

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 3

1978

УДК 541.64:547.473

ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ПРОЦЕССАХ
КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ β -ПРОПИОЛАКТОНА
И ϵ -КАПРОЛАКТОНА В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Беленюкай Б. Г., Левенко А. И., Людвиг Е. Б.

Методами кинетики и кондуктометрии показано, что процесс полимеризации β -пропиолактона при 20°, инициированный $(C_2H_5)_2(HO)SbCl_6$, и начальные стадии процесса полимеризации ϵ -капролактона при 50°, инициированного $(C_2H_5)_3OSbCl_6$ и $(C_2H_5)_3OSbF_6$, протекают при полной диссоциации растущих концов цепи на свободные ионы. В области малых исходных концентраций мономера в этих системах наблюдается ассоциация ионов в ионные пары и ионные тройники и переход к иному механизму роста цепи, при котором активными центрами являются тройники

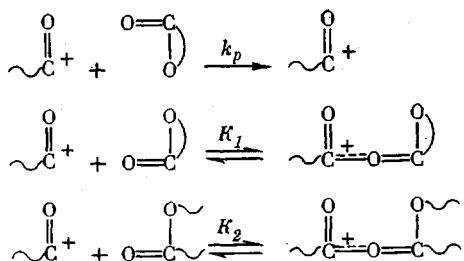


типа $\sim C^+ A^- + C \sim$. Это проявляется в уменьшении скорости процесса и электропроводности системы и увеличении порядка реакции по инициатору.

Вопрос о роли противоиона в процессах катионной полимеризации гетероциклов является одним из основных вопросов механизма этих процессов. Форма и степень взаимодействия катиона с анионом в стадии роста цепи, определяемые природой компонентов и конкретными условиями процесса, могут проявить себя как в кинетических закономерностях реакции, так и в структуре и свойствах образующихся полимеров. В области катионной полимеризации лактонов этот вопрос рассматривался подробно только на примере полимеризации гликолида [1].

В настоящей работе рассмотрена природа растущих концов цепи при полимеризации ϵ -капролактона (КЛ) с оксониевыми солями, имеющими противоион $SbCl_6^-$ и SbF_6^- и при полимеризации β -пропиолактона (ПЛ) в присутствии аниона $SbCl_6^-$ в хлористом метилене при вариации условий процесса.

Ранее [2, 3] было показано, что процессы полимеризации ПЛ и КЛ, инициируемые диалкилоксониевой солью $(C_2H_5)_2HO^+SbCl_6^-$,* характеризуются следующей совокупностью реакций **:



* Природа инициатора была установлена позднее [4].

** Данные о сополимеризации лактонов, полученные в последнее время, свидетельствуют в пользу того, что акт роста цепи связан, по-видимому, с предварительной координацией молекулы мономера.

Скорость при этом описывается уравнением

$$v = \frac{k_p c M}{K_1 + K_2 (M_0 - M)}, \quad (1)$$

а начальные скорости не зависят от концентрации мономера

$$v_0 = \frac{k_p c}{K_1} \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) будут в равной степени справедливыми как для случая, когда растущие концы цепи существуют в диссоциированной фор-

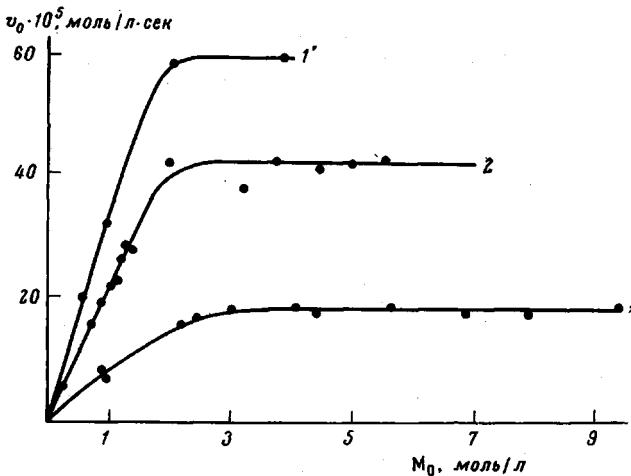


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации КЛ и ПЛ от начальной концентрации мономеров в хлористом метилене;

1 — КЛ с инициатором $(C_2H_5)_2HO + SbCl_6^-$ ($2,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л),
1' — $(C_2H_5)_3O + SbF_6^-$ ($8,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 2 — ПЛ с инициатором
 $(C_2H_5)_2HO + SbCl_6^-$ ($2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 1, 1' — 50, 2 — 20°

ме, и процесс ведут свободные ионы, так и для случая, когда они полностью ассоциированы в ионные пары, и процесс ведут ионные пары. Очевидно, что в случае ассоциации в ионные пары можно ожидать заметного влияния противоиона на процесс, с одной стороны, и низкой электропроводности системы — с другой.

