

УДК 541(64+24):547

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ЛИНЕЙНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА В СИСТЕМЕ
ФОРМАЛЬДЕГИД — ВОДА — ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ**

Слоним И. Я., Грузнов А. Г., Орешенкова Т. Ф.,
Ключников В. Н., Романов Л. М., Павликова Р. З.

Методом ЯМР ^{13}C исследовали ММР линейных олигомеров формальдегида в смешанных растворителях, содержащих кроме воды органический компонент — ДМСО, сульфолан или диметилсульфон (до 60 вес.%). Определены значения констант равновесия K_j образования j -меров ($j=2, 3, 4$). Добавление химически инертного по отношению к формальдегиду органического компонента к водному раствору формальдегида практически не влияет на равновесие между оксиметиленглиоколями.

Как известно [1], формальдегид, взаимодействуя с водой, образует олигомеры полioxиметиленглиоколя общей формулы $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$. Ранее в работе [2] было изучено ММР олигомеров формальдегида в водных растворах. В технике используют наряду с водными растворами растворы формальдегида в смешанных растворителях, содержащих воду и органический компонент. Например, для растворения целлюлозы применяют растворы формальдегида в смеси воды с ДМСО [3]. Физические и химические свойства таких растворов зависят от олигомерного состава. Представляло интерес изучить влияние органического компонента на ММР линейных олигомеров формальдегида в смешанных растворителях.

Для определения ММР, как и в работе [2], использовали метод ЯМР ^{13}C . В качестве органического компонента к растворам формальдегида добавляли высокополярные, растворимые в формалине вещества: ДМСО, сульфолан (СЛН), диметилсульфон (ДМС).

Растворы готовили из безметанольного (содержание метанола <0,1%) концентрированного (~60%) формалина, к которому добавляли воду и органический растворитель. В растворах сульфитным методом [4] определяли концентрацию формальдегида. Растворы в запаянных ампулах выдерживали при 100° в течение 2 ч до достижения равновесных концентраций олигомеров и снимали их спектры (ЯМР-спектрометр WH-90 «Брукер» частота 22,63 МГц). Для подтверждения равновесного состояния сняты спектры растворов одинакового состава, равновесие в которых достигалось с двух сторон: один раствор готовили насыщением смеси воды с органическим растворителем газообразным формальдегидом, другой — растворением параборна в смешанном растворителе. В обоих растворах после их выдержки в течение 2 ч при 100° получили одинаковые концентрации линейных олигомеров.

Спектр ЯМР ^{13}C приведен на рис. 1. Отнесение линий CH_2O -групп проводили в соответствии с данными величин хим. сдвигов линий в спектре ЯМР ^{13}C концентрированных водных растворов формальдегида (табл. 1) [5]. Отсутствие заметного влияния органического компонента на хим. сдвиг CH_2O -групп подтверждено специальными опытами.

При расчете по спектрам введены поправки на неполную релаксацию спинов между импульсами и на влияние ядерного эффекта Оверхаузера. Величины поправок, как в работе [6], определяли сравнением площадей линий спектров одного и того же раствора, снятых в стандартных условиях (интервал между импульсами 1,64 с), и в условиях, обеспечивающих пропорциональность между площадью сигналов и числом резонирующих спинов (интервал между импульсами 30 с, стробируемая развязка спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ для подавления эффекта Оверхаузера). Величины поправок приведены в табл. 1.

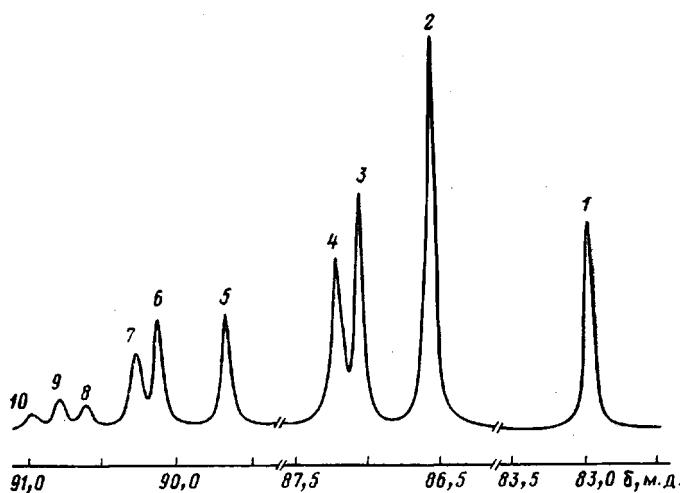


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C (область сигналов CH_2O -групп) раствора формальдегида в смешанном растворителе. $w_{\phi}=0,176$, $w_{\text{в}}=0,206$, $w_{\text{спк}}=0,618$

