

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1974

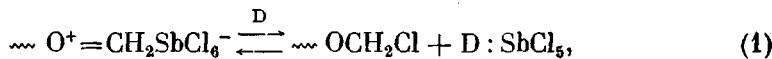
УДК 541(64+127):547.841

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИОКСОЛАНА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕТОКСИМЕТИЛГЕКСАХЛОРАНТИМОНАТА

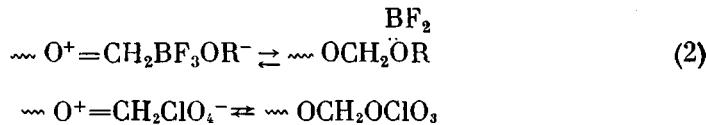
*Б. А. Комаров, А. Т. Пономаренко, В. П. Волков,
Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян*

Исследована полимеризация 1,3-диоксолана под действием $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{SbCl}_6$ и Ph_3CSbF_6 в различных средах. Определены эффективные константы диссоциации активных растущих центров с гексахлорантимонатным противоионом на молекулярные формы и рассмотрена зависимость этих констант от диэлектрической проницаемости среды. Показано, что константы скорости роста цепи на свободном ионе и ионной паре различаются в три раза. Установлено, что увеличение ионной силы полимеризационного раствора приводит к увеличению концентрации активных центров с гексахлорантимонатным противоионом и понижению константы скорости полимеризации.

В процессе полимеризации циклических ацеталей (1,3-диоксолана (ДО) и триоксана (ТО)) под действием органических гексахлорантимонатов происходит диссоциация активных растущих центров на молекулярные формы [1–5]



где D — электронодонор (мономер или полимер), что с кинетической точки зрения равносильно их обратимой дезактивации. Подобные реакции диссоциации активных растущих центров на молекулярные формы, приводящие к кинетической остановке роста цепи, по-видимому, весьма характерны при полимеризации циклических ацеталей. В качестве других примеров можно привести исследованные нами процессы полимеризации ДО под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и Ph_3CClO_4 . В этом случае имеют место следующие реакции обратимой дезактивации:



Следует отметить, что для такого слабонуклеофильного и слабоосновного аниона, как SbF_6^- , подобная реакция диссоциации на молекулярные формы отсутствует [6, 7].

Цель настоящей работы — детальное количественное исследование влияния реакции диссоциации активных растущих центров с образованием молекулярных форм на кинетику полимеризации ДО в различных средах под действием органических солей гексахлорантимонатов. Чтобы исключить из рассмотрения стадию инициирования, мы в качестве катализатора выбрали низкомолекулярный аналог активного растущего центра — метоксиметилгексахлорантимонат (ММГ).

Экспериментальная часть

Методика синтеза ММГ описана в работе [8]. Методика очистки реагентов и проведения кинетических экспериментов приведена в [9].

УФ-спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре типа СФД с использованием цилиндрических цельнопаянных кварцевых кювет.

Измерение проводимости реакционных смесей осуществляли в цельнопаянных вакуумных системах, имеющих кондуктометрическую ячейку с платиновыми электродами, с помощью измерителя комплексной проводимости серии ИКП, разработанного в Институте автоматики и электрометрии СО АН СССР [10].

Результаты и их обсуждение

Типичный вид кинетических кривых полимеризации ДО под действием ММГ представлен на рис. 1. Как и следовало ожидать, полимеризация протекает без индукционного периода с постепенно понижающейся скоростью.

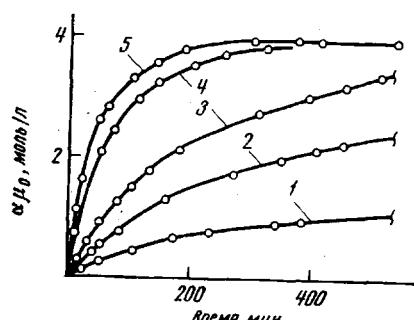


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ДО под действием ММГ в растворе в CH_2Cl_2 при 20° , $[\text{M}]_0 = 5,0 \text{ моль/л}$, концентрация катализатора $c_0 \cdot 10^3 = 0,55$ (1); 0,9 (2); 1,35 (3); 1,5 (4) и $2,25 \text{ моль/л}$ (5)

Рис. 2. а – Зависимость начальной скорости полимеризации ДО под действием ММГ в растворе CH_2Cl_2 при 20° и $[\text{M}]_0 = 5 \text{ моль/л}$ от концентрации катализатора: 1 – кривая, рассчитанная по уравнению (30); точки – экспериментальные данные; 2 – кривая, рассчитанная по уравнению (15); б – то же от концентрации ХМЭ (кривая 1); 2 – та же зависимость в координатах уравнения (12), $c_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$

