

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

№ 3

1978

УДК 541.64:547.473

ИОННЫЕ ТРОЙНИКИ В КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ β -ПРОПИОЛАКТОНА С ИНИЦИATORОМ $(C_2H_5)_2HOSbF_6$

Беленъкая Б. Г., Людвиг Е. В.

Скорость процесса полимеризации β -пропиолактона с инициатором — $(C_2H_5)_2HOSbF_6$ в CH_2Cl_2 и CH_3NO_2 описывается уравнением $v = \frac{k_p K c^x [M]}{[M]_0^x}$

($\frac{1}{2} \leq x \leq 2$), характерным для процессов катионной полимеризации лактонов, протекающих на ионных тройниках. Механизмы процессов в области малых и больших исходных концентраций мономера несколько различны, что связано с формой существования основной части растущих концов цепи. Это приводит к различному порядку реакции по мономеру ($x = \frac{1}{2}$ для малых и $x = 2$ для больших концентраций мономера), различной зависимости K от диэлектрической постоянной среды и различной энергии активации для этих двух процессов.

Ранее нами было показано [1], что процессы катионной полимеризации ϵ -капролактона (КЛ) при 50° и β -пропиолактона (ПЛ) при 20° , инициируемые оксониевыми солями, образующими противоион $SbCl_6^-$, и процессы полимеризации КЛ при 50° с солями, дающими противоион SbF_6^- , протекают на свободных ионах при полной диссоциации растущих концов полимерной цепи. При этом скорость процесса для случая ПЛ описывается выражением [2]

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p c [M]}{K_1 [M]_0} \text{ или } \ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p c}{K_1 [M]_0} t, \quad (1)$$

где $[M]_0$ и $[M]$ — исходная и текущая концентрации мономера; c — концентрация инициатора, а k_p/K — константа «лактонового» роста цепи. Наклон кинетической прямой является функцией концентрации инициатора и исходной концентрации мономера и, как показывает опыт [2], не зависит от диэлектрической постоянной среды.

В настоящей работе исследован процесс полимеризации ПЛ с диалкилоксониевой солью $(C_2H_5)_2HO^+SbF_6^-$ и сопоставлено влияние противоионов $SbCl_6^-$ и SbF_6^- на полимеризацию ПЛ и КЛ.

Инициатор — $(C_2H_5)_2HOSbF_6$ синтезировали при взаимодействии эфирата пятифтористой сурьмы с раствором сухого газообразного фтористого водорода в эфире по уравнению



Эфират SbF_5 получали при медленном прикарпывании SbF_5 к охлажденному (-78°) сухому эфиру при перемешивании с образованием белой твердой суспензии, при 0° переходящей в бесцветный раствор. При слиянии полученного раствора эфирата и раствора сухого HF в сухом эфире при 0° образуется смесь двух жидких фаз. Нижнюю фазу отделяли, промывали неоднократно эфиrom и откачивали в вакууме при перемешивании.

Полученный продукт анализировали методом ПМР на приборе «Brüker HX-90». Химические сдвиги определяли по тетраметилсилану. Спектр ПМР полученного продукта тождествен спектру диалкилоксониевой соли [3].

