

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:547.422

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИОНОВ И ИОННЫХ ПАР ПРИ ИНИЦИРОВАНИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА

*A. A. Соловьев, K. C. Казанский*

Исследована кинетика реакции окиси этилена со щелочными солями полистирола, поли- $\alpha$ -метилстирола, политолана и карбазола в тетрагидрофуране при 25°. Определены константы скорости реакции свободных анионов и ионных пар.

Представление о совместном участии ионов и ионных пар в процессах анионной полимеризации является общепринятым.

При полимеризации стирола [1] и его производных [2],  $\alpha$ -метилстирола [3] и пропиленсульфида [4] константы скорости роста свободных анионов  $k_p^-$  на три-четыре порядка превышают константы скорости роста ионных пар  $k_p^\pm$ . В других случаях это различие не столь велико. Так, при полимеризации окиси этилена (ОЭ) в пропаноле [5], гексаметилфосфортиамиде [6] и ДМСО [7] отношение  $k_p^-/k_p^\pm$  варьируется в пределах 2–20. Аналогичные данные получены при полимеризации 2-винилпиридина [8]. Небольшое различие в реакционной способности двух типов активных частиц в этих системах может быть обусловлено либо пониженной активностью анионов, например, из-за их сольватации, либо более высокой активностью ионных пар в связи с электрофильным участием катиона в активации мономера. Для эпоксидов, обладающих высокой основностью, последний фактор может играть существенную роль, тем более, что в ряде случаев для них экспериментально обоснован тримолекулярный механизм активации [9].

Настоящая работа предпринята с целью более детального выяснения механизма полимеризации эпоксидов. В качестве объекта исследования выбраны реакции ОЭ с рядом карбанионных живых полимеров, а также карбазилами щелочных металлов.

### Результаты и их обсуждение

Известно, что щелочные соли живых полистирола и тетрамера  $\alpha$ -метилстирола в ТГФ существуют в виде находящихся в равновесии свободных анионов и ионных пар [1, 10]. Эти соединения инициируют полимеризацию ОЭ путем присоединения, что приводит к образованию соответствующих блок-сополимеров [1, 11, 12]. Аналогичным образом протекает реакция ОЭ со щелочными солями карбазола [13] и политолана, однако информация о диссоциативном равновесии в этих системах отсутствует. Поэтому предварительно была исследована проводимость  $\lambda$  карбазилов калия и натрия и политоланинатрия в ТГФ; полученные результаты представлены в табл. 1.

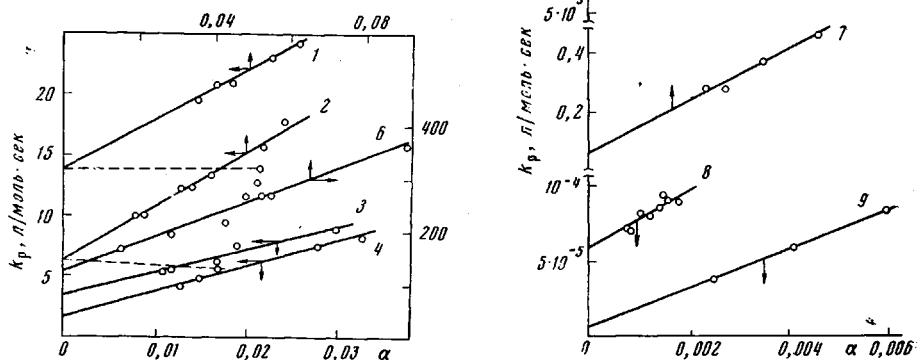
Зависимость эквивалентной проводимости этих солей от концентрации в билогарифмических координатах линейна, наклон близок к  $-0,5$ , что говорит о простом характере диссоциации. Определенные по методу Фуосса величины констант диссоциации, а также использованные в расчетах проводимости при бесконечном разбавлении  $\lambda_0$  приведены в табл. 1. Оценка  $\lambda_0$  производилась по подвижностям катиона  $\lambda_0^+$  [1] и аниона  $\lambda_0^-$ .

В случае карбазила в расчетах была использована величина  $\lambda_0^- = 51,8 \text{ см}^2/\text{ом}\cdot\text{моль}$  [14] близкого с ним по структуре флуоренила, а для по-

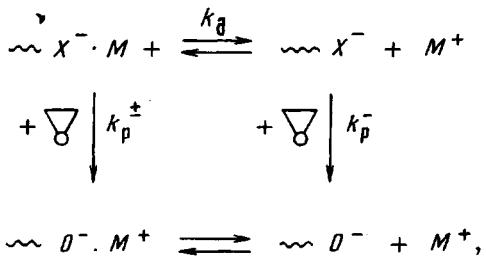
литолана значение  $\lambda_0^- = 28,8$  было найдено из эмпирического соотношения [10].

