

УДК 541.64:537.311

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
«ЖИВОГО» ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ЕГО МОДЕЛЕЙ

Птицына Н. В., Казакевич В. К., Казанский К. С.

Проведено детальное кондуктометрическое исследование «живого» полиэтиленоксида и его моделей в ТГФ с противоионом K^+ при 20°. Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности полимера количественно согласуется с данными по его ассоциации при концентрациях $>10^{-3}$ моль/л. Установлено, что константа диссоциации низкомолекулярных алкоголятов $C_2H_5(OCH_2H_4)_nO^-K^+$ возрастает с длиной цепи, что характерно и для аналогичных моделей, привитых на ПС. Эти факты обсуждаются с точки зрения сольватации концевой ионной пары атомами кислорода собственной цепи. Эти же взаимодействия ослабляют влияние сильносольватирующих агентов — краунов и криптатов, что следует из данных по электропроводности и кинетических измерений.

Как было установлено ранее [1], «живой» полиэтиленоксид (ПЭО) в ТГФ с противоионами K^+ и Cs^+ проявляет весьма низкую склонность к диссоциации — константы равновесия при 20° составляют $1,8 \cdot 10^{-10}$ и $2,7 \cdot 10^{-10}$ моль/л соответственно. Термодинамические характеристики диссоциации этого полимера хорошо согласуются с представлениями о контактной природе ионных пар. Так, например, межионное расстояние a , рассчитанное по уравнению Фуосса [2] из константы диссоциации с Cs^+ , составляет 3,10 Å, тогда как сумма кристаллических радиусов ионов равна 3,04 Å. Столы же удовлетворительное соответствие с экспериментом получено при расчете теплоты и энтропии диссоциации по уравнениям Денисона — Рамси [3] в случае Cs^+ , однако для K^+ необходимо было принять дополнительную специфическую сольватацию катиона при диссоциации.

Ряд важнейших вопросов остались, однако, нерешенными. Обращали на себя внимание, в частности, отклонения от закона $\lambda \sim c^{-1/2}$ (λ — эквивалентная электропроводность, c — концентрация) в области высоких концентраций активных центров, где ионные пары ассоциированы в тримеры [1, 4], что характерно и для других полимеров — полипропиленсульфида [5], полиметилметакрилата [6] и т. д. Значительно более низкие величины констант диссоциации низкомолекулярных алкоголятов [7] позволяли предположить, что полимерная цепь играет особую роль в сольватации концевой ионной пары. Об этом же свидетельствовали кинетические данные [1]. Эти и ряд других проблем побудили нас к более детальному кондуктометрическому исследованию ПЭО и его моделей с противоионом K^+ в ТГФ.

Как и в прежних работах [1, 4, 8], все операции получения, дозировки и разбавления производили с использованием высоковакуумной техники. «Живые» ПЭО и ПС получали из калиевой соли димера α -метилстирола, концентрацию которого контролировали спектрофотометрически [9] и титрованием. Алкоголятmonoэтилового эфира этиленгликоля получали реакцией в ТГФ с зеркалом калия. Время реакции было выбрано по аналитическим данным так, чтобы препятствовать образованию значительной концентрации растворенного металла, и составляло ~1 час при 20°. Дозировку малых порций окиси этилена (ОЭ) осуществляли по давлению из калиброванных объемов и контролировали взвешиванием. В качестве сольватирующих добавок использовали коммерческие крауны и крипрат [2, 2, 2], причем дициклогексил-18-краун-6

представлял собой смесь транс- и изо-изомеров. Проводимость растворов измеряли на приборах Е7-4 на частоте 1000 Гц и ВМ-484 (Tesla) на частоте 1547 Гц в цельнопаяемых ячейках с гладкими платиновыми электродами и постоянными 0,1628 и 0,0686 см⁻¹, калиброванными по KCl.

