

УДК 541 (64+127):547.422

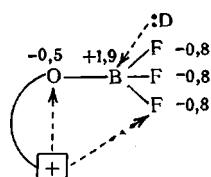
ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА КИНЕТИКУ
И МЕХАНИЗМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ

Г. В. Коровина, Д. Д. Новиков, Д. Я. Россина,
Т. В. Гриневич, Н. Г. Таганов, Р. А. Барзыкина,
Г. Н. Комратов, С. Г. Энтелис

Рассмотрено влияние реакционной среды на кинетику и механизм катионной полимеризации и сополимеризации простых циклических эфиров. Показано, что изменение условий сольватации реакционных центров компонентами системы, приводящее к существенному воздействию на характер протекания процесса, может быть достигнуто не только за счет изменения природы растворителя, но также введением в реакционную смесь малых добавок веществ, сольватирующих преимущественно катион или анион, или оба разноименных конца активного центра, существующего в виде циклической цвиттер-ионной пары.

Выяснение механизма катионной полимеризации простых циклических эфиров самым тесным образом связано с установлением природы растущего активного центра (АЦ). Проведенное нами всестороннее исследование процессов полимеризации и сополимеризации простых циклических эфиров — ТГФ, окиси пропилена (ОП), эпихлоргидрина (ЭХГ), нитрата глицидного спирта (НГС) — на BF_3 и его комплексах, а также анализ литературных данных [1] позволили достаточно обоснованно предположить существование АЦ в виде циклической ионной пары, образованной разноименными концами цвиттер-иона карбониевого или оксониевого типа.

Представление о растущей цепи как циклической цвиттер-ионной паре, особенно в средах с умеренной полярностью, предполагает сильную зависимость параметров процесса (его кинетики, молекулярно-массовых характеристик и состава продуктов реакции) от природы реакционной среды. Дело в том, что циклический цвиттер-ион (ЦЦИ) является очень своеобразной в кинетическом отношении частицей, имеющей несколько взаимосвязанных реакционных центров и способной к участию в ряде параллельных реакций. Если по аналогии с расчетами электронной заселенности орбиталей, выполненных для нейтральных донорно-акцепторных комплексов BF_3 с аминами или галогенидами алюминия с эфирами [2], положить, что в противоионе $-(-\text{OBF}_3)^-$, представляющем собой весьма прочный донорно-акцепторный комплекс, от 0 к В переносится 0,5 электрона, а на F заряды не изменяются, то заряды распределяются так, как это представлено на схеме



Такое распределение зарядов означает, что доноры типа простых циклических эфиров будут атаковать комплексный анион по бору, а положительно заряженные группы (например, катион) — по кислороду или фтору.

Эта способность ЦЦИ участвовать в ряде параллельных реакций проявляется в том, что в исследуемых системах наряду с реакцией роста цепи идут побочные реакции, которые приводят к появлению в реакционной смеси различного рода продуктов (кроме соединений с концевыми гидроксильными группами, еще и соединений с двойной C=C-связью, циклических, фторсодержащих [3, 4]) и соответственно к увеличению распределения.

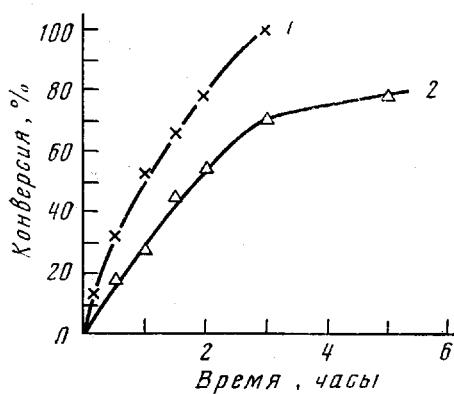


Рис. 1

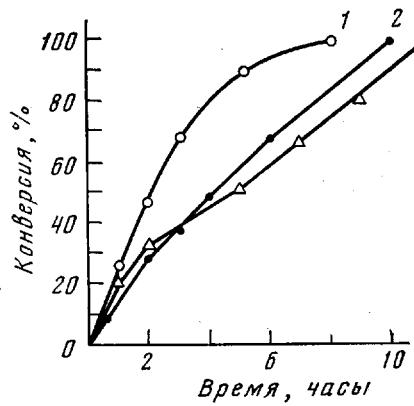


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые накопления сополимера ТГФ - ЭХГ в дихлорэтане (1) и диглиме (2); 15°, $[ТГФ]_0=[ЭХГ]=3$, $[BF_3 \cdot ТГФ]=[H_2O]_0=7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 2. Кинетические кривые накопления сополимера ТГФ - НГС в CCl_4 (1), дихлорэтане (2) и нитробензоле (3); 15°, $[ТГФ]_0=[НГС]_0=3$, $[BF_3 \cdot ТГФ]=[H_2O]_0=7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. в смеси: 1 - 8,7; 2 - 11,9; 3 - 13,3; Δv_D , см⁻¹: ТГФ - 90; НГС > 59; НБ - 21; ДХГ > 2; CCl_4 - 21

