

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

№ 9

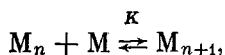
1968

УДК 66.095.26 : 678.55

ТЕРМОДИНАМИКА РАВНОВЕСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ДИОКСОЛНА В РАСТВОРЕ

Л. И. Кузуб, М. А. Маркевич, А. Л. Ал. Берлин,  
Н. С. Ениколопян

Известно, что полимеризационно-деполимеризационное равновесие устанавливается благодаря обратимости реакции роста цепи [1, 2]



где  $K$  — константа равновесия.

При больших коэффициентах полимеризации связь между константой равновесия и равновесной концентрацией мономера выражается уравнением

$$K = \frac{1}{M_p},$$

т. е. равновесная концентрация мономера не зависит от природы и концентрации катализатора, содержания полимера в системе и растворителя. Это строго выполняется, если полимер не растворим в реакционной среде и активность мономера равна его концентрации. Если полимер растворим в реакционной среде, то при рассмотрении полимеризационно-деполимеризационного равновесия необходимо учитывать особенности растворов полимеров, так как уже при концентрации полимера  $\sim 1\%$  наблюдается отклонение раствора от идеального.

В работах [3, 4] показано, что теория растворов полимеров Флори — Хаггинса [5] пригодна для описания полимеризационно-деполимеризационного равновесия в растворе. Полагая, что теплота смешения мономера и растворителя равна нулю, а теплоты смешения мономера и растворителя с полимером равны между собой, для равновесия мономер — полимер в растворе имеем:

$$-\frac{\Delta r_0}{RT} = \frac{1}{x} \ln \varphi_p - \ln \varphi_m + \left( \frac{1}{x} - 1 \right) + \kappa (1 - 2\varphi_p), \quad (1)$$

где  $\Delta r_0$  — изменение химического потенциала при переходе жидкого мономер  $\rightarrow$  твердый полимер;  $x$  — отношение мольных объемов полимера и растворителя;  $\kappa$  — эффективный параметр Флори — Хаггинса, учитывающий взаимодействие макромолекул со средой  $\varphi_m$  и  $\varphi_p$  — равновесные объемные доли мономера и полимера.

При больших коэффициентах полимеризации ( $x \geq 100$ )

$$\ln \varphi_m = \frac{\Delta r_0}{RT} - 1 + \kappa - 2\kappa\varphi_p. \quad (2)$$

В общем случае, когда теплоты растворения пар мономер — полимер, полимер — растворитель не равны между собой, а теплота смешения мономер — растворитель не равна нулю, уравнение (1) принимает вид:

$$-\frac{\Delta r_0}{RT} = (\kappa_{sp} - \kappa_{sm})\varphi_s - 1 - \ln \varphi_m + \chi_{mp}(\varphi_m - \varphi_p). \quad (1')$$

Таким образом, равновесная концентрация мономера зависит от содержания полимера в системе растворителя, но не зависит от молекулярного веса при больших коэффициентах полимеризации, если не учитывать зависимость  $\chi$  от молекулярного веса.

Действительно, уменьшение равновесной концентрации мономера при увеличении содержания полимера (или начальной концентрации мономера) наблюдалось для *α*-метилстирола [6].

Полимеризация кислородсодержащих гетероциклов — диоксолана и тетрагидрофурана — является примером равновесной полимеризации с образованием полимера, растворимого в реакционной среде.

В работе [7] была изучена полимеризация диоксолана в хлористом метилене при малых начальных концентрациях мономера (до 2 моль/л). При этом наблюдалось слабое падение равновесной концентрации диоксолана с увеличением начальной концентрации.

В настоящей работе исследовалось равновесие при полимеризации диоксолана в растворе в хлористом метилене, бензоле, 1,4-диоксане в интервале начальных концентраций мономера 2—12 моль/л при температурах 20—60°. В качестве катализаторов использовали пятихлористую сурьму ( $SbCl_5$ ) и эфират фтористого бора ( $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ ) в концентрациях  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Диоксолан синтезировали по методике [8], сушили  $KOH$  и металлическим натрием, после чего переконденсировали в вакууме и хранили над натрий-калиевым сплавом. Содержание воды по Фишеру 0,005%.