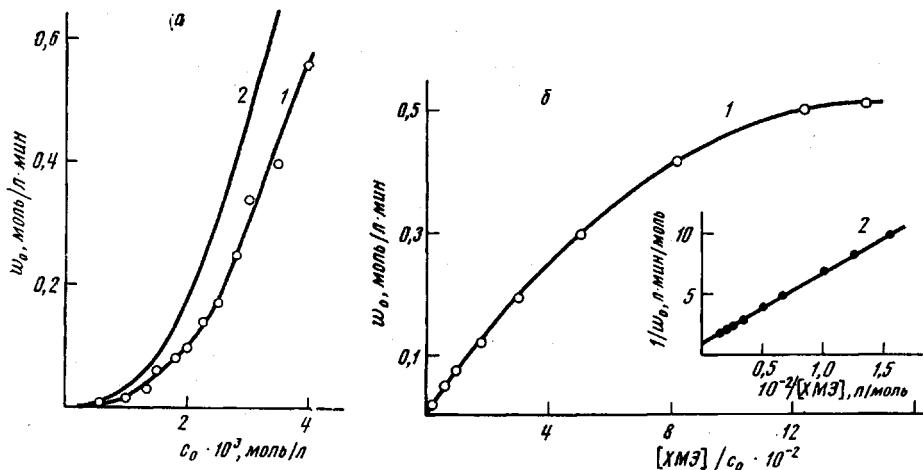


Рис. 2

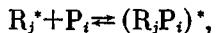
ростью до установления равновесия. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации катализатора имеет сложный характер (рис. 2, а). Напомним, что катализатор дозировали в систему в виде раствора в нитробензоле. Поэтому зависимость начальной скорости от концентрации катализатора заведомо осложнена изменением полярности среды при изменении концентрации катализатора. Для понимания этой зависимости необходимо выяснить, какие частицы являются активными в полимеризации, а также определить их концентрации и реакционные способности в средах с различной полярностью.

На основании критического анализа данных по полимеризации циклических ацеталей [4, 5] авторы пришли к выводу, что истинными активны-

ми центрами полимеризации циклических ацеталей являются карбоксоневые ионы как в виде ионных пар, так и свободных ионов. В качестве рабочей гипотезы примем, что реакционная способность обеих частиц в реакции роста цепи близка. Подобное соотношение реакционной способности растущих свободных ионов и ионных пар обнаружено Розенбергом [5] и другими исследователями [11–13] при полимеризации ТГФ на различных катализитических системах.

Истинными активными растущими центрами полимеризации ДО будем считать сумму концентраций карбоксоневых свободных ионов и ионных пар. Поскольку раздельное определение концентрации оксониевых и карбоксониевых ионных частиц в настоящее время не представляется возможным [5], в дальнейшем будем рассматривать эффективное значение концентрации активных растущих центров, равное сумме концентраций оксониевых и карбоксониевых свободных ионов и ионных пар.

Чтобы избежать осложнений, связанных с наличием реакции



(где P_i — полимер, а R_i^* — карбоксониевая ионная частица), приводящей к понижению концентрации активных растущих центров вследствие их комплексообразования с образующимися макромолекулами [5], будем рассматривать лишь начальные скорости полимеризации w_0 .

Для определения концентрации активных растущих центров воспользуемся следующим подходом. Если в качестве катализатора использовать трифенилметильную соль со стабильным в условиях полимеризации ДО гексафторантимонатным противоионом, то по кинетическим кривым полимеризации можно вычислить эффективную константу скорости роста цепи, которая при 20° и диэлектрической постоянной среды $\epsilon=8,35$ оказалась равна $k_p=300 \text{ л/моль\cdotсек}$ [4]. Инициирование полимеризации в этом случае полное и быстрое, что легко можно видеть по исчезновению окраски раствора и полос поглощения в УФ-спектрах полимеризационного раствора с $\lambda_{\text{макс}}=412$ и 435 нм , ответственных за поглощение трифенилметильного катиона [4].