С целью выявления роли противоиона в процессе полимеризации КЛ была исследована кинетика его полимеризации под действием $(C_2H_5)_3OSbF_6$ при 50° в растворе хлористого метилена. Процесс полимеризации исследовали методом ПМР на приборе Brüker HX-270.

На рис. 1 начальные скорости этого процесса при вариации концентрации мономера (кривая 1') сопоставлены с аналогичными результатами для процессов полимеризации КЛ и ПЛ с диалкилоксониевой солью $(C_2H_5)_2HO^+SbCl_6^-$, опубликованными ранее [3, 5].

Все три процесса описываются уравнением (2) при концентрациях мономера выше некоторого предела. Следует отметить, что в этой области концентраций между системами КЛ — $(C_2H_5)_3OSbF_6$ и КЛ — $(C_2H_5)_2HO^+SbCl_6^-$ не наблюдается никаких различий. Отношения констант k_p/K_1 для противоионов SbF_6^- и $SbCl_6^-$ полностью совпадают.

Температурная зависимость этих констант в аррениусовых координатах, найденная при вариации температуры от 30 до 90°, также дает одну прямую для обеих систем.

Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что процесс в рассматриваемых системах протекает на свободных ионах при полной диссоциации растущих концов полимерной цепи. Можно полагать, что для КЛ ввиду

изменения концентрации основных групп по ходу процесса это будет справедливым только для его начальных стадий. Вероятность такой диссоциации обусловлена высокой диэлектрической постоянной КЛ ($\epsilon_{\text{КЛ}}^{50^\circ} = 32,8$) и ПЛ ($\epsilon_{\text{ПЛ}}^{20^\circ} = 44^*$) [3].

Вывод о полной диссоциации растущих концов цепей для систем ПЛ — $(C_2H_5)_2HO^+SbCl_6^-$ и КЛ — $(C_2H_5)_3O^+SbF_6^-$ был подтвержден методом электропроводности. На рис. 2 в координатах уравнения Кольрауша для сильных электролитов представлены данные об электропроводности этих си-

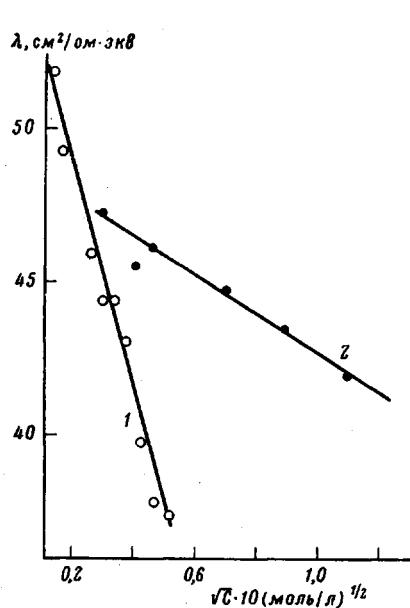


Рис. 2

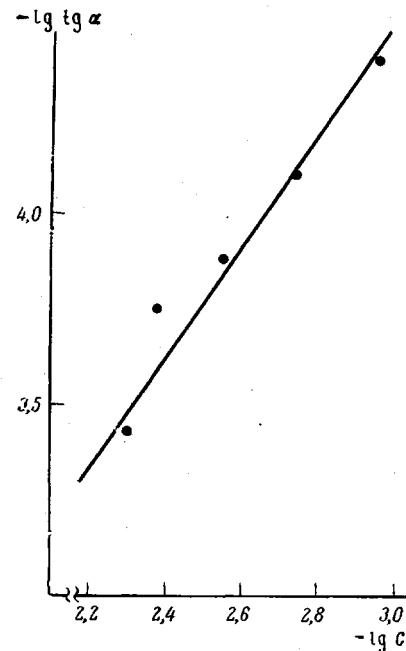


Рис. 3

Рис. 2. Электропроводность полимеризующихся систем ПЛ — $(C_2H_5)_2HO^+SbCl_6^-$ (1) и КЛ — $(C_2H_5)_3O^+SbF_6^-$ (2) в хлористом метилене при 20°

