используются ниже для расчета констант равновесия K_x .

Величины $\langle r_x^2 \rangle$ вычисляли для каждого x как векторную сумму скелетных связей с учетом заторможенности и взаимозависимости внутренних вращений. Схема расчета $\langle r_x^2 \rangle$ изложена в работах [7, 8]. Необходимые геометрические параметры и энергетические характеристики поворотных изомеров были взяты из работ [9–11].

В таблице приведены значения K_x для различных x , полученные при 273 К. Там же представлены экспериментальные данные работы [2] при 273 К.

Из таблицы следует, что с ростом размера цикла его равновесное содержание быстро убывает. Это объясняется тем, что в результате циклизации наибольший выигрыш энтропии обеспечивается при образовании циклов минимального размера. При $x \geq 10$ величины K_x зависят от размера цикла приблизительно как $\sim x^{-5/2}$.

Расхождение между рассчитанной и опытной величинами K_x связано с напряженностью циклического димера δ -валеролактона [2]. Согласие между вычисленными и экспериментальными значениями K_x для более крупных циклов является удовлетворительным. Это свидетельствует о корректности предложенного в работах [5, 6] соотношения (3).

Небольшое систематическое завышение найденных K_x по сравнению с экспериментом при $x > 3$ быстро уменьшается с ростом x . Причины этого завышения обсуждены в работе [11] на примере макроциклических гомологов ε -каапролактона.

В заключение авторы благодарят Коихи Ито (Нагойский университет, Япония) за предоставление экспериментальных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Semlyen J. A. Ring-chain equilibria and the conformations of polymer chains.— Adv. Polymer Sci., 1976, v. 21, № 1, p. 41.
2. Ito K., Tomida M., Yamashita Y. Ring-chain equilibrium in the anionic polymerization of δ -valerolactone.— Polymer Bull., 1979, v. 1, № 9, p. 569.
3. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколовая Н. С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975, с. 34.
4. Jacobson H., Stockmayer W. H. Intramolecular reaction in polycondensations. The theory of linear systems.— J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 12, p. 1600.
5. Плетнева С. Г., Халатур П. Г. Конформационная статистика макроциклов.— В кн.: Свойства веществ и строение молекул. Калинин: Изд-во КГУ, 1980, с. 89.
6. Халатур П. Г., Плетнева С. Г., Папулов Ю. Г. О равновесии между циклическими и линейными молекулами простых полиэфиров.— Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 144.
7. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 115.
8. Папулов Ю. Г., Халатур П. Г. Конформационные расчеты. Калинин: Изд-во КГУ, 1980, с. 54.
9. Халатур П. Г. Конформации и энтропия плавления сложных алифатических полиэфиров.— Ж. физ. химии, 1978, т. 52, № 3, с. 805.
10. Халатур П. Г. Конформации циклических сложных алифатических полиэфиров.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 4, с. 305. Гибкость цепей сложных алифатических полиэфиров.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2190.
11. Халатур П. Г. Конформационная статистика макроциклов поликаапролактона.— Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 605.

Калининский государственный университет

Поступила в редакцию
30.VI.1980