Обращают на себя внимание низкие значения констант диссоциации  $k_d$  карбазилов. Для сопоставления напомним, что константа диссоциации флуоренилнатрия составляет  $6,2 \cdot 10^{-7}$  моль/л [14]. Очевидно, в данном случае большая прочность ионных пар обусловлена малым радиусом азота и высокой степенью локализации заряда на анионе.

Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости от степени диссоциации инициатора для реакции ОЭ с полистирилами натрия (1), калия (2), рубидия (3), цезия (4) и лития (5),  $\text{Na}^+$ -тетрамером  $\alpha$ -метилстирола (6), полилитиинатрием (7) и карбазилами калия (8) и натрия (9) в ТГФ при 25°



Таким образом, все использованные в качестве инициаторов соединения представляют собой слабо диссоциированные в ТГФ соли, существующие в виде ионных пар и свободных ионов. Поэтому общую кинетическую схему реакции инициатора с ОЭ можно представить в виде



откуда следует известное соотношение для наблюдаемой константы скорости роста

$$k_p = k_p^- \alpha + k_p^\pm (1 - \alpha) = k_p^\pm + (k_p^- - k_p^\pm) \alpha \quad (1)$$

Концентрация ОЭ в кинетических опытах была, как правило, на порядок выше концентрации инициатора; константу скорости рассчитывали по уравнению псевдомономолекулярной реакции, которое удовлетворительно описывало кинетику до 30—40% превращения инициатора. В случае полистириллития, где скорости реакции крайне высоки для их измерения методом обычной спектрофотометрии, реакцию проводили при стехиометрическом соотношении реагентов, а константу скорости рассчитывали по уравнению реакции второго порядка.

Полагая, что состояние диссоциативного равновесия инициатора не изменяется, мы рассмотрели полученные кинетические данные в рамках

уравнения (1), рассчитывая степень диссоциации из соотношения

$$k_d = c\alpha^2 / (1 - \alpha) \quad (2)$$

с использованием литературных и измеренных нами значений  $k_d$ .

Эти корреляции представлены на рис. 1, а рассчитанные по методу наименьших квадратов константы присоединения ОЭ к инициаторам приведены в табл. 2. В ряде случаев в реакционную систему вводили добавки тет-

Таблица 1

**Проводимость карбазилов натрия и калия и политоланилнатрия  
в ТГФ при 25°**

Система	$c \cdot 10^5$ , моль/л	$\lambda$ , см <sup>2</sup> /ом· моль	$k_d$	$\lambda_0^2$ , см <sup>4</sup>	$k_d$ , моль/л
			ом <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	см <sup>2</sup>	
Карбазил — натрий	11,70	0,321	$1,25 \cdot 10^{-5}$	100	$1,25 \cdot 10^{-9}$
	9,43	0,365			
	3,32	0,642			
	2,00	0,740			
	1,23	1,000			
Карбазил — калий	9,10	0,112	$1,15 \cdot 10^{-6}$	101	$1,13 \cdot 10^{-10}$
	3,70	0,174			
	2,00	0,240			
	1,12	0,317			
Политоланил — натрий ( $M_n = 720$ )	23,0	6,76	$2 \cdot 10^{-5}$	77	$3,4 \cdot 10^{-6}$
	14,5	8,90			
	10,0	10,50			
	6,6	13,50			
	4,6	15,50			

Таблица 2

**Результаты исследования кинетики реакции щелочных солей  
карбанионов и карбазола с ОЭ в ТГФ при 25°**

Анион	Катион	Диапазон концентраций инициатора $c \cdot 10^5$ , моль/л	$k_d \cdot 10^{10}$ , моль/л	$k_p^\pm$	$k_p^-$	$k_p^-/k_p^\pm$
				л/моль·сек		
Политоланил Полистирил	Na <sup>+</sup>	4,6—16,1	3400	0,065	~ 1,1	~ 17
	Li <sup>+</sup>	0,25—1,7	1700 *	$7,2 \cdot 10^3$	~ 200	~ 0,03
	Na <sup>+</sup>	4,1—12,5	1500 *	13,8	182	13
	K <sup>+</sup>	2,2—19,5	710 *	6,0	200	33
	Rb <sup>+</sup>	1,3—10,6	410 *	3,4	195	57
	Cs <sup>+</sup>	1,9—10,6	165 *	1,7	207	122
Поли- $\alpha$ -метилстирил Карбазил	Na <sup>+</sup>	0,52—17,8	395 **	120	2900	24
	Na <sup>+</sup>	3,5—19,5	12,5	$6 \cdot 10^{-5}$	0,125	2080
	K <sup>+</sup>	3,5—17,4	1,13	$7,4 \cdot 10^{-4}$	0,105	140

\* По данным работы [1]. \*\* По данным работы [10].