ния по молекулярной массе и типу функциональности. Соотношения между скоростями этих параллельных реакций сильно зависят от природы не только АЦ, но и мономера, растворителя и других компонентов системы, т. е. от природы среды, сolvатирующей реакционные центры цвиллериона. Именно эта способность реакционной среды существенным образом влиять на параметры реакции, такие как скорость, конверсия, молекулярно-массовые характеристики и состав образующихся продуктов, представляет дополнительные возможности для направленного воздействия на протекание процесса, основанные на изменении условий сolvатации.

Суммарное влияние среды на скорость и глубину полимеризации можно условно разделить на следующие отдельные микрoeffекты: 1) частичную сепарацию — разделение компонентов реакционной смеси за счет преимущественного концентрирования вблизи АЦ более полярного или более электронодонорного компонента раствора; 2) влияние диэлектрической проницаемости на акт продолжения цепи, т. е. реакцию диполь-ионная пара или диполь-ион; 3) влияние среды на положение равновесия ионная пара — ионы; 4) сolvатацию (электростатическую и специфическую) АЦ и противоиона растворителем и добавками, меняющую их реакционную способность.

Все эти эффекты тесно связаны друг с другом и представляют собой по существу различные стороны одного явления — сolvатации. Остановимся несколько подробнее на некоторых из перечисленных выше проявлениях воздействия среды на параметры процесса.

Рассматривая влияние растворителя на скорость полимеризации, надо иметь в виду, что в тех случаях, когда сolvатирующая способность растворителя превосходит таковую для мономера, происходит вытеснение

Таблица 4

Влияние добавок ПОП на выход и молекулярную массу полимера ОП при 10°
([BF₃]₀=1,3·10⁻² моль/л)

[ОП] ₀ , моль/л	Количество ПОП, добавлен- ного к [ОП] ₀ , %	α_{∞} , %	Циклический тетрамер ОП, %	\bar{M}_n продуктов реакции	\bar{M}_n с учетом циклического тетрамера ОП
0,7	0	100	21,4	510	660
	72,7	100	6,4		1090
2,1	0	56,5	31,8	430	725
	42,0	100	6,8		1170
3,3	0	39,6	54,4	350	850
	42,4	74,4	12,4		1220
4,8	0	32,6	59,0	340	980
	60,5	43,0	17,8		1230
7,3	0	18,4	61,2	340	1230
	45,4	23,2	29,3		1340

последнего из микрореакционной зоны вблизи АЦ. Это приводит к снижению его эффективной концентрации и, как следствие, к уменьшению наблюдаемой скорости реакции. Примером тому может служить резкое падение скорости реакции ТГФ с ЭХГ в диглиме по сравнению с дихлорэтаном, представленное на рис. 1*.

Если же сольватирующая способность мономера значительно выше, чем у других компонентов реакционной среды, его локальная концентрация вблизи положительно заряженного акцепторного АЦ будет выше средней концентрации в объеме (т. е. будет иметь место частичная сепарация мономера). Из результатов сополимеризации ТГФ с НГС в различных растворителях (рис. 2) следует, что с ростом электронодонорной силы ** растворителя, т. е. сольватирующей способности, скорость реакции падает. Уменьшение скорости реакции, наблюдавшееся в данном случае, происходит, несмотря на то что имеющее при этом место увеличение полярности среды способствует диссоциации ЦЦИ и, следовательно, увеличению его реакционной способности. Однако более сильным проявлением сольватации АЦ компонентами среды в данном случае оказывается уменьшение эффективной концентрации реагентов вблизи реакционных центров за счет увеличения электронодонорной силы растворителя. Именно падением концентрации более активного в сополимеризации мономера ТГФ в сольватной оболочке АЦ обусловлено уменьшение его содержания

* Мономеры, катализатор и растворители готовили по методикам, описанным в [3, 5–8]. Сополимеризацию ТГФ с α -окисями и анализ состава сополимера проводили по методике [5], полимеризацию ОП и анализ продуктов реакции – по [9], полимеризацию ТГФ и определение концентрации АЦ – по [10, 11].

** За меру электронодонорной силы основания $\Delta\nu_D$ (см^{-1}) по Горди [12] принята величина сдвига полосы О–D дейтерометанола, наблюдавшаяся в соединении, относительно бензола.