Оценка эффективной константы скорости полимеризации 1,3-ДО под действием $\text{CH}_3\text{O}^+ = \text{CH}_2\text{SbCl}_6^-$ в тех же условиях приводит к значительно меньшей величине $k_p=0,125 \text{ л/моль\cdotсек}$. Если, согласно [5], в качестве рабочей гипотезы принять, что константа скорости роста цепи и в рассматриваемом случае не должна зависеть от природы противоиона, то столь большое отличие констант полимеризации с различными противоионами может быть связано именно с реакцией диссоциации активных растущих центров с противоионом SbCl_6^- на неактивные молекулярные формы. Следовало ожидать [1], что, добавив избыток хлорметилового эфира (ХМЭ), моделирующего концевое звено макромолекулы, образовавшееся в результате распада активного центра на молекулярные формы, мы можем полностью сместить равновесие реакции (1) в сторону образования активных растущих центров и таким образом повысить значение эффективной константы скорости полимеризации до величины $300 \text{ л/моль\cdotсек}$, наблюдавшейся при полимеризации ДО в присутствии противоиона SbF_6^- . В соответствии с ожидаемым, начальная скорость полимеризации ДО при добавлении ХМЭ резко возрастает (рис. 2, кривая 1), однако предельная величина начальной скорости полимеризации при концентрации добавки $[ХМЭ]_\infty = 0,06 \text{ моль/л} \frac{[ХМЭ]_\infty}{c_0} = 1200$, c_0 — начальная концентрация катализатора) приводит к величине $k_p=43,0 \text{ л/моль\cdotсек}$. Этот факт свидетельствует о том, что даже при большом избытке ХМЭ не происходит полной ионизации SbCl_6^- , что, вероятно, связано с образованием эфирного комплекса SbCl_6^- с ХМЭ. Это предположение легко проверить, увеличивая полярность среды и тем самым способствуя ионизации этого комплекса. Действитель-

ность этого предположения подтверждается тем фактом, что при добавлении $0,06 \text{ моль/л}$ CH_3COO^- к раствору, содержащему $0,06 \text{ моль/л}$ SbCl_6^- и $0,06 \text{ моль/л}$ ХМЭ, концентрация активных растущих центров не изменяется.

но, добавки нитробензола к смеси мономера с ХМЭ существенно увеличивают начальную скорость полимеризации (рис. 3, кривая 1), при этом скорость полимеризации с увеличением концентрации нитробензола проходит через максимум. Следует отметить, что константа скорости роста цепи (константа ион-дипольного взаимодействия) падает с увеличением диэлектрической проницаемости среды [14], чем обусловлен экстремальный характер кривой 1 рис. 3. Следовательно, эффект повышения скорости полимеризации связан именно с увеличением концентрации активных растущих центров, т. е. с дополнительной ионизацией эфирного комплекса SbCl_5 и ХМЭ при увеличении диэлектрической постоянной среды.

Эффективная константа скорости полимеризации, рассчитанная по значению w_0 при $[\text{ХМЭ}]_\infty$ и $(\text{PhNO}_2)_{w_{\max}}$ равна 75,0 л/моль·сек ($\epsilon=12,3$). Для сравнения этой величины с константой скорости полимеризации ДО в присутствии противоиона SbF_6^- необходимо выяснить зависимость этой константы от диэлектрической постоянной среды.

Исследование кинетики полимеризации ДО под действием Ph_3CSbF_6 в растворе хлористого метилена в присутствии различных добавок нитробензола дало возможность определить зависимость константы скорости полимеризации от диэлектрической постоянной среды (рис. 4, а). Диэлектрическую постоянную среды вычисляли как аддитивную величину по составу реакционной смеси ($\epsilon_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}^{20^\circ}=9,08$, $\epsilon_{\text{PhNO}_2}^{25^\circ}=34,82$

[15], для ДО $\epsilon^{20^\circ}=7,13$ [16]). Как видно из рис. 4, а, экспериментальные результаты хорошо описываются в координатах уравнения Амиса [14] для ион-дипольных реакций

$$\ln k_p(\epsilon) = \ln k_p^\infty + \frac{z \cdot e \cdot \mu_0}{kTr^2} \cdot \frac{1}{\epsilon}, \quad (3)$$

где $k_p(\epsilon)$ и k_p^∞ — константы скорости роста цепи в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ и ϵ_∞ , z — валентность иона, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — температура, $^\circ\text{K}$; r — расстояние, на которое должны сблизиться ион и дипольная молекула, чтобы произошла реакция; μ_0 — дипольный момент. Из рис. 4, а находим, что

$$\ln k_p(\epsilon) = 1,48 + 35,3 \frac{1}{\epsilon} \quad (4)$$

Расчет значения r приводит к вполне разумной величине, равной 2,23 Å.

Сравнение константы скорости полимеризации ДО в присутствии противоиона SbCl_6^- , рассчитанной по начальной скорости реакции в присутствии добавок $[\text{ХМЭ}]_\infty$ и $(\text{PhNO}_2)_{w_{\max}}$ с константой скорости полимеризации ДО в присутствии противоиона SbF_6^- при одной и той же $\epsilon=12,3$, показывает, что эти величины практически одинаковы: 75 (SbCl_6^-) и 78,2 (SbF_6^-). Эти константы скорости следует приписать росту цепи на свободных ионах, так как в этих опытах концентрацию катализатора меняли в диапазоне $(2-10) \cdot 10^{-5}$ моль/л, что соответствует практически полной