Рис. 3. Определение порядка реакции по инициатору для системы ПЛ — $(C_2H_5)_2HO^+SbCl_6^- — CH_2Cl_2$ при $M_0=0,527$ моль/л, 20° . α — угол наклона касательной к кинетическим кривым в координатах $lg(M_0/M) — t$

стем. Результаты по зависимости проводимости от разбавления получены в условиях, когда процесс полимеризации протекает в незначительной степени и не приводит к заметному изменению вязкости систем. Поведение обеих систем, как видно из рисунка, хорошо описывается уравнением Кольрауша: $\lambda = \lambda_0 - B/C$.

Совокупность кинетических данных и результатов кондуктометрических измерений дает основание считать, что в процессах полимеризации ПЛ с инициаторами, образующими противоион $SbCl_6^-$, и полимеризации КЛ с инициаторами, образующими противоионы $SbCl_6^-$ и SbF_6^- при концентрациях мономера выше определенного предела, растущие концы цепи полностью диссоциированы на свободные ионы, и рост цепи осуществляется на ацильных ионах. Этот вывод находится в хорошем согласии с тем фактом, что экспериментальные энтропии активации для процессов полимеризации ПЛ и КЛ с противоионом $SbCl_6^-$ совпадают как между собой, так и с той частью экспериментальной энтропии активации процесса полимеризации гликолида, которая относится к свободным ионам [6].

Рассмотрим участки кривых рис. 1, относящиеся к области малых кон-

* Здесь приведена величина, уточненная по сравнению с величиной 42,8, приведенной в работе [2].

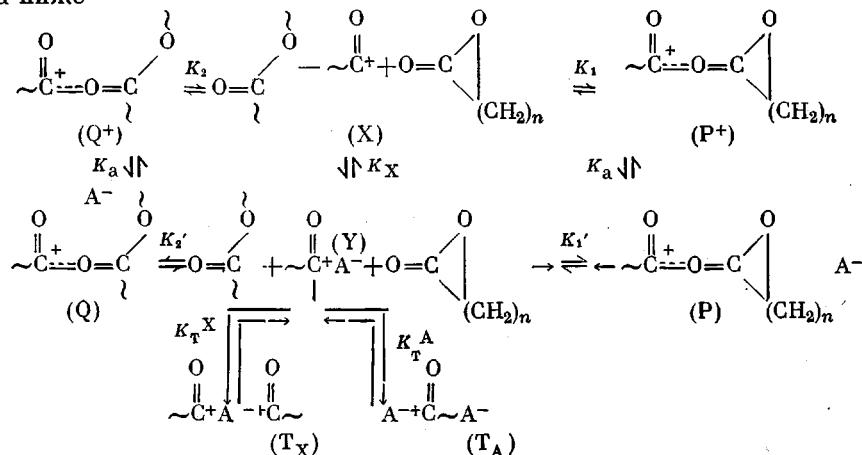
центраций мономера. Резкое уменьшение скорости роста цепи в этой области может быть следствием как понижения концентрации активных центров, так и изменения их природы и механизма процесса. УФ-спектры систем $(C_2H_5)_2HO^+SbCl_6^-$ — ПЛ — CH_2Cl_2 и $(C_2H_5)_3OSbCl_6^-$ — КЛ — CH_2Cl_2 при концентрациях мономера 0,5 моль/л имеют четкую полосу поглощения с максимумом 272 нм, величина которой свидетельствует о том, что концентрация аниона $SbCl_6^-$, ответственного за эту полосу, не изменяется при переходе в область малых концентраций мономера.