Площади линий CH_2O -групп с введенными поправками нормировали так, чтобы

$$\sum_{i=1}^{10} S_i = 1,$$

где S_i — площадь линии i , умноженная на поправку. Доли CH_2O -групп в олигомерах с различной длиной цепи X_j рассчитывали по формулам $X_1=S_1$; $X_2=S_2$; $X_3=\frac{3}{2}S_3=$
 $=3S_5$; $X_4=2S_6$; $X_5=5S_8$; $\sum_{j>5} X_j=S_4+S_7-S_6-5S_8$. Мольные концентрации олигомеров R_j и воды $c_{\text{в}}$ рассчитывали по формулам

$$R_j=c_{\phi} \cdot \frac{X_j}{j}, \quad c_{\text{в}}=c_{\text{в}}^0 - \sum_{j=1}^{j>5} R_j$$

с учетом зависимости плотности растворов от их состава, c_{ϕ} — аналитическая мольная концентрация формальдегида, $c_{\text{в}}$ — концентрация свободной, не связанной формальдегидом воды, $c_{\text{в}}^0$ — общая концентрация воды в растворе

$$c_{\text{в}}^0 = \frac{1000 w_{\text{в}} \rho}{18},$$

где $w_{\text{в}}$ — весовая доля воды в растворе, ρ — плотность раствора. Результаты определения олигомерного состава растворов формальдегида в воде и в смешанных растворителях приведены в табл. 2.

Таблица 1
Отнесение линий в спектре ЯМР ^{13}C раствора формальдегида
(выделен атом углерода, дающий сигнал)

Линия в спектре	Хим. сдвиг, м.д.	Отнесение	Поправка
1	82,96	HOCH_2OH	1,00
2	86,54	$\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$	0,90
3	87,06	$\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$	0,81
4	87,32	$\text{HOCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{j-2}\text{CH}_2\text{OH}$ ($j \geq 4$)	0,76
5	89,73	$\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$	0,70
6	90,27	$\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$	0,69
7	90,45	$\text{HOCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{j-2}\text{CH}_2\text{OH}$ ($j \geq 5$)	0,76
8	90,60	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$	0,76
9	90,79	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{j-6}\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$ ($j \geq 6$)	0,76
10	90,98	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_{j-6}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$ ($j \geq 7$)	0,76

Таблица 2

Олигомерный состав растворов формальдегида в воде и в смешанных растворителях

Опыт, №	$\frac{w_{\Phi}}{w_{\Phi} + w_B}$	Органический компонент (концентрация, вес. %)	Равновесные концентрации линейных олигомеров формальдегида (моль/л)						Доля формальдегида в метиленгликоле
			$j=1$	$j=2$	$j=3$	$j=4$	$j=5$	$j>5$	
в исходном растворе									
1	0,13	—	2,38	0,73	0,15	0,04	0,01	—	0,53
2	0,27	—	3,14	1,68	0,66	0,14	0,08	0,04	0,32
3 *	0,27	—	3,41	1,62	0,55	0,16	0,15	—	0,35
4	0,30	—	3,07	1,55	0,53	0,18	0,12	—	0,28
5 **	0,30	—	3,28	1,56	0,47	0,17	0,08	—	0,31
6	0,63	—	2,85	2,23	1,15	0,75	0,49	0,69	0,12
7	0,27	ДМС (34,0)	2,46	1,17	0,39	0,11	0,11	—	0,35
8	0,28	ДМСО (49,0)	1,59	0,85	0,27	0,07	0,07	—	0,34
9 **	0,27	СЛН (53,7)	1,62	0,84	0,33	0,07	0,02	0,03	0,33
10 *	0,27	СЛН (53,5)	1,60	0,79	0,28	0,07	0,08	—	0,34
11	0,30	ДМСО (50,0)	1,64	0,85	0,28	0,10	0,03	0,03	0,33
12	0,46	ДМСО (61,8)	0,96	0,91	0,42	0,19	0,10	0,03	0,16
13	0,50	СЛН (58,0)	1,32	1,00	0,52	0,24	0,19	0,10	0,16
14 *	0,49	СЛН (58,0)	1,46	1,06	0,50	0,20	0,16	0,08	0,18
15	0,64	СЛН (25,2)	2,00	1,65	1,03	0,39	0,33	0,46	0,10
16 **	0,65	СЛН (27,0)	1,86	1,56	0,92	0,61	0,37	0,33	0,10
17	0,75	СЛН (60,0)	0,91	0,99	0,55	0,29	0,20	0,42	0,07