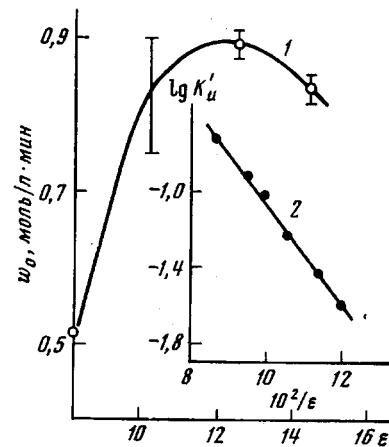


Рис. 3. Влияние добавки PhNO_2 на начальную скорость полимеризации ДО (1) и влияние диэлектрической проницаемости среды на константу ионизации K_u' уравнения (7) (2) при полимеризации под действием ММГ в растворе CH_2Cl_2 при 20° в присутствии добавки $[\text{ХМЭ}]_\infty=0,06$ моль/л; $[\text{M}]_0=5,0$; $c_0=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

диссоциации растущих центров на свободные ионы (величины K_d см. ниже).

Зная константы скорости полимеризации ДО при различных значениях ϵ , можно определить концентрацию активных растущих центров при использовании нестабильного противоиона $SbCl_6^-$ и, таким образом, получить информацию о константах равновесия реакции диссоциации активных растущих центров на молекулярные формы.

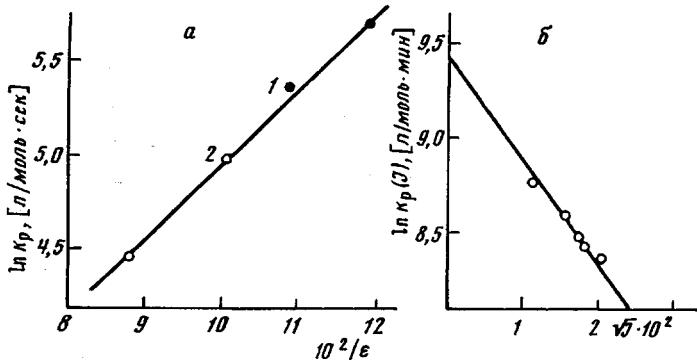
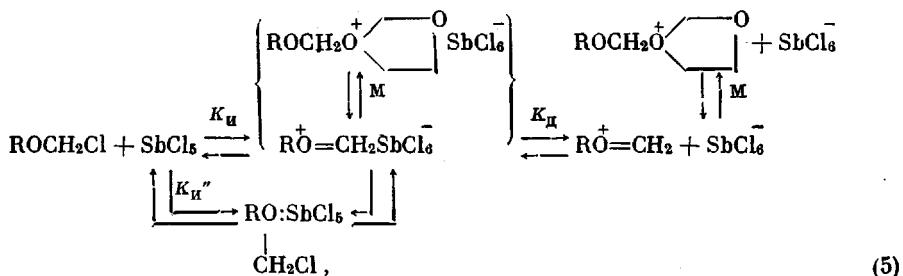


Рис. 4. а – Влияние диэлектрической проницаемости среды на константу скорости полимеризации ДО под действием $Ph_3C^+SbF_6^-$ в смеси $CH_2Cl_2-PhNO_2$ в координатах уравнения (4) при $[M]_0=5,0$ моль/л, 20° и $c_0 \cdot 10^5=2$ (1) и 3 моль/л (2); б – влияние ионной силы раствора на значение эффективной константы скорости полимеризации, рассчитанной по уравнению (28) при $\epsilon=8,35$

На основании вышеизложенного, систему равновесий, определяющих концентрацию активных центров в начальный момент полимеризации, можно записать следующим образом:



где R – полимерный радикал или CH_3 .

В принципе следовало бы учесть также возможность прямого образования активных растущих центров из комплекса мономера с SbCl_5 . Такая реакция имеет место, поскольку ДО полимеризуется под действием SbCl_5 , однако скорость этой реакции примерно на два порядка ниже скоростей полимеризации в присутствии $\text{CH}_3\text{O}^+=\text{CH}_2\text{SbCl}_6^-$. Аналогичные результаты получены также авторами работ [1, 17], поэтому этот путь образования активных растущих центров мы не рассматриваем.

Как видно из схемы (5), для определения констант ионизации молекулярных форм K_u и K_u' необходимо знать не общую концентрацию активных растущих центров $[R^+]$, а лишь концентрацию ионных пар, которую легко определить из известной концентрации активных растущих центров и константы диссоциации K_d .