Хлористый метилен очищали концентрированной серной кислотой, промывали 10%-ным раствором  $KOH$  и затем водой до нейтральной реакции. Сушили твердым  $KOH$ , затем перегоняли и хранили над гидридом кальция.

Бензол очищали концентрированной серной кислотой, промывали 10%-ным раствором  $KOH$  и затем водой до нейтральной реакции; сушили последовательно  $CaCl_2$ ,  $KOH$  и металлическим натрием, после чего перегоняли и хранили над натрием.

1,4-Диоксан кипятили с твердым  $KOH$ , затем диоксан отгоняли, кипятили с соляной кислотой в токе аргона, после чего диоксан снова отгоняли, кипятили с металлическим натрием, перегоняли и хранили над натрием.

Катализаторы ( $SbCl_5$  и  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ ) сушили над  $P_2O_5$ , перегоняли в вакууме и хранили в атмосфере аргона.

**Методика эксперимента.** Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах диаметром 5 мм. Заполнение ампул катализатором и растворителем проводили в атмосфере аргона. Затем раствор дегазировали в вакууме, намораживали нужное количество мономера и отпаивали ампулы.

Метод ЯМР был использован для определения глубины полимеризации. Равновесные концентрации определены по площадям пиков, относящихся к полимеру как среднее из нескольких измерений. Измерения равновесных концентраций при различных температурах проводили в одной и той же ампуле.

Постоянство глубины превращения во времени, а также независимость глубины превращения от температурной предыстории ампулы указывало на достижение равновесия.

Спектры ЯМР были получены на спектрометре JNM3H-60; точность терmostатирования  $\pm 1^\circ$ .

Для проверки точности метода ЯМР была проведена полимеризация ампульным методом. Выход полидиоксолана определяли гравиметрически. Выход полимера и значения равновесных концентраций мономера, полученные обоими методами, совпадают. Вязкость полидиоксолана измеряли в 1%-ном растворе в воде при 30°.

### Результаты и их обсуждение

Типичный спектр ЯМР системы диоксолан — полидиоксолан в хлористом метилене представлен на рис. 1. Пик при 4,7τ относится к  $CH_2Cl_2$ . В более высоком поле в области 5,1—5,3τ поглощают протоны группы

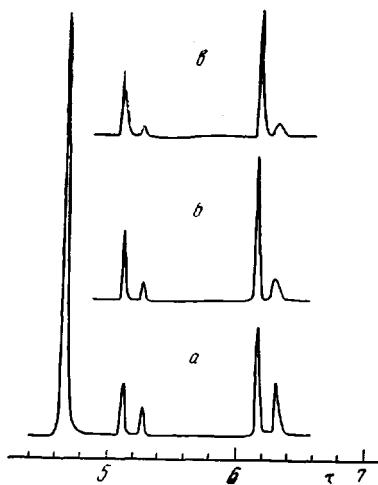


Рис. 1. Спектр ЯМР системы диоксолан — полидиоксолан в хлористом метилене:

*a* — 20; *b* — 40; *c* — 60°

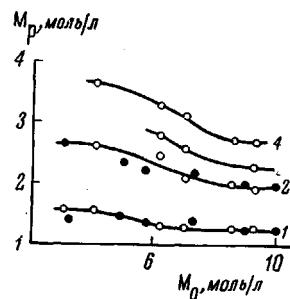


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации диоксолана ( $M_p$ ) от начальной концентрации ( $M_0$ ). Растворитель —  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (аналогичные кривые получены в бензоле и 1,4-диоксане); ● — катализатор  $\text{SbCl}_5$ ; ○ — катализатор  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ :

*1* — 20; *2* — 40; *3* — 50; *4* — 60°

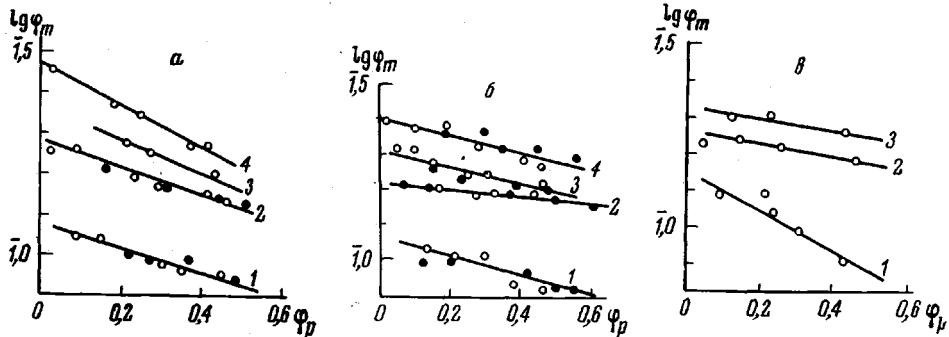


Рис. 3. Зависимость равновесной объемной доли диоксолана от содержания полимера в системе:

*a* — растворитель — хлористый метилен: *1* — 20; *2* — 40; *3* — 50; *4* — 60°; *b* — растворитель — бензол: *1* — 20; *2* — 40; *3* — 50; *4* — 60°; ● — катализатор  $\text{SbCl}_5$ ; ○ — катализатор  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; *g* — растворитель — 1,4-диоксан: *1* — 20; *2* — 40; *3* — 50°; катализатор  $\text{SbCl}_5$

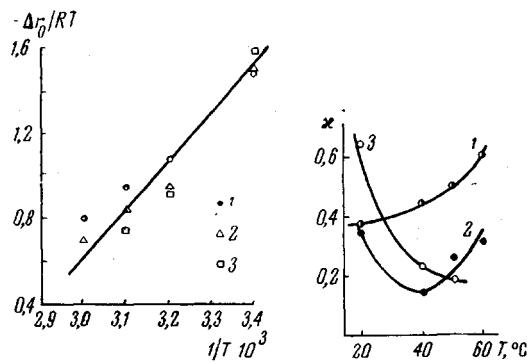


Рис. 4. Зависимость химического потенциала реакционной системы от температуры:

*1* — хлористый метилен; *2* — бензол; *3* — 1,4-диоксан

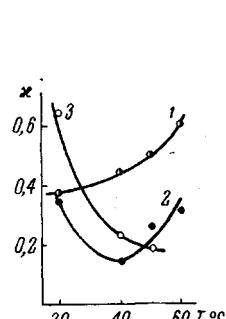


Рис. 5. Зависимость параметра  $\chi$  от температуры:

*1* — хлористый метилен; *2* — бензол; *3* — 1,4-диоксан

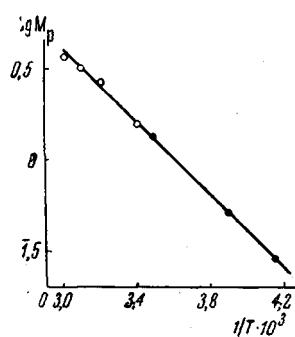


Рис. 6. Равновесная концентрация диоксолана при разных температурах: ○ — начальная концентрация диоксолана 4 моль/л; ● — данные из работы [7]

—OCH<sub>2</sub>O—. При 6,1—6,3τ наблюдается резонанс протонов группы —OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O—. Мономер поглощает в более низком поле, чем полимер. Отсутствие тонкой структуры в спектрах полимера указывает на регулярное чередование звеньев —OCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. Пики поглощения мономера и полимера хорошо разделены, что позволяет определить концентрацию диоксолана и полидиоксолана по площадям пиков. Как видно из рис. 1, с повышением температуры растет равновесная концентрация диоксолана. При измерениях равновесной концентрации диоксолана в диоксане как растворителе пик поглощения, соответствующий диоксану, перекрывает область поглощения OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-группы: поэтому в диоксане определение концентраций полимера и мономера проводили по анализу пика OCH<sub>2</sub>O-группы.