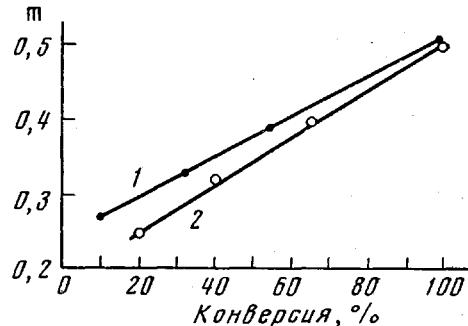


Рис. 3. Состав сополимера ТГФ – НГС (m – мольная доля НГС в сополимере) в дихлорэтане (1) и CCl_4 (2); 15°, $[\text{TGF}]_0 = [\text{HGS}]_0 = 3$, $[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}] = [\text{H}_2\text{O}]_0 = 7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

в сополимере, полученном в начале реакции в дихлорэтане по сравнению с результатами в CCl_4 (рис. 3).

Следует заметить, что изменение условий сольватации АЦ, приводящее к заметному воздействию на характер протекания процесса, может быть достигнуто не только за счет изменения природы растворителя, но также введением в полимеризующуюся систему очень малых добавок веществ, сольватирующих преимущественно катион или анион, или оба разноимен-

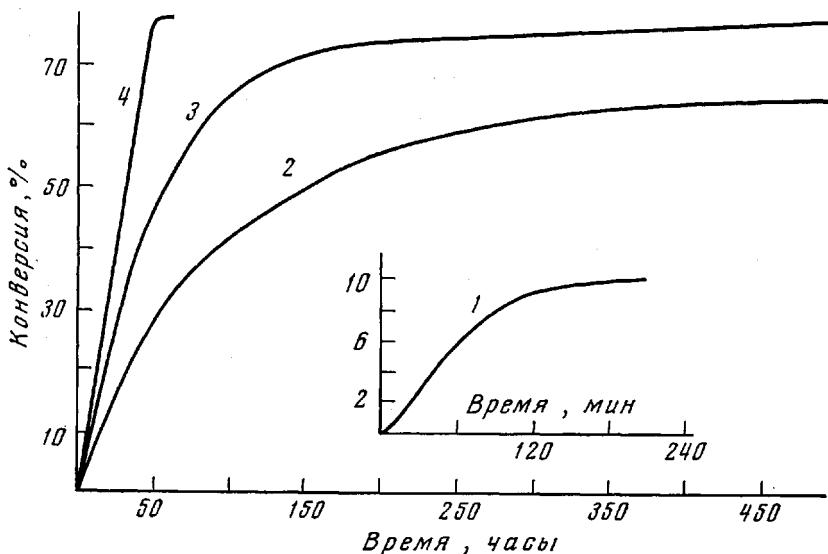


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ТГФ в масце при 20°; $[\text{BF}_3] = [\text{ОП}] = 10^{-2}$ моль/л; $[\text{NaClO}_4] \cdot 10^2$, моль/л: 1 - 0; 2 - 1; 3 - 5; 4 - 10

ных конца циклической цвиттер-ионной пары. Так, например, сильный донор — полиоксипропиленгликоль (ПОП) достаточно высокой молекулярной массы, будучи добавлен в зону реакции при гомополимеризации ОП, в основном сольватирует катионный конец и подавляет его активность, что приводит не только к замедлению процесса полимеризации [9], но и к уменьшению скорости других реакций с его участием. Как видно из

Таблица 2
Изменение концентрации АЦ при полимеризации ТГФ в присутствии NaClO_4
(20°, $[\text{TGF}]_0 = 12,3$ моль/л,
 $[\text{BF}_3] = [\text{ОП}] = 10^{-2}$ моль/л)

$[\text{NaClO}_4]$ $[\text{BF}_3]$	$[\text{АЦ}]_{\text{макс.}}$ % к $[\text{BF}_3]_0$	$k_p^* \cdot 10^4$, л/моль·сек
0	10	4,2
1	40	0,13
5	60	0,20
10	90	0,39

* $k_p = d[\text{M}]/dt / [\text{АЦ}] \cdot ([\text{M}] - [\text{M}]_{\text{равн}})$.

табл. 1, при этом снижается как скорость циклообразования (циклического тетрамера ОП образуется меньше), так и скорость гибели цепи за счет отрыва фтора катионным концом, в результате чего предельный выход α_∞ полимера увеличивается. В данном случае увеличение концентрации введенного ПОП молекулярной массы 2000 было вызвано необходимостью получения ощущимой разницы в количествах побочных продуктов, концентрацию которых можно было бы измерить методом гель-проникающей хроматографии для вычисления M_n .