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности «живого» ПЭО в более широком, чем ранее, интервале; результаты для 0 и 40° взяты из работы [1]. Анализ возможных вариантов трактовки полученной зависимости с учетом данных об ассоциации «живых» полимеров ОЭ привел нас к следующей схеме:



где AB – ионная пара. Возможно, что диссоциация тримеров идет по иной, чем (3), схеме, но важно было, чтобы наклон кривых на рис. 1 соответствовал -0,5 в области высоких концентраций, что отвечает распаду на две частицы. Отсутствие проявлений этой диссоциации в кинетических данных вряд ли возможно при диссоциации с образованием A⁻.

На основании системы равновесий (1)–(3) в сочетании с уравнениями баланса

$$c_0 = [AB] + 3[(AB)_3] + [A^-] + 3[A_3B_2^-] \quad (4)$$

$$[B^+] = [A^-] + [A_3B_2^-] \quad (5)$$

были выполнены расчеты эквивалентной электропроводности λ, которую полагали аддитивной функцией вкладов всех ионов с соответствующими подвижностями

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{\kappa}{c_0} = \frac{[A^-]}{c_0} U_0 + \frac{[A_3B_2^-]}{c_0} U'_0 + \frac{[B^+]}{c_0} V_0 = \\ &= \frac{[A^-]}{c_0} (U_0 + V_0) + \frac{[A_3B_2^-]}{c_0} (U'_0 + V_0), \end{aligned} \quad (6)$$

где κ – удельная электропроводность. Величины подвижностей анионов U_0 и U'_0 были приняты равными друг другу ($U_0 = \lambda_{0^-} = 28,0 \text{ см}^2/\text{ом}\cdot\text{моль}$ [1]), что не вносит существенной погрешности, так как большая часть проводимости осуществляется катионом ($V_0 = \lambda_{0^+} = 47,3 \text{ см}^2/\text{ом}\cdot\text{моль}$). Результаты расчетов показаны на рис. 1*. Наилучшее соответствие эксперименту получено для набора констант, приведенного ниже.

Параметр	$K_d, \text{ моль}/\text{л}$	$K_a, \text{ л}^2/\text{моль}^2$	$K_p, \text{ моль}/\text{л}$
Расчеты	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^{-9}$
Экспериментальные данные	$2,1 \cdot 10^{-10} **$	$3,0 \cdot 10^4 ***$	–

На рис. 1 приведены также расчетные кривые для случая, когда K_d очень мала, а диссоциация тримеров не вносит вклада в общую проводимость. Для этого варианта характерна линейная зависимость в полулогарифмических координатах с наклоном -5/6, что нетрудно показать и аналитически. Действительно, в области ассоциации ионных пар, где $[(AB)_3] = c_0/3$, в отсутствие равновесия (3) получим

$$[B^+] = \frac{K_d^{1/2}}{(3K_a)^{1/6}} c_0^{1/6}, \quad (7)$$

* Расчеты выполнены на ЭВМ «Мир-4», авторы благодарят С. А. Дубровского за помощь в подготовке программы и проведение расчетов.

** Из проводимости по Фуоссу [1].

*** Экстраполяция по кинетическим данным [4].

что при подстановке в уравнение (6) дает

$$\lambda = \frac{K_d^{1/4} \lambda_0}{(3K_a)^{1/4}} c_0^{-1/4}, \quad (8)$$

где $\lambda_0 = U_0 + V_0$.

Таким образом, положительные отклонения проводимости «живых» полимеров от классического наклона Фуосса, равного $-0,5$, в области относительно высоких концентраций, наблюдавшиеся в ряде систем [5, 6], не могут быть объяснены простой ассоциацией без принятия дополнительного распада ассоциатов на комплексы ионы.