рафенилборатов соответствующих металлов, подавляющих диссоциацию карбанионных солей (пунктирные линии на рис. 1). Эти данные, а также хорошее совпадение констант скорости реакции свободных полистирольных анионов в присутствии различных катионов являются дополнительным подтверждением корректности кинетического подхода.

Как видно из таблицы, относительно небольшое различие в реакционной способности ионов и ионных пар в реакциях ОЭ является общей закономерностью и свойственно различным анионным системам. Величина от-

ношения  $k_p^-/k_p^\pm$  для карбанионов едва превышает два порядка, а в случае противоионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  лежит в пределах 10—30. Совершенно особняком стоит в этом ряду литий.

Проследим некоторые закономерности рассматриваемых реакций, являющихся моделью реакций роста, осложненных в полимеризации эпоксидов рядом обстоятельств. Прежде всего, обращает на себя внимание рост констант скорости реакции свободных анионов с возрастанием прочности их ионных пар, например с  $\text{Na}^+$ , характеризуемой  $k_d$ . На рис. 2 эта корреляция представлена в логарифмических координатах.

Зависимость отражает, на наш взгляд, роль нуклеофильности, являющейся основным фактором в реакциях присоединения анионов к эпоксидному циклу. Плотность заряда на карбанионе тетрамера  $\alpha$ -метилстирила и, следовательно, его нуклеофильность по отношению к атакуемому углероду эпоксида повышаются по сравнению с полистирил-анионом за счет индуктивного эффекта метильной группы, а на анионе политолана соответственно понижаются из-за сопряжения с системой двойных связей. Такая тенденция приводит, с одной стороны, к уменьшению реакционной способности аниона в ряду тетрамер  $\alpha$ -метилстирила > полистирол > политолан, и, с другой стороны, — к падению в том же ряду  $k_d$  из-за роста электростатического взаимодействия в ионной паре.

При переходе к ионной паре нуклеофильность аниона скорее всего остается неизменной, на что указывают, в частности, близкие по величине отношения  $k_p^-/k_p^\pm$  для ионных пар различных анионов с  $\text{Na}^+$ . Вариация этого отношения с противоионом может быть, таким образом, целиком отнесена за счет эффекта катиона, который может заключаться в изменении условий поляризации молекулы мономера главным образом из-за электрофильной активации последнего, в стерическом влиянии, а также в дополнительной электростатической энергии разделения ионов в ионной паре в стадии активации.

Из этих эффектов только первый благоприятствует увеличению реакционной способности ионной пары с уменьшением радиуса катиона, очень четко выраженному в ряду солей полистирола, особенно в случае  $\text{Li}^+$ , где активность ионной пары значительно превосходит активность свободного аниона. Высокая эффективность пузырькового механизма является, видимо, наиболее логичным объяснением низких значений  $k_p^-/k_p^\pm$  в реакциях эпоксидов.

Нельзя, однако, забывать, что с уменьшением радиуса катиона увеличивается вклад дополнительной сольватации его в переходном состоянии, играющей существенную роль в процессах анионной полимеризации [5].

Особое положение среди исследованных солей занимают карбазилы (табл. 2). Исключительно низкая реакционная способность аниона и ионных пар связана, по-видимому, со стericескими препятствиями реакции, обусловленными структурой инициатора. Здесь вполне уместна аналогия с солями флуорена, имеющего аналогичную структуру, которые не инициируют полимеризацию даже такого активного мономера, как стирол [1].

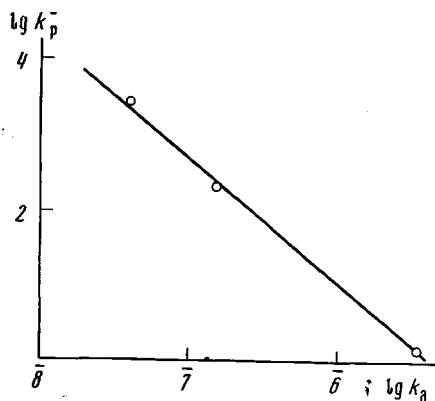


Рис. 2. Корреляция между константой скорости реакции роста карбаниона с ОЭ и константой диссоциации его на триевой соли в ТГФ при 25°

вают, в частности, близкие по величине отношения  $k_p^-/k_p^\pm$  для ионных пар различных анионов с  $\text{Na}^+$ . Вариация этого отношения с противоионом может быть, таким образом, целиком отнесена за счет эффекта катиона, который может заключаться в изменении условий поляризации молекулы мономера главным образом из-за электрофильной активации последнего, в стерическом влиянии, а также в дополнительной электростатической энергии разделения ионов в ионной паре в стадии активации.