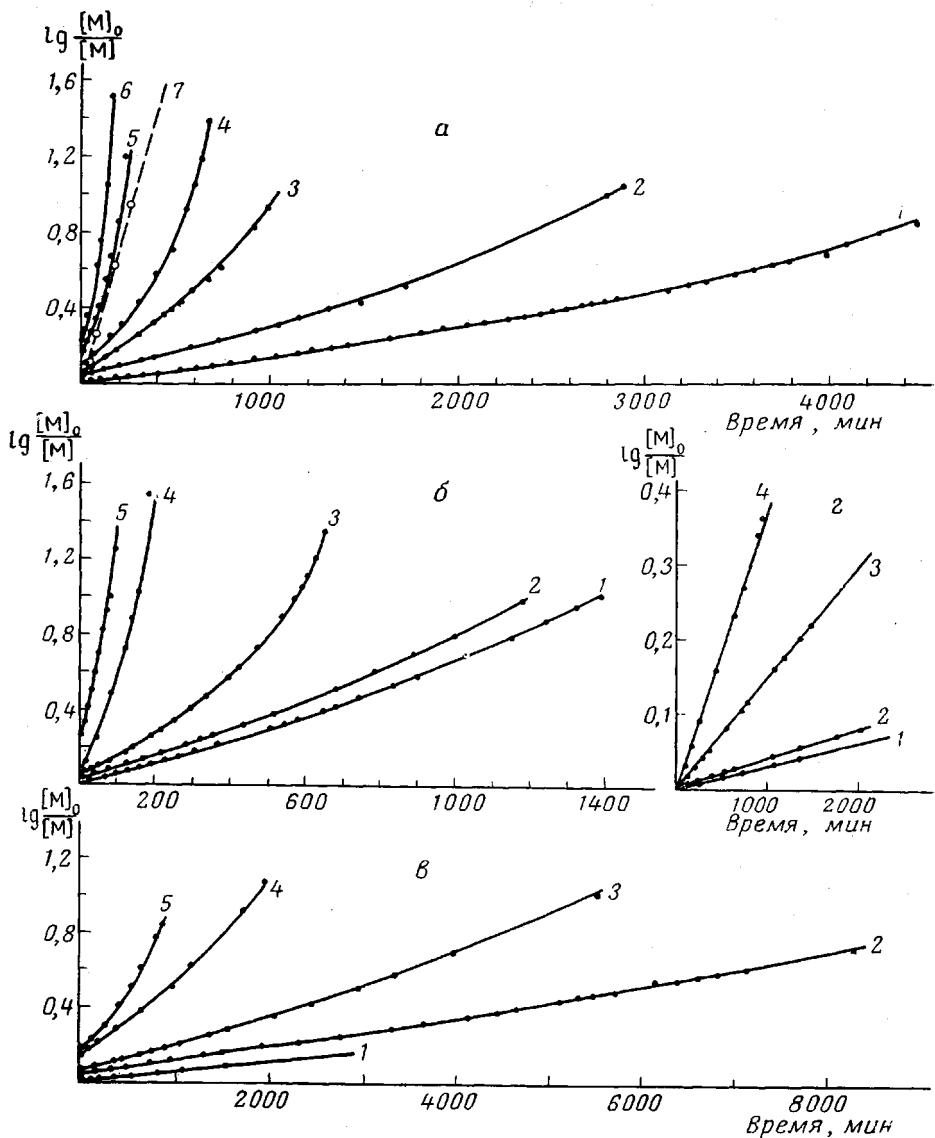


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации β -ПЛ с $(C_2H_5)_2HOSbF_6$ в CH_2Cl_2 (а, б) и CH_3NO_2 (с, д) при вариации концентраций инициатора (а, с) и мономера (б, д) при 20° :

а — $[M]_0 = 3,5$ моль/л, $c \cdot 10^3 = 1,395$ (1), 2,00 (2), 3,45 (3), 5,80 (4), 9,31 (5) и 17,1 моль/л (6); инициатор $(C_2H_5)_2HOSbCl_6$; $c = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (7); б — $c = 8,37 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M]_0 = 6,2$ (1), 4,92 (2), 3,76 (3), 1,66 (4) и 1,03 моль/л (5); в — $c = 3,72 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M]_0 = 6,05$ (1), 3,84 (2), 2,96 (3), 1,176 (4), 1,01 моль/л (5); д — $[M]_0 = 5$ моль/л, $c \cdot 10^3 = 1,45$ (1), 2,61 (2), 4,65 (3), 8,55 моль/л (4)

На рис. 1 показаны кинетические кривые полимеризации ПЛ под действием $(C_2H_5)_2HOSbF_6$ в хлористом метилене при вариации концентраций инициатора и мономера. Для сравнения на рис. 1, а приведена также кривая аналогичного процесса с инициатором $(C_2H_5)_2HOSbCl_6$. Как видно, характерными особенностями процесса в присутствии противоиона SbF_6^- являются следующие: 1) более низкие скорости полимеризации по сравнению со скоростями в присутствии $SbCl_6^-$; 2) наличие начального «скачка», связанного с очень быстрым процессом в начальной стадии полимеризации; 3) изменение наклона кинетической кривой в ходе процесса.