Сопоставление значений K_d с органическими катионами и различными противоионами, измеренными в средах с различной полярностью [4, 5, 18–22], показало, что, несмотря на различия в радиусах ионов (ка-

тионов или анионов) и, следовательно, их подвижностей, все имеющиеся в литературе данные удовлетворительно укладываются на универсальную прямую $\ln K_d - \frac{1}{\epsilon}$ (рис. 5). Аналитическое выражение зависимости, описывающей поведение органических солей с различными катионами и противоионами в различных средах, имеет следующий вид:

$$-\ln K_d = 1,934 + 66,7 \frac{1}{\epsilon} \quad (6)$$

Значения константы равновесия K_d' в различных средах можно определить из серии опытов, в которых варьировали концентрацию добавки PhNO_2 при постоянной концентрации добавки ХМЭ, равной $[\text{ХМЭ}]_0$ (рис. 3). Учитывая, что в этих условиях в уравнении баланса

$$c_0 = R^* + \left[\begin{array}{l} \text{RO:SbCl}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right] + [\text{SbCl}_5]$$

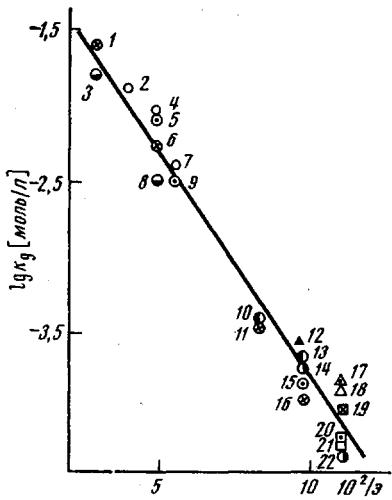


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость константы диссоциации солей $n\text{-Bu}_4\text{NNO}_3$ (1, 6, 11, 16); $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ (3, 8); $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ (2, 5, 9, 15); $(\text{CH}_3)_4\text{NP}_i$ (4, 7); $n\text{-Bu}_4\text{NP}_i$ (10, 13); $n\text{-Bu}_4\text{NSbCl}_6$ (14, 22); Ph_3CClO_4 (12); Ph_3CSbF_6 (17); $\text{Ph}_3\text{CSbCl}_6$ (18); $\text{Ph}-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{SbCl}_6$ (19); $\text{Et}_4\text{NSbCl}_6$ (20) и $\text{C}_7\text{H}_7\text{SbCl}_6$ (21) от диэлектрической проницаемости среды при 20°C в хлористом метилене ($\epsilon=9,08$) (1), ДХЭ ($\epsilon=10,65$) (2), пиридине ($\epsilon=12$) (3), бензонитриле ($\epsilon=25,2$) (4), нитробензоле ($\epsilon=3,69$) (5), метилэтилкетоне ($\epsilon=18,2$) (6) и ацетоне ($\epsilon=20,7$) (7)

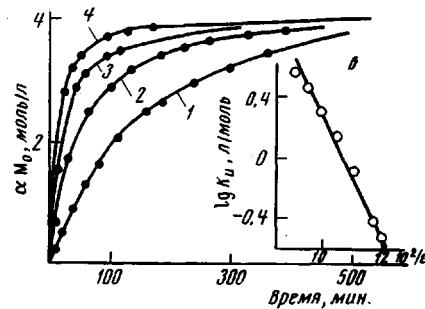


Рис. 6

Рис. 6. а – Кинетические кривые полимеризации ДО под действием ММГ в растворе CH_2Cl_2 при концентрациях добавки PhNO_2 , равных 0,2 (1); 1,52 (2); 1,75 (3) и 2,52 моль/л (4); $[\text{M}]_0 = 5,0$; $c_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 20°C ; б – зависимость константы равновесия K_d от диэлектрической проницаемости среды в координатах уравнения (14)

$[\text{SbCl}_5] \rightarrow 0$, выражение для K_d' из схемы (5) можно записать следующим образом:

$$K_d' = \frac{\left(R^* + \frac{K_d}{2} \right) - \sqrt{\frac{K_d}{2} - \left(2R^* + \frac{K_d}{2} \right)}}{c_0 - R^*} \quad (7)$$

Значения K_d определяли по формуле (6), а значения R^* – по уравнению

$$R^* = \frac{w_0}{k_p \cdot \alpha_p \cdot M_0}, \quad (8)$$

где M_0 – начальная концентрация мономера, α_p – равновесная глубина превращения, k_p – эффективная константа скорости роста цепи, определяемая для различных сред по уравнению (4).