Из этих эффектов только первый благоприятствует увеличению реакционной способности ионной пары с уменьшением радиуса катиона, очень четко выраженному в ряду солей полистирола, особенно в случае  $\text{Li}^+$ , где активность ионной пары значительно превосходит активность свободного аниона. Высокая эффективность пузырькового механизма является, видимо, наиболее логичным объяснением низких значений  $k_p^-/k_p^\pm$  в реакциях эпоксидов.

Нельзя, однако, забывать, что с уменьшением радиуса катиона увеличивается вклад дополнительной сольватации его в переходном состоянии, играющей существенную роль в процессах анионной полимеризации [5].

Особое положение среди исследованных солей занимают карбазилы (табл. 2). Исключительно низкая реакционная способность аниона и ионных пар связана, по-видимому, со стericескими препятствиями реакции, обусловленными структурой инициатора. Здесь вполне уместна аналогия с солями флуорена, имеющего аналогичную структуру, которые не инициируют полимеризацию даже такого активного мономера, как стирол [1].

## Экспериментальная часть

Чистые ОЭ и ТГФ готовили по [16, 17]. Стирол и  $\alpha$ -метилстирол после осушки гидридом кальция дважды перегоняли на ректификационной колонке, карбазол и толан марки х.ч. дважды сублимировали в вакууме. «Живые» бифункциональные полимеры стирола (расчетный молекулярный вес ~2000) синтезировали быстрым смешением большого объема раствора стирола в ТГФ с небольшим объемом раствора комплекса нафталина с соответствующим щелочным металлом, приготовленного обычным образом [16, 17]. Тетramer  $\alpha$ -метилстирола с цинриевым противоионом получали взаимодействием растворенного в ТГФ мономера с зеркалом металлического натрия в течение 10 час. Карбазилы калия и натрия синтезировали реакцией карбазола с зеркалом металла в ТГФ [13], а «живой» политолан — при инициировании полимеризации толана натрийнафталином [18]. Образующийся при реакции политолана с ОЭ полимер не содержит водорасторимой фракции, т. е. является блок-сополимером. Кинетику реакции инициирования исследовали спектрофотометрически на приборах «Specord» и «Unicam SP-800», реагенты смешивали, разбивая тонкостенную ампулу с дозированной в нее манометрически ОЭ непосредственно в массе раствора соли.

Данные о характерных полосах поглощения и коэффициентах экстинкции солей полистирола взяты из [1], тетрамера  $\alpha$ -метилстирола — из [3, 10], карбазола — из [13] и политолана — из [18]. Методика исследования проводимости описана в работе [15].

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
30 VI 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
2. K. Takaya, H. Hirohara, M. Nakayama, N. Ise, Trans. Faraday Soc., **67**, 119, 1971; **68**, 51, 1972.
3. F. S. Dainton, K. M. Hui, K. J. Ivin, Europ. Polymer J., **5**, 387, 1968.
4. J. C. Favier, S. Boileau, P. Sigwalt, Europ. Polymer J., **4**, 3, 1968; G. Tergac, S. Boileau, P. Sigwalt, J. Chim. Phys., **65**, 1141, 1968.
5. G. Gee, W. C. E. Higginson, P. Levesley, K. J. Taylor, J. Chem. Soc., 1960, 1338.
6. J. E. Figueruelo, D. J. Worsfold, Europ. Polymer J., **4**, 439, 1968.
7. А. А. Соловьевъянов, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., **A14**, 1072, 1972.
8. M. Fisher, M. Szwarc, Macromolecules, **3**, 23, 1970.
9. Y. Ishii, S. Sakai, Ring opening polymerization, Ed. by K. C. Frisch, New York — London, 1969.
10. J. Comyn, F. S. Dainton, K. J. Ivin, Europ. Polymer J., **6**, 319, 1970.
11. D. N. Richards, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., **55**, 1644, 1959.
12. G. Finaz, P. Rempp, J. Parrot, Bull. Soc. chim. France, 1962, 262.
13. S. Boileau, P. Sigwalt, Bull. Soc. chim. France, 1968, 1418.
14. T. E. Hogen-Esch, J. Smid, J. Amer. Chem. Soc., **88**, 318, 1966.
15. А. А. Соловьевъянов, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., **A14**, 1963, 1972.
16. А. А. Соловьевъянов, К. С. Казанский, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., **B11**, 169, 1969.
17. А. А. Соловьевъянов, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., **A12**, 2114, 1970.
18. D. A. Dadley, A. G. Evans, J. Chem. Soc., **B**, 1968, 107.