* Опыты проведены в присутствии 0,8 вес.% серной кислоты.

** Спектры снимали при 77°, в остальных опытах при 35°.

Таблица 3

Константы равновесия линейных олигомеров формальдегида

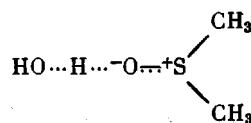
Растворитель	K_2	K_3	K_4	Литература
Вода	$5,7 \pm 0,8$	$3,9 \pm 0,6$	$3,5 \pm 1,0$	Данные настоящей работы
	$6,1 \pm 0,6$	$4,0 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,4$	[7]
	$5,7 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$	[2]
Смешанный	$5,7 \pm 1,1$	$3,8 \pm 0,7$	$3,1 \pm 0,7$	Данные настоящей работы

ММР линейных олигомеров формальдегида определяется величиной константы равновесия

$$K_j = \frac{R_j c_B}{R_1 R_{j-1}}$$

Как показано в работах [2, 7], значения констант K_2 , K_3 и K_4 различаются между собой. Все константы для $j > 4$ можно принять равными между собой и равными K_4 . Рассчитанные по данным табл. 2 константы равновесия олигомеризации формальдегида в водных и смешанных растворителях, а также литературные данные приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что константы равновесия в воде и смешанных растворителях в пределах ошибки измерения совпадают между собой. Полученные результаты свидетельствуют о том, что добавление органического компонента к водному раствору формальдегида, не меняющее отношения формальдегида:вода, практически не влияет на равновесие между оксиметиленгликолями, т. е. ДМСО, СЛН и ДМС ведут себя как инертные разбавители. Между тем известно, что высокополярные вещества типа ДМСО сильно взаимодействуют с водой с образованием водородных связей



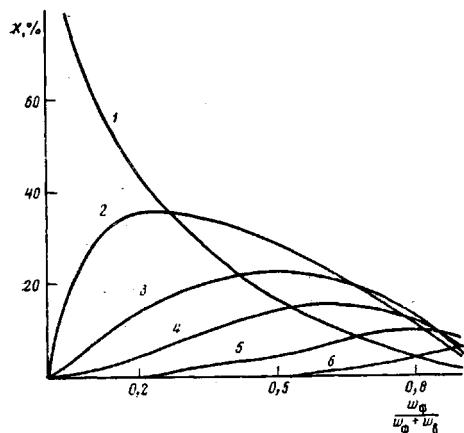


Рис. 2

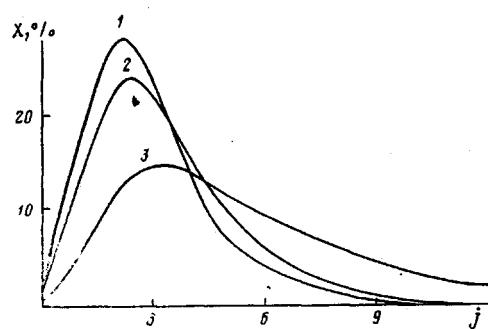


Рис. 4

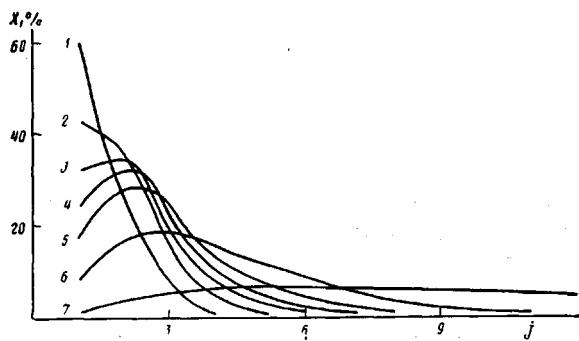


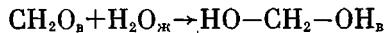
Рис. 3

Рис. 2. Расчетные зависимости доли формальдегида X в j -мере от отношения $w_{\Phi}/(w_{\Phi}+w_{\text{в}})$ при $j=1$ (метиленгликоль) (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 6 (5) и 10 (6)