При полимеризации диоксолана в широком интервале начальных концентраций во всех растворителях наблюдалось падение равновесной концентрации мономера с увеличением содержания полимера в системе (рис. 2). Равновесные концентрации мономера одинаковы для катализаторов SbCl<sub>5</sub> и BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> во всех случаях. Изображая эту зависимость в координатах  $\lg \varphi_m = f(\varphi_p)$ , получаем ряд прямых (рис. 3), которые можно описать уравнением:

$$2,3 \cdot \lg \varphi_m - B = A\varphi_p. \quad (3)$$

Очевидно, это уравнение аналогично уравнению (2). Поэтому из наклона экспериментальных прямых можно вычислить параметр Флори — Хаггинса ( $\chi$ ), а экстраполируя прямые к  $\varphi_p = 0$ , найти  $B = \frac{\Delta r_0}{RT} - 1 + \chi$  и затем определить  $-\frac{\Delta r_0}{RT}$  для разных температур (рис. 4).

Величина  $\Delta r_0$  представляет изменение химического потенциала при переходе жидкого мономера → твердый полимер и, следовательно, не зависит от растворителя.

Влияние растворителя на равновесную концентрацию диоксолана можно оценить по величине  $\chi$ . Изменение параметра  $\chi$  в зависимости от температуры для растворителей: хлористого метилена, бензола и 1,4-диоксана — представлено на рис. 5.

Из зависимости  $-\Delta r_0/RT = f(1/T)$  определены изменения энталпии и энтропии при переходе жидкого диоксолана → твердый аморфный полидиоксолан:  $\Delta H^0 = -5,5$  ккал/моль;  $\Delta S^0 = -15,0$  ккал/моль·град.

Отметим, что зависимость равновесной концентрации мономера от температуры в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при начальных концентрациях мономера до 4 моль/л совпадает с данными Плеша, полученными при полимеризации диоксолана в том же растворителе на катализаторе HClO<sub>4</sub> (рис. 6).

Таким образом, зависимость равновесной концентрации мономера от количества полимера в системе (или от начальной концентрации мономера) и от растворителя может быть объяснена с позиций теории растворов полимеров Флори — Хаггинса.

## Выходы

Исследовано полимеризационно-деполимеризационное равновесие при полимеризации диоксолана в широком интервале начальных концентраций мономера при температурах 20—60° в хлористом метилене, бензоле и 1,4-диоксане. Показано, что закономерности равновесной полимеризации диоксолана объясняются с точки зрения теории растворов полимеров Флори — Хаггинса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Nature, **162**, 705, 1948.
  2. A. V. Lobolsky, J. Polymer Sci., **25**, 220, 1967.
  3. S. Bywater, Trans. Faraday Soc., **51**, 1267, 1955.
  4. S. Bywater, Makromolek. Chem., **52**, 120, 1962.
  5. P. J. Flory, Principles of Polymer chemistry, Ithaca, N. Y. Cornell univ. press, 1953.
  6. A. V. Tobolsky, A. Rembaum, A. Eisenberg, J. Polymer Sci., **45**, 347, 1960.
  7. P. H. Plesh, P. H. Westerman, Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
  8. M. Кучера, Ю. Пихлер, Высокомолек. соед., **7**, 3, 1965.
- 

## THERMODYNAMICS OF EQUILIBRIUM DIOXOLANE POLYMERIZATION IN SOLUTION

*L. I. Kuzub, M. A. Markevich, Al. Al. Berlin,  
N. S. Entkolopyan*

### Summary

Polymerization-depolymerization equilibrium in system dioxolane — polydioxolane has been studied. Equilibrium monomer concentration depends on amount of the polymer in solution and on solvent nature. The found dependences are explained in terms of Flory — Higgins' theory of polymer solutions. Equilibrium concentration of dioxolane and polydioxolane have been measured by NMR method.

---