Загиб конверсионных кривых вверх в ходе процесса естественно связать с влиянием на процесс диэлектрической постоянной среды. Ниже со-

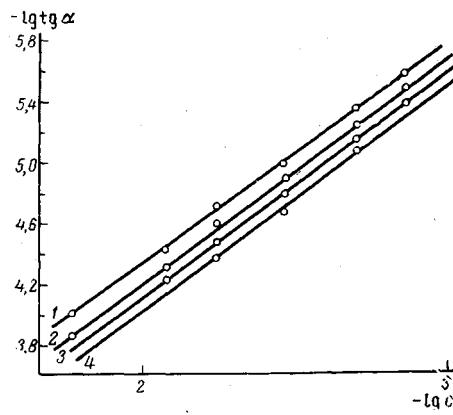


Рис. 2

Рис. 2. Определение кинетического порядка реакции по инициатору при $[M]_0=3,5$ моль/л в CH_2Cl_2 ; $\lg [M]_0/[M]=0,2$ (1), 0,4 (2), 0,6 (3) и 0,8 (4)

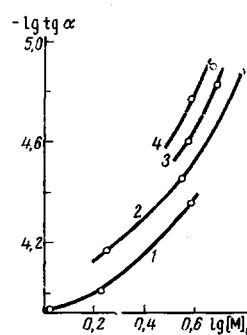


Рис. 3

Рис. 3. Определение кинетического порядка реакции по мономеру в CH_2Cl_2 ; $c=8,37 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\varepsilon=10,6$ (1), 11,4 (2), 12,2 (3) и 13,6 (4)

поставлены значения диэлектрических проницаемостей для трех компонентов системы при 20°.

Компонент	ПЛ	раствор ППЛ в CH_2Cl_2 (~6 моль/л)	CH_2Cl_2
ε	44 *	8,9	9,2

Специальными определениями было показано, что диэлектрическая постоянная смеси ПЛ — CH_2Cl_2 может быть рассчитана по аддитивной схеме, исходя из значений диэлектрических постоянных ее компонентов. Сильное различие в величинах ε для ПЛ в ППЛ приводит к существенному изменению диэлектрических свойств среды в ходе полимеризации, что может оказывать влияние на процесс в случае чувствительности к этому влиянию константы $k_{\text{аф}}$ в выражении $\ln([M_0]/[M]) = k_{\text{аф}}t$. Факт влияния диэлектрической постоянной среды на константу $k_{\text{аф}}$ был подтвержден уменьшением скорости полимеризации при переходе от CH_2Cl_2 к CH_3NO_2 в качестве растворителя (рис. 1).

Для выявления механизма процесса необходимо было найти порядок реакции по исходным концентрациям компонентов, т. е. найти зависимость $k_{\text{аф}} = f(c, [M]_0)$. Очевидно, в случае зависимости $k_{\text{аф}}$ от диэлектрической постоянной определение этой функции необходимо было провести в изодиэлектрических условиях.

Порядок по инициатору находили следующим образом. Для серии опытов с равной концентрацией мономера (3,5 моль/л) и варьируемой концентрацией инициатора (рис. 1, а) при разных степенях превращения находили $k_{\text{аф}}$ как тангенсы углов наклона касательных к кинетическим кривым ($k_{\text{аф}} = \tan \alpha$). Логарифмические зависимости этих величин от исходной концентрации инициатора при различных степенях превращения представляют собой семейство параллельных прямых (рис. 2). Порядок реакции, определяемый как тангенс угла наклона этих прямых, оказался равным $3/2$.

* Здесь приведено значение, уточненное по сравнению с опубликованным ранее [2].

Аналогичное построение в области более низких (1 моль/л) и более высоких ($6,2 \text{ моль/л}$) концентраций мономера дало ту же величину.