Рис. 3. Расчетное ММР линейных олигомеров формальдегида для растворов с различным соотношением $w_{\Phi}/(w_{\Phi}+w_{\text{в}})$, равным 0,1 (1), 0,2 (2); 0,3 (3), 0,4 (4), 0,5 (5), 0,7 (6) и 0,9 (7)

Рис. 4. Расчетное ММР линейных олигомеров формальдегида в растворах, содержащих 50 вес.% формальдегида и различные количества органического компонента: 0 (1), 15 (2) и 35 вес.% (3)

Эта реакция является конкурентной по отношению к реакции гидратации формальдегида



Однако энергия образования водородной связи (18,0 кДж/связь [8]) существенно ниже теплоты гидратации формальдегида (39,0 кДж/моль [9]). Этим можно объяснить практически незначимое влияние ДМСО и других аprotонных полярных растворителей на равновесие между олигомерами формальдегида.

Была составлена программа для ЭВМ, позволившая при использовании найденных констант равновесия рассчитать концентрации линейных олигомеров формальдегида в растворах различных составов. На рис. 2 представлены зависимости доли формальдегида в j -мере от отношения $w_{\Phi}/(w_{\Phi}+w_{\text{в}})$ в растворе, где w_{Φ} — весовая доля формальдегида в смеси. На рис. 3 показаны кривые ММР в виде зависимости доли формальдегида в j -мере от степени полимеризации олигомера j . С ростом соотношения $w_{\Phi}/(w_{\Phi}+w_{\text{в}})$ равновесие сдвигается в сторону образования высокомолекулярных олигомеров. При соотношении $w_{\Phi}/(w_{\Phi}+w_{\text{в}})=0,1$ основная часть формальдегида находится в виде метиленгликоля, а при $w_{\Phi}/(w_{\Phi}+w_{\text{в}})=0,7$ только 10% формальдегида образуют метиленгликоль. При замене части

воды в формалине органическим компонентом равновесие смещается в сторону высокомолекулярных олигомеров, как показано на рис. 4.

Увеличение температуры и кислотности растворов практически не влияет на ММР линейных олигомеров формальдегида (табл. 2, опыты 2 и 3, 4 и 5, 9 и 10, 13 и 14, 15 и 16).

ЛИТЕРАТУРА

1. Штайднер Г. Высокомолекулярные органические соединения. Л.: ОНТИ, 1935, с. 246.
2. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Аксельрод Б. Я., Урман Я. Г. Высокомолек. соед. Б., 1975, т. 17, № 12, с. 919.
3. Johnson D. C., Nicholson M. D., Haigh F. C. Appl. Polymer Symp., 1976, № 28, p. 931.
4. Уокер Дж. Ф. Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957, с. 423.
5. Алексеева С. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НПО «Пластмассы», 1983. 223 с.
6. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод Б. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1477.
7. Le Botlan D. J., Mechini B. G., Martin G. J. Analyt. Chem., 1983, v. 55, p. 587.
8. Каракин А. В., Криденцова А. Г. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973, с. 38.
9. Bryant W. M. D., Thompson J. B. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, p. 2571.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
3.VII.1985

MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF FORMALDEHYDE LINEAR OLIGOMERS IN THE FORMALDEHYDE — WATER — ORGANIC SOLVENT SYSTEM

Slonim I. Ya., Gruznov A. G., Oreshnikova T. F., Klyuchnikov V. N., Romanov L. M., Pavlikov R. Z.

Summary

MMD of formaldehyde linear oligomers in mixed solvents containing besides water the organic component — DMSO, sulfolane or dimethylsulfone (up to 60 weight %) has been studied by ^{13}C NMR method. The values of equilibrium constants K_j of j -mers formation have been found. The addition of the inert organic component to the aqueous solution of formaldehyde practically does not affect the equilibrium between oxymethylene glycols.