Результаты опытов, рассчитанные по уравнению (7), представлены на рис. 3 (прямая 2). Аналитическое выражение этой зависимости

$$\ln K_u' = 0,63 - 60,7 \frac{1}{\varepsilon} \quad (9)$$

Величина K_u' может быть рассчитана по формуле

$$K_u' = \frac{(1-\alpha)R^*}{[\text{ХМЭ}] \left[c_0 - \left(1 - \frac{1-\alpha}{K_u'} \right) R^* \right]}, \quad (10)$$

где $\alpha=R^+/R^*$ — степень диссоциации активных растущих центров, определяемая по уравнению

$$K_d = \frac{\alpha^2 R^*}{1-\alpha} \quad (11)$$

Для экспериментальной проверки уравнение (10) с учетом уравнения (8) удобнее преобразовать к виду

$$\frac{1}{w_0} = \frac{b}{c_0} + \frac{a}{c_0 \cdot K_u} \cdot \frac{1}{[\text{ХМЭ}]}, \quad (12)$$

где

$$b = \frac{1 - (1-\alpha)/K_u'}{k_p \cdot \alpha_p \cdot M_0}; \quad a = \frac{1 - \alpha}{k_p \cdot \alpha_p \cdot M_0}$$

Обработка экспериментальных данных, приведенных на рис. 2, б (кривая 1) в координатах уравнения (12), приводит к хорошему соответствию опыта с предсказаниями теории (рис. 2, б, кривая 2), причем отрезок, отсекаемый на оси ординат, точно равен величине свободного члена в уравнении (12), который может быть рассчитан независимо по уравнениям (6), (4), (11) и (9). Из тангенса угла наклона прямой находим, что при $\varepsilon=8,35$ $K_u=0,308$ л/моль. Зависимость K_u от ε может быть определена по уравнению

$$K_u = \frac{(1-\alpha)R^*}{\left[c_0 - \left(1 - \frac{1-\alpha}{K_u} \right) R^* \right]^2} \quad (13)$$

из опытов, приведенных на рис. 6, а. Зависимость $\ln K_u$ от $1/\varepsilon$ представлена на рис. 6, б и формулой

$$\ln K_u = 10,18 - 94,7 \frac{1}{\varepsilon} \quad (14)$$

На основании вычисленных значений $k_p(\varepsilon)$ и $K_u(\varepsilon)$ по уравнению

$$w_0^{\text{расч}} = k_p(\varepsilon) \alpha_p M_0 R^*(\varepsilon) \quad (15)$$

можно рассчитать зависимость $w_0^{\text{расч}}$ от c_0 и сравнить ее с экспериментальной (рис. 2, а, кривая 2). Хотя характер расчетной кривой совпадает с экспериментально найденной, абсолютные значения рассчитанных значений начальных скоростей полимеризации при различных концентрациях катализатора различаются и тем сильнее, чем больше c_0 . Мы предположили, что эти различия связаны с тем, что в действительности как константа скорости роста цепи k_p , так и концентрация активных растущих центров R^* зависят не только от диэлектрической постоянной среды, но и от ионной силы раствора I , причем действие последнего фактора симбатно с действием ε на эти параметры. Кроме этого, несоответствие $w_0^{\text{расч}}$ с $w_0^{\text{эксп}}$ может быть обусловлено различием констант скорости роста цепи на свободном ионе и ионной паре.

Влияние ионной силы раствора на диссоциацию соли можно оценить с помощью теории Дебая – Хюкеля [23]. При равновесии константу диссоциации в среде с ионной силой I можно выразить следующим образом:

$$K_d = K_d^0 F = \frac{[R^+][X^-]}{[RX]}, \quad (16)$$

где $[RX]$, $[R^+]$ и $[X^-]$ – концентрации ионных пар и свободных ионов, $F = \frac{f_{RX}}{f_{R^+} f_{X^-}}$,

а f_{RX} , f_{R^+} и f_{X^-} – коэффициенты активностей соответствующих частиц, связанные в первом приближении с ионной силой раствора следующими выражениями [23]:

$$\ln f_{RX} = -(z_{R^+} + z_{X^-})^2 Q \sqrt{I}, \quad (17)$$

$$\ln f_{R^+} = -z_{R^+}^2 Q \sqrt{I}, \quad (18)$$

$$\ln f_{X^-} = -z_{X^-}^2 Q \sqrt{I}. \quad (19)$$

где z_{R^+} и z_{X^-} – заряды ионов, а

$$Q = \frac{e^3 (2\pi N)^{1/2}}{(10ekT)^{3/2}} \quad (20)$$

С помощью выражений (17) – (20) уравнение (16) можно преобразовать к виду

$$\ln K_d(I)_{\varepsilon=\text{const}} = \ln K_d^0 + 2Q\sqrt{I}, \quad (21)$$

где величина K_d^0 соответствует константе диссоциации бесконечно разбавленного раствора, когда влиянием ионной силы среды можно пренебречь. Для экспериментальной проверки этой зависимости необходимо найти значения $K_d^0 \text{CH}_3\text{O}^+ = \text{CH}_2\text{SbCl}_6^-$, являющегося низкомолекулярной моделью активного центра. Однако в растворах эта соль в существенной степени подвержена распаду на молекулярные формы, вследствие этого значения K_d^0 имеет смысл эффективной величины. Поэтому для проверки уравнения (21) мы использовали тетрабутиламмонийгексахлорантимонат (ТБА), распад которого на молекулярные формы в условиях опыта практически отсутствует, а влиянием различия размеров катионной части можно пренебречь благодаря наблюдаемой удовлетворительной корреляции между значениями K_d различных органических солей и диэлектрической проницаемостью среды (рис. 5). Величины K_d ТБА при 20° определяли по данным кондуктометрических измерений с помощью уравнения (11), степень диссоциации находили по приближенной формуле $\alpha = \lambda/\lambda_0$, где λ и λ_0 – эквивалентная электропроводность раствора данной концентрации и экспрополированная к бесконечному разбавлению соответственно.