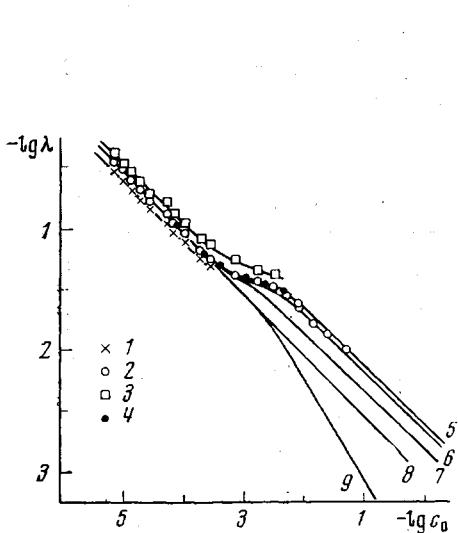


Рис. 1

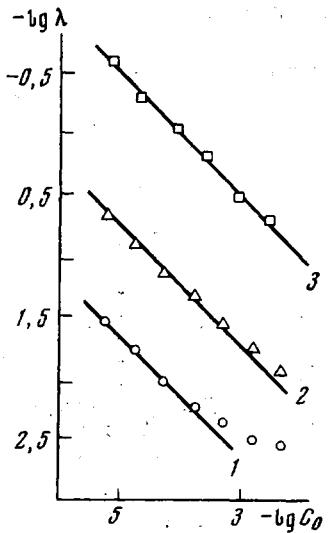


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности λ ($\text{см}^2/\text{ом}\cdot\text{моль}$) «живого» ПЭО от концентрации (c_0 , моль/л) при 0 (1), 20 (2) и 40° (3) в ТГФ; опыты с добавкой ОЭ (4). Кривые рассчитаны по схемам (1)–(3) с параметрами $K_d = 1,8 \cdot 10^{-10}$ моль/л, $K_a = 3 \cdot 10^{-4}$ моль 2 /моль 2 и $K_d' = 7 \cdot 10^{-9}$ (5), $5 \cdot 10^{-9}$ (6), $3 \cdot 10^{-9}$ (7), $5 \cdot 10^{-10}$ (8) и 10^{-14} моль/л (9)

Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации алкоголятов структуры $C_2H_5(OCH_2CH_3)_nO^-K^+$ при $n=1$ (1), 20 (2) и 1 с добавкой дигидроксекисил-18-краун-6 (3) ($c_{\text{краун}}/c_0 = 1,2 : 1,0$)

К оценке констант диссоциации в области 10^{-2} моль/л и выше, несомненно, следует относиться с осторожностью в связи с тем, что здесь вряд ли применим концентрационный подход, и мы не придаем этим величинам какого-то абсолютного смысла.

Измерения проводимости, выполненные сразу после введения ОЭ в раствор, показывают (рис. 1), что мономер не изменяет характера равновесной сольватации ионных пар. Такую роль могут выполнять атомы кислорода полимера, однако непосредственно в ходе полимеризации это крайне трудно установить, хотя ряд эффектов указывает на такого рода взаимодействия [10, 11].

Для выяснения влияния ПЭО-цепи на диссоциацию ионной пары нами изучена проводимость алкоголятаmonoэтилового эфира этиленгликоля и продуктов присоединения к нему различного количества ОЭ. На рис. 2 в качестве примера приведены концентрационные зависимости для некоторых объектов исследования. «Нормальный» наклон этих зависимостей, равный $-0,5$, указывает на простую диссоциацию, что позволяет рассчитать константы диссоциации. Величины проводимости и рассчитанные по Фуоссу [12] константы диссоциации для изученных систем приведены в

таблице. В расчетах использовали значения подвижностей анионов λ_0^- , полученных по эмпирическим уравнениям [13], либо из плотности соответствующегоmonoэфира гликоля. Ошибка в оценке подвижности аниона неизначительно отражается на результатах.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что склонность алкоголятов к диссоциации резко возрастает с длиной цепи. Аналогичный эффект наблюдается и в ДМСО, правда, в значительно меньшей степени: константы диссоциации метилата и трет. бутилата калия по данным [7, 16] составляют $3,2 \cdot 10^{-3}$ и $3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно, тогда как «живой» полиэтиленоксид-калий в тех же условиях почти полностью диссоциирует на ионы, и его константа диссоциации, согласно оценке [17], равна $4,71 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Константы диссоциации полиоксоалкоголятов калия $C_2H_5(OCH_2H_4)_nO^-K^+$ в ТГФ при 20°