Как видно из рис. 3, в области малых концентраций мономера изменяется характер кинетических зависимостей — порядок реакции по инициатору становится равным 3/2 вместо первого порядка, соответствующего большим концентрациям (уравнение (1)). Более высокий порядок по инициатору является свидетельством того, что активными центрами в системе являются ассоциаты свободных ионов. Кинетический анализ показывает, что наиболее вероятным ассоциатом ионов в рассматриваемой системе являются ионные тройники. Действительно, вклад роста цепи на ионных па-

рах $\sim C^+ A^-$ в общую скорость процесса при отсутствии ассоциации оксониевых ионов $\sim C \overset{||}{=} O = C \begin{cases} O \\ \backslash \\ (CH_2)_n \end{cases}$ может увеличить порядок реакции

по инициатору, однако это должно сопровождаться увеличением общей скорости процесса, что не соответствует экспериментальным данным.

Рассмотрим образование тройников в системе. Общая схема равновесий, имеющих место в системе, с учетом образования ионных тройников приведена ниже



Поскольку образованию тройников способствуют малые размеры ионов, в первом приближении не будем учитывать возможность их образования с участием ионов P^+ и Q^+ и ограничимся ионными тройниками, образованными ацильными ионами.

Константы равновесий связаны с концентрациями компонентов следующим образом:

$$K_x = \frac{Y}{XA} \quad (4); \quad K_1 = \frac{P^+}{XM} \quad (5); \quad K_2 = \frac{Q^+}{X(M_0 - M)} \quad (6);$$

$$K_1' = \frac{P}{YM} \quad (7); \quad K_2' = \frac{Q}{Y(M_0 - M)} \quad (8); \quad K_a = \frac{P}{P^+ A} = \frac{Q}{Q^+ A} \quad (9);$$

$$K_T X = \frac{T_x}{YX} \quad (10); \quad K_T A = \frac{T_A}{YA} \quad (11)$$

Концентрации тройников T_x и T_A равны

$$T_x = K_t^x K_x X^2 \cdot A \quad (12); \quad T_A = K_t^A K_x X \cdot A^2 \quad (13)$$

Особенностью образования тройников в лактоновых системах является резкое различие в концентрациях положительных и отрицательных тройников. В обычных системах эти концентрации при близких константах K_t^+ и K_t^- близки друг к другу, поскольку равны концентрации катионов и анионов. В лактоновых системах концентрация ионов X пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией анионов A. Согласно (4) и (5), также сильно будут отличаться и концентрации тройников

$$\frac{T_x}{T_A} = \frac{X}{A}$$

Рассмотрим с учетом этого обстоятельства кинетику полимеризации при наличии в системе тройников для случая ПЛ ($K_1 = K_2$ [2]).

Уравнение баланса по заряженным частицам имеет вид

$$T_x + P^+ + Q^+ = T_A + A \text{ или} \\ P^+ + Q^+ \approx T_A + A,$$

откуда, учитывая уравнения (5), (6) и (13), находим

$$X = \frac{A}{K_t M_0 - K_t^A K_x A^2} \quad (14)$$

Образование тройников в системе обычно происходит при достаточно высокой степени ассоциации ионов в ионные пары. Поэтому наиболее вероятными уравнениями баланса по инициатору будут $c = Y$ и $c = P$.

При $c = Y$ из уравнений (4) и (14) находим

$$A = \frac{K_1^{1/2} c^{1/2} M_0^{1/2}}{K_x^{1/2} (1 + K_t^A c)^{1/2}} \quad (15); \quad X = \frac{c}{K_t A} = \frac{c^{1/2} (1 + K_t^A c)^{1/2}}{K_1^{1/2} K_x^{1/2} M_0^{1/2}} \quad (16)$$

Из уравнений (12), (15) и (16)

$$T_x = \frac{K_t^x c^{1/2} (1 + K_t^A c)^{1/2}}{(K_x K_t M_0)^{1/2}} \quad (17)$$

При $c = P$ из уравнений (9), (5) и (14) имеем

$$A = \frac{(K_1 c M)^{1/2}}{(K_a K_1 M + K_t^A K_x c)^{1/2}} \quad (18); \quad X = \frac{c^{1/2} (K_a K_1 M_0 + K_t^A K_x c)^{1/2}}{K_a K_1^{1/2} M_0^{1/2}} \quad (19)$$

Из (18), (19) и (12)

$$T_x = \frac{K_t^x K_x c^{1/2} (K_a K_1 M_0 + K_t^A K_x c)^{1/2}}{K_a^2 (K_1 M)^{1/2}} \quad (20)$$