Ионную силу раствора определяли по формуле

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^i z_i c_i = ac_0,$$

где z_i и c_i – заряд и концентрация иона соответственно.

Как видно из рис. 7 (прямая 2), экспериментальные данные удовлетворительно описываются теоретически предсказываемой зависимостью (21) в диапазоне значений ионной силы раствора $(0–4,6) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Рассчитанная по уравнению (20) величина Q при $\varepsilon = 9,08$ и $T = 293^\circ$ К составляет 31 (л/моль) $^{1/2}$, $Q_{\text{эксп}} = 34,2$ (л/моль) $^{1/2}$. Это свидетельствует о применимости теории Дебая – Хюкеля к изучаемой полимеризационной системе в данном диапазоне ионной силы раствора.

Уравнение (21) можно обобщить для сред с различной диэлектрической постоянной путем комбинации уравнений (6) и (21)

$$\ln K_d(\varepsilon, I) = -1,934 - 66,7 \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1632}{\varepsilon^{3/2}} \sqrt{I} \quad (22)$$

Комбинируя уравнения (6), (9) и (14), можно получить

$$\ln K_d(\varepsilon, I) = 10,18 - 94,7 \frac{1}{\varepsilon} + \frac{2320}{\varepsilon^{3/2}} \sqrt{I} \quad (23)$$

$$\ln K_d'(\varepsilon, I) = 3,63 - 60,7 \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1485}{\varepsilon^{3/2}} \sqrt{I} \quad (24)$$

Зависимость эффективной бимолекулярной константы скорости роста цепи k_p , равной в первом приближении $k_p = K k_d^{\text{нст}}$, где K – константа кар-

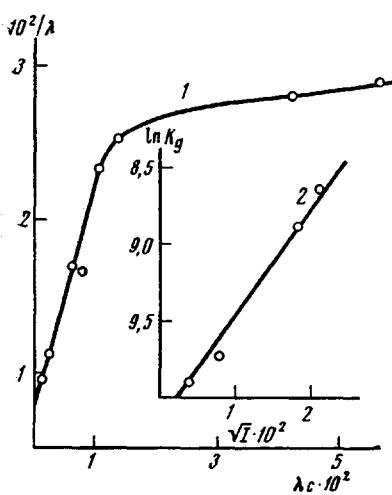


Рис. 7. Определение константы диссоциации тетрабутиламмонийгексахлорантимоната в растворе CH_2Cl_2 при 20° (1), (λ , $\text{см}^2/\text{ом}\cdot\text{моль}$ – эквивалентная электропроводность) и зависимость константы диссоциации от ионной силы раствора (уравнение (21)) (2)

боксониево-оксониевого равновесия и $k_p^{\text{ист}}$ – истинная константа скорости роста цепи, от ионной силы раствора может быть выражена с помощью теории Дебая – Хюкеля [23]. После несложных преобразований, принимая коэффициент активности мономера равным единице, эту зависимость можно выразить следующим выражением:

$$\ln k_p(I)_{\varepsilon=\text{const}} = \ln k_p^0 - Q\sqrt{I}, \quad (25)$$

где k_p^0 – константа скорости роста цепи для бесконечно разбавленного раствора, когда влиянием ионной силы можно пренебречь. Остальные обозначения соответствуют принятым выше. Учитывая зависимость k_p^0 от ε (уравнение (4)), уравнение (25) можно переписать, в явном виде, отразив зависимость константы скорости роста цепи от диэлектрической постоянной и ионной силы раствора, для $T=293^\circ\text{K}$

$$\ln k_p(\varepsilon, I) = 5,57 + 35,3 \frac{1}{\varepsilon} - \frac{816}{\varepsilon^{1/2}} \sqrt{I} \quad (26)$$