n	Добавка	$\lambda \cdot 10^*$	λ_0^-	K_D , моль/л
		см ² /ом·моль		
1	—	0,070	71,5	$3,5 \cdot 10^{-13}$
1	—	0,070	49,8 **	$5,2 \cdot 10^{-13}$
4	—	0,074	45,6	$6,4 \cdot 10^{-13}$
6	—	0,151	39,7	$3,0 \cdot 10^{-12}$
20	—	0,563	23,1	$6,4 \cdot 10^{-11}$
1 ***	—	0,297	9,8	$2,7 \cdot 10^{-11}$
6	Дибензо-18-краун-6	1,02	39,7	$1,4 \cdot 10^{-10}$
20	То же	1,11	23,1	$2,5 \cdot 10^{-10}$
1	Дициклогексил-18-краун-6	6,57	71,5	$3,1 \cdot 10^{-9}$
20	То же	5,35	23,1	$5,8 \cdot 10^{-9}$
1	Крипрат[2,2,2]	57,6	1,5	$3,1 \cdot 10^{-7}$

* Эквивалентная электропроводность при 10^{-4} моль/л.

** Рассчитана из плотности monoэтилового эфира этиленгликоля.

*** «Живой» ПС с одной привитой молекулой ОЭ.

П р и м е ч а н и е. Величина λ_0^+ была во всех случаях принята равной $47,3$ см²/ом·моль, исключая опыт с крипратом, где она равна $32,1$ см²/ом·моль [15].

В ТГФ влияние длины цепи на диссоциацию ионной пары запределяется при степени полимеризации, равной 6–10, что может соответствовать заполнению ближней сольватной сферы катиона мономерными звеньями. Высокая гибкость ПЭО-цепи, характеризуемая, в частности, величиной

$(\bar{h}_0^2/\bar{h}_{0(\text{своб})}^2)^{1/2}=1,55$ [18] или низким значением барьера *транс-гош-изомеризации*, составляющим 300–500 кал/моль [19], благоприятствует взаимодействию кислородов собственной цепи с концевой ионной парой. Предварительные квантовохимические расчеты показывают [11], что наблюдаемые эффекты не могут быть объяснены изменением плотности заряда на концевом кислороде и понижением электростатической прочности ионной пары.

Эффект возрастания проводимости наблюдался также при присоединении ОЭ к «живому» ПС [11]. Резкое падение проводимости при первом присоединении окиси обусловлено образованием аллоксидной ионной пары, которая значительно более прочна, чем соответствующая карбанионная. Затем проводимость возрастала, достигая предела при $n=3-5$, что качественно согласуется с данными [14].

Полученные результаты, несомненно, свидетельствуют об автосольватации катиона контактной ионной пары ближайшими к концу цепи кислородами макромолекулы. Так факт, что кинетические и термодинамические проявления такой сольватации наблюдаются и при крайне низких

концентрациях, подчеркивает внутримолекулярный характер взаимодействия. Видимо, под влиянием более сильной сольватации катиона цепью проходит частичная абстракция катиона, что приводит к соответствующим последствиям, хотя прямых доказательств такой абстракции в настоящее время нет. Существенно неясным моментом является механизм участия в проводимости катиона, захваченного цепью полимера.

Сильнейшие сольватационные эффекты, как известно, дают циклические полилиганды (крауны, криптаты), в ряде случаев приводя к практически полному разделению ионных пар. Мы также исследовали их влияние на диссоциацию олигомерных алкоголятов; результаты приведены в таблице.

Как видно, сильное влияние добавок на диссоциацию низкомолекулярной модели резко затухает с длиной цепи. Наблюдаемые эффекты хоро-

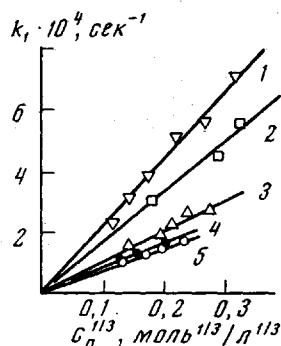


Рис. 3. Зависимость константы скорости первого порядка от концентрации активных центров при полимеризации ОЭ в присутствии дибензо-18-крауна-6 в ТГФ при 80°: $c_{\text{краун}}/c_0 = 0$ (1), 0,17 (2), 0,52 (3), 1,17 (4) и 1,28 (5)

шо согласуются со способностью вводимых добавок к сольватации K^+ . В частности, крипрат [2, 2, 2] повышает константу диссоциации алкоголятной пары до $3,1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, что соответствует по Фуоссу $a=4,8 \text{ \AA}$ или, за вычетом размера иона кислорода ($1,33 \text{ \AA}$), это составит около $3,5 \text{ \AA}$. По данным [14], калий в комплексе с крипратом имеет размер $\sim 4,9 \text{ \AA}$ и, следовательно, даже в этом случае не достигается состояние сольватно-разделенной ионной пары.