Для определения порядка реакции по исходной концентрации мономера была использована серия опытов с одинаковой концентрацией инициатора и различной концентрацией мономера (рис. 1, б). Для изодиэлектрического построения в этом случае были выбраны точки, соответствующие различным степеням превращения, но относящиеся к состояниям системы с одинаковой диэлектрической постоянной. Оценку диэлектрической постоянной системы при различных степенях превращения проводили по аддитивной схеме с учетом диэлектрических постоянных ее компонентов, приведенных выше. Логарифмическая зависимость изодиэлектрических кон-

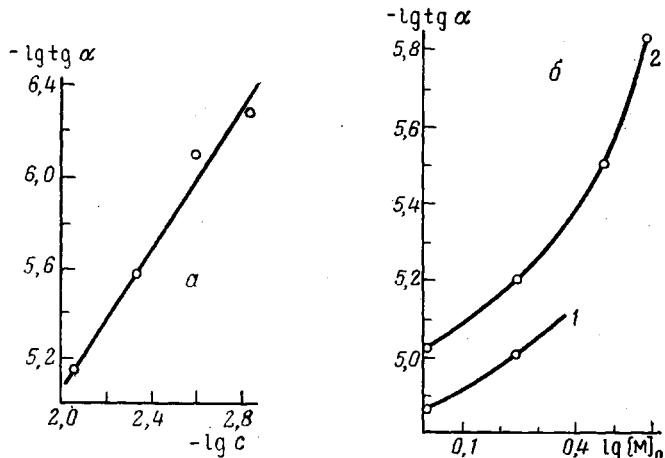


Рис. 4. Определение кинетического порядка реакции по инициатору (а) и по мономеру (б) в CH_3NO_2 ; $\epsilon=38,65$ (1), $38,75$ (2)

стант $k_{\text{аф}}$ от исходной концентрации мономера приведена на рис. 3. Для различных ϵ эта зависимость представляет собой семейство кривых, что свидетельствует об изменении порядка реакции по мономеру с ростом его концентрации. Из приведенных данных следует, что порядок (оцененный как тангенс угла наклона касательной к кривым рис. 3) изменяется от $-1/2$ до -2 с увеличением $[M]_0$ от 1 до $6,2 \text{ моль/л}$.

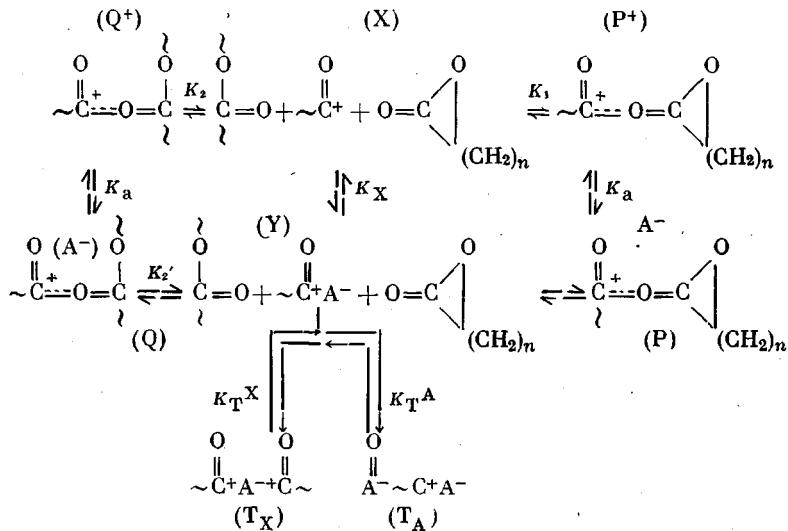
Таким образом, искомая функция выглядит следующим образом: $k_{\text{аф}} = kc^x/[M]_0^x$ (x изменяется от $1/2$ до 2), а процесс описывается уравнением

$$\lg \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{kc^x}{2,3[M]_0^x} t \quad (2)$$

Для проверки уравнения (2) была поставлена серия опытов в нитрометане. Этот растворитель имеет высокую диэлектрическую постоянную ($\epsilon_{20^\circ}=38$), благодаря чему условия в начальных стадиях процесса могут в первом приближении считаться изодиэлектрическими. На рис. 1, в, г приведены кинетические кривые процесса при вариации концентраций компонентов, а