Экспериментальная проверка этого уравнения может быть легко осуществлена, если процесс полимеризации проводить при постоянной диэлектрической проницаемости среды и изменяющейся ионной силе полимеризационного раствора. При $\varepsilon=8,35$ уравнение (26) преобразуется в

$$\ln k_p(I) = 9,8 - 34,2\sqrt{I} \quad (27)$$

Эта зависимость приведена на рис. 4, б, точками нанесены значения $k_p(I)$, рассчитанные по значениям начальной скорости полимеризации при различных концентрациях катализатора и приведенные к $\varepsilon=8,35$

$$k_p(I) = \frac{w_0}{\gamma \alpha_p M_0 R^*(\varepsilon, I)}, \quad (28)$$

где $\gamma = k_p(\varepsilon)/k_p(\varepsilon=8,35)$ – коэффициент, учитывающий влияние диэлектрической проницаемости на константу скорости роста цепи. Концентрацию активных растущих центров определяли по уравнению (13) с использованием значений констант равновесия $K_u(\varepsilon, I)$ и $K_u'(\varepsilon, I)$, найденных по уравнениям (22), (23) и (24). Из рис. 4, б видно, что отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, почти соответствует свободному члену в уравнении (27). Однако наклон прямой, равный $55,5 \text{ л/моль}^{1/2}$, существенно отличается от теоретически ожидаемого (уравнение (27)). Наблюдаемое несоответствие, вероятно, связано именно с различной реакционной способностью свободного иона и ионной пары в реакции роста цепи. Тогда, определяемая по уравнению (28), $k_p(I)$ может быть записана в виде

$$k_p(I) = k_p^+ \frac{1 + \alpha(\varphi - 1)}{\varphi}, \quad (29)$$

где $\varphi = \frac{k_p^+}{k_p^\pm}$, k_p^+ и k_p^\pm – константа скорости роста цепи на свободном ионе и ионной паре соответственно. Начальную скорость полимеризации,

учитывая уравнение (29), можно представить

$$w_0 = k_p^+ (\varepsilon, I) \frac{1 + \alpha(\varphi - 1)}{\varphi} \alpha_p M_0 R^*(\varepsilon, I) \quad (30)$$

При значении $\varphi=3,18$, постоянном во всем диапазоне концентраций катализатора, рассчитанная зависимость $w_0=f(c_0)$ по уравнению (30) [$(k_p^+(\varepsilon, I)$ определяли по уравнению (26)] точно соответствует экспериментально наблюдаемой. Эта зависимость представлена на рис. 2, а (кривая 1); точками нанесены экспериментальные результаты. Суммарная погрешность расчетов по уравнению (30) составляет $\pm 12\%$, $\varphi=3,2 \pm 0,6$.

В заключение отметим, что количественный учет влияния диэлектрической проницаемости и ионной силы полимеризационной среды на скорость процесса полимеризации, проведенный в настоящей работе, очевидно, может быть справедлив и для других процессов в ионной полимеризации.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Иванов, Р. Д. Сабирова, О. А. Плечова, Г. М. Таракова, И. С. Морозова, Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., В14, 743, 1972.
2. В. В. Иванов, О. А. Плечова, Р. Д. Сабирова, Л. В. Компаниец, В. М. Новоторцев, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А15, 1435, 1973.
3. Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А16, 283, 1974.
4. О. А. Плечова, Диссертация, 1972.
5. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1971.
6. Z. Kolditz, W. Rohek, Z. anorgan. und allgem. Chem., 300, 322, 1959.
7. Z. Kolditz, W. Schmidt, Z. anorgan. und allgem. Chem., 359, 185, 1968.
8. Б. А. Комаров, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, № 8.
9. Б. А. Комаров, Диссертация, 1973.
10. М. А. Ахмаметьев, С. М. Козаков, К. М. Соболевский, В. Н. Сумительнов, Ю. Я. Шагалов, Автометрия, 1971, № 2, 56.
11. T. Saegusa, S. Matsumoto, J. Macromolec. Sci., A4, 873, 1970.
12. Y. Yamashita, S. Kozawa, M. Hirota, K. Chiba, H. Matsui, A. Hirao, M. Kodama, K. Ito, Makromolek. Chem., 142, 171, 1971.
13. J. Sangster, D. Worsfold, Macromolecules, 5, 229, 1972.
14. Э. Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, «Мир», 1968, стр. 50.
15. А. Байсбергер, Э. Прокшайэр, Д. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
16. A. Venkateswaran, J. K. Easterfield, D. V. Davidson, Canad. J. Chem., 45, 884, 1967.
17. H. Seomkowski, St. Penczek, Chem. Comm., 1970, 1347.
18. N. Kalfooglou, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 72, 2233, 1968.
19. W. Y. Lee, F. E. Treloar, J. Phys. Chem., 73, 2458, 1969.
20. S. Tazuke, K. Miyaguchi, S. Okamura, Polymer, 3, 129, 1972.
21. Y. H. Inani, H. K. Bodenbach, J. B. Ramsey, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4745, 1961.
22. A. Ledwith, Adv. Chem. ser. Amer. Chem. Soc., 91, 317, 1969.
23. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», 1972, стр. 240.