Выражения (16) и (19) определяют зависимость концентрации активных центров от исходных концентраций компонентов в том случае, когда процесс ведут ацильные ионы, а выражения (17) и (20) — для случая, когда активными центрами являются ионные тройники T_x . Наличие ионных тройников, как видно из приведенных формул, приводит к увеличе-

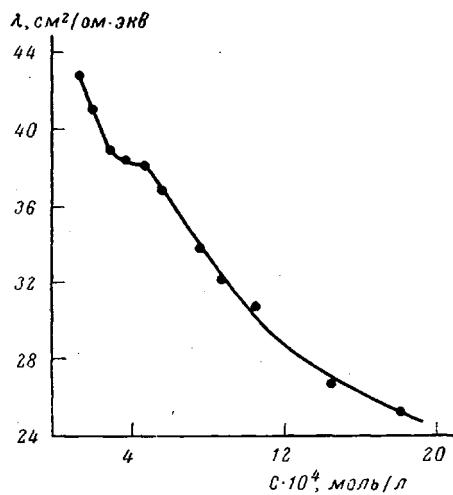


Рис. 4. Электропроводность полимеризующейся системы ПЛ — $(C_2H_5)_2NO^+$ — $SbCl_6^-$ — CH_2Cl_2 при $M_0 = 0,5$ моль/л, 20°

нию порядка реакции по инициатору, который может варьироваться от 3/2 до 2 в зависимости от величины константы K_t .

Рассмотрим с учетом представлений о ионных тройниках процессы полимеризации ПЛ с анионом SbCl_6^- и КЛ с анионами SbCl_6^- и SbF_6^- в области малых концентраций мономеров (рис. 1). Кинетическое поведение таких систем — повышенный порядок по инициатору (3/2) и появление зависимости начальной скорости от концентрации мономера — согласуется с предположением о том, что процесс ведут тройники T_x , а основная часть растущих концов цепи представляет собой ионные пары Y . Зависимость скорости от концентрации мономера не может быть выявлена однозначно, поскольку область малых концентраций мономера должна характеризоваться не только зависимостью $v \sim M^{\frac{3}{2}}$, но и постепенным переходом на этот механизм при уменьшении диэлектрической постоянной среды и концентрации карбонильных групп в системе. Совместное действие нескольких факторов приводит к резким перегибам на кривых рис. 1 вместо плавного перехода и искажению ожидаемого порядка.

Подтверждением наличия ионных тройников в рассматриваемых системах явились данные кондуктометрии. Как видно из рис. 4, кривая зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации инициатора для системы $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HO}^+\text{SbCl}_6$ — ПЛ — CH_2Cl_2 ($M_0 = 0,5$ моль/л) имеет аномальный ход, характерный для систем, в которых наряду со свободными ионами и ионными парами образуются ионные тройники.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Санина, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 229, 1400, 1976.
2. Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, Докл. АН СССР, 201, 877, 1972.
3. Е. Б. Людвиг, Б. Г. Беленькая, Macromol. Sci., A8, 819, 1974.
4. Б. Г. Беленькая, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 224, 583, 1975.
5. А. К. Хомяков, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973.
6. Г. С. Санина, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 230, 153, 1976.

NATURE OF ACTIVE CENTERS IN CATIONIC POLYMERIZATION OF β -PROPIOLACTONE AND ϵ -CAPROLACTONE UNDER DIFFERENT CONDITIONS

Belen'kaya B. G., Levenko A. I., Lyudvig E. B.

Summary

It has been shown by kinetics methods and conductometry that the polymerization of β -propiolactone at 20°C initiated by $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HO}\text{SbCl}_6$ and the initial stages of the polymerization process of ϵ -caprolactone at 50°C initiated by $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbCl}_6$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbF}_6$ involve complete dissociation of growing chain ends into free ions. At low initial monomer concentrations, ion association into ion pairs and ion triplets is observed in these systems as well as a transition to a different chain growth mechanism in which



triplets of the type $\sim \text{C}^+ \text{A} - + \text{C} \sim$ are active centers. This manifests itself in decrease in the process rate and in the conductivity of the system and in increase of the reaction order with respect to initiator.