Ослабленное цепью влияние дибензо-18-крауна-6 на свойства растущей ионной пары позволяет качественно объяснить обнаруженный нами ранее [20] эффект подавления скорости полимеризации ОЭ теми же добавками (рис. 3). Подчеркнем, что эти результаты получены в области концентраций, где активные центры ассоциированы. Поскольку несомненно, что сольватация активных центров крауном должна снижать прочность ассоциатов и приводить к их частичному распаду, влияние крауна на кинетику обусловлено скорее всего понижением константы скорости роста цепи. Одно из вероятных объяснений — невозможность десольватации в активированном состоянии, которая играет значительную роль в кинетике полимеризации. В случае других мономеров, например пропиленсульфида, этот эффект, видимо, компенсируется образованием значительной доли более активных состояний — ионов или сольватно-разделенных ионных пар. В случае ОЭ значительной активации ионных пар в кинетическом смысле можно добиться, согласно [21], только введением крипратов.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Соловьев, K. C. Казанский, Высокомолек. соед., A14, 1063, 1972.
2. R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5059, 1958.
3. J. T. Denison, J. B. Ramsey, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2615, 1955.
4. A. A. Соловьев, K. C. Казанский, Высокомолек. соед., A12, 2114, 1970.

5. S. Boileau, P. Sigwalt, *Europ. Polymer J.*, 3, 57, 1967.
 6. J. E. Figueruelo, *Makromolek. Chem.*, 131, 63, 1970.
 7. E. C. Steiner, R. O. Trucks, J. D. Starkey, J. G. Exner, *Polymer Preprints*, 9, 1135, 1968.
 8. K. S. Kazanskii, A. A. Solovyanov, S. G. Entelis, *Europ. Polymer J.*, 7, 1421, 1971.
 9. J. Comin, K. J. Ivin, *Europ. Polymer J.*, 5, 587, 1969.
 10. К. С. Казанский, Сб. Итоги науки и техники, серия «Химия и технология высокомолекулярных соединений», т. 9, ВИНИТИ, 1977, стр. 5.
 11. К. С. Казанский, Н. В. Птицына, С. А. Дубровский, В. К. Казакевич, П. А. Берлин, С. Г. Энгелис, Докл. АН СССР, 234, 858, 1977.
 12. R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 488, 1935.
 13. J. Comin, F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Europ. Polymer J.*, 6, 319, 1965.
 14. И. Берлинова, И. Панайотов, Хр. Цветанов, Материалы V Международного симпозиума «Полимеры-75», Варна, 1975, стр. 137; I. V. Berlinova, I. M. Panayotov, Ch. B. Tsvetanov, *Europ. Polymer J.*, 12, 485, 1976.
 15. P. Hemery, S. Boileau, P. Sigwalt, *J. Polymer Sci., C* 52, 189, 1975.
 16. J. H. Exner, E. C. Steiner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1782, 1974.
 17. А. А. Соловьев, К. С. Казанский, Высокомолек. соед., A14, 1972, 1972.
 18. D. R. Beech, C. Booth, *J. Polymer Sci.*, 7, A-2, 575, 1969.
 19. K. Matsuzaki, H. Ito, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 12, 2507, 1974.
 20. K. S. Kazanskii, A. A. Solovyanov, A. N. Tarasov, *International Symposium on Macromolecules*, Helsinki, 1972, p. 87.
 21. S. Boileau, B. Kaempf, J. M. Lehn, F. Schue, *Polymer Letters*, Ed., 12, 203, 1974.
-