Как видно из рис. 4, добавки перхлората натрия существенно изменяют кинетику полимеризации ТГФ, инициированную системой BF_3 — ОП. В отсутствие соли имеет место довольно быстрая реакция, которая пре-

кращается при небольших степенях превращения. Введение в полимеризующуюся систему NaClO_4 (1 : 1 по отношению к BF_3) приводит к резкому замедлению процесса и возрастанию конечного выхода полимера (кривая 2). При дальнейшем возрастании концентрации добавленной соли (до 5-и 10-кратного избытка по отношению к BF_3) наблюдается увеличение скорости реакции, которая достигает равновесной степени превращения. Как следует из данных непосредственного определения концентрации АЦ, представленных в табл. 2, введенная в полимеризующуюся систему соль сольватирует оба конца ЦЦИ — и катион, и анион, уменьшая их реакционную способность, что приводит к падению скорости роста и еще в большей степени скорости обрыва (последняя представляет собой передачу BF_3 мономеру [10]), т. е. добавки соли влияют не только на реакционную

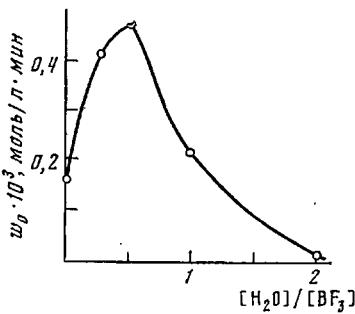


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации ТГФ в массе от соотношения $[H_2O]_0/[BF_3]$; 20° , $[BF_3]=[ОП]=10^{-2}$ моль/л

Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации ТГФ в массе при 20° и $[BF_3]=[ОП]=10^{-2}$ моль/л; $[HM]/[BF_3]=0$ (1), 3 (2), 10 (3) и 20 (4)

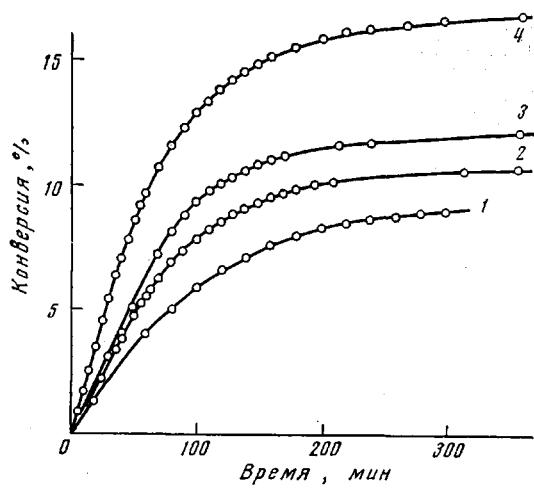


Рис. 6

способность АЦ, но и (через подавление реакции гибели) на их концентрацию, что приводит к изменению скорости полимеризации.

Аналогичное «защитное» действие на АЦ полимеризации оказывает введение в полимеризационную систему малых добавок воды (до 0,5 по отношению к BF_3 — см. рис. 5) или такого сильного электроноакцептора как нитрометан. Как видно из рис. 6, скорость полимеризации ТГФ и предельная степень превращения с увеличением концентрации добавленного нитрометана возрастают, что, судя по результатам измерения молекулярной массы и $[AЦ]$, связано с увеличением концентрации АЦ. В данном случае защитное действие нитрометана заключается в сольватации им анионного конца циклической цвиттер-ионной пары, препятствующей передаче BF_3 мономеру.

Таким образом, полученные результаты по влиянию среды на катионную полимеризацию и сополимеризацию простых циклических эфиров свидетельствуют о больших возможностях управления подобными процессами и их модификации путем целенаправленного воздействия на отдельные микроэффекты сольватации.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. G. Entelis, G. V. Korovina, Makromolek. Chem., 175, 1253, 1974.
 2. Е. Н. Гурьянова, Н. П. Гольдштейн, А. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», 1973.
 3. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
 4. С. Г. Энгелис, Г. В. Коровина, А. И. Кузнецов, Высокомолек. соед., A13, 1438, 1971.
 5. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A12, 995, 1970.
 6. Я. И. Эстрин, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A10, 2589, 1968.
 7. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1964.
 8. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
 9. Д. Д. Новиков, Диссертация, 1970.
 10. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстрин, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A10, 315, 1968.
 11. Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A16, 906, 1974.
 12. W. Gordy, S. C. Stanford, J. Chem. Phys., 9, 204, 1941.
-