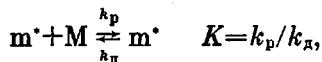


О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАВНОВЕСНУЮ КОНЦЕНТРАЦИЮ МОНОМЕРОВ

Дургарян А. А., Аракелян Р. А.

При установлении равновесия в растворе скорость полимеризации равна скорости деполимеризации



поэтому [1]

$$\Delta H_{p-p}^\circ - T_p \Delta S_{p-p}^\circ = -RT \ln[M]_p$$

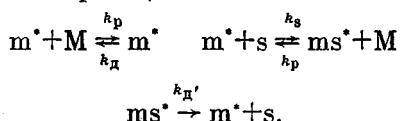
Известно, что равновесная концентрация мономера $[M]_p$ зависит от температуры, растворителя, исходной концентрации мономера и от концентрации образующегося полимера [1-4]. Влияние растворителя на равновесную концентрацию объясняется его взаимодействием с мономером и полимером, вследствие чего изменяется свободная энергия полимеризации и, следовательно, равновесная концентрация мономера.

При термодинамическом анализе полимерных систем используют следующее уравнение, справедливое при больших ММ:

$$\Delta G_{k-t}/RT = 1 + \ln \varphi_1 + \chi_{12}(\varphi_2 - \varphi_1) - \left(\chi_{13} - \chi_{32} \frac{v_1}{v_3} \right) \varphi_3,$$

где χ_{12} , χ_{13} , χ_{32} — параметры взаимодействия мономера (индекс 1), полимера (2) и растворителя (3); φ_1 , φ_2 , φ_3 — соответствующие объемные доли, а v_1 , v_3 — мольные объемы [1]. Использование этого уравнения для расчетов ΔG_{k-t} затруднено из-за необходимости количественной оценки параметров взаимодействия.

В данной работе обсуждается влияние реакции замещения (обмена) концевой единицы активного центра растворителем на равновесную концентрацию мономера. Если принять, что в системе протекают реакции



где s — растворитель, то скорость роста на активных центрах m^* и ms^* можно выразить следующим образом:

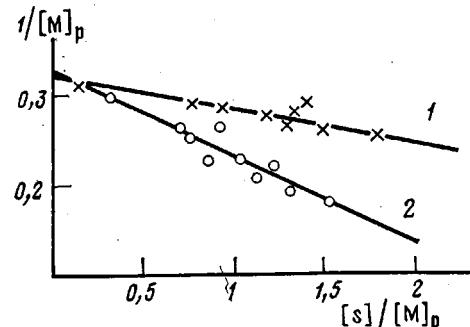
$$v_p = k_p([m^*] + [ms^*])[M] - (k_s[m^*][s] + k_d[m^*])$$

В предположении о квазистационарности по активным центрам m^* и ms^* и при $v_p = 0$ имеем

$$k_p/k_d [1 + k_s[s]/(k_p[M]_p + k_d')] = 1/[M]_p + k_s[s]/k_d[M]_p$$

При $k_s[s]/(k_p[M]_p + k_d') \ll 1$ получаем

$$k_p/k_d = 1/[M]_p + k_s[s]/k_d[M]_p$$



С целью проверки последнего уравнения использовались литературные данные по зависимостям равновесной концентрации мономеров от их исходных концентраций при полимеризации ТГФ [4] и 1,3-диоксолана [3] в различных растворителях.

При расчетах предполагалось, что общий объем раствора примерно равен сумме произведений мольных объемов и молей мономера и растворителя.

Как видно из рисунка, имеется линейная зависимость между $[s]/[M]_p$ и $1/[M]_p$.

Значения k_s/k_d при полимеризации ТГФ в различных растворителях в сопоставлении с эмпирическими параметрами полярности G и E_T

Растворитель	k_s/k_d	G	E_T
CCl_4	0,04	69	32,5
C_6H_6	0,06	80	34,5
CH_3NO_2	0,09	99	46,3
CH_2Cl_2	0,10	100	41,1

Определенные графически отношения констант k_s/k_d для полимеризации ТГФ в различных средах приведены в таблице вместе с эмпирическими параметрами полярности соответствующих растворителей [5].

В случае полимеризации 1,3-диоксолана [3] в хлористом метилене соотношение k_s/k_d возрастает от 0,035 при 20° до 0,089 при 60°. Между $\lg k_s/k_d$ и $1/T$ наблюдается линейная зависимость, из которой следует, что $E_s - E_d = 19,1$ кДж/моль, $A_s/A_d = 90$. Из полученных данных следует, что отношение констант k_s/k_d равно или меньше 0,1. Это означает, что при $[s]=1$ скорость реакции замещения по меньшей мере в 10 раз меньше, чем скорость обратной реакции роста цепи. Энергия активации реакции замещения на 19,1 кДж/моль больше энергии активации обратной реакции роста цепи. Это можно объяснить меньшей нуклеофильностью хлористого метиленена по сравнению с атомом кислорода предпоследнего звена диоксоланиевого активного центра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айвин К. В кн.: Реакционная способность, механизм реакций и структура в химии полимеров / Под ред. Джекинс А. и Ледвис А. М.: Мир, 1977, с. 574.
2. Plesh P. H., Westerman P. H. J. Polymer Sci. C, 1968, № 16, p. 3837.
3. Кузуб Л. К., Маркевич М. А., Берлин А. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 9, с. 2007.
4. Penczek S. Makromolek. Chem., 1979, Suppl. 3, p. 17.
5. Райхардт Х. Растворители в органической химии. М.: Химия, 1973, с. 120.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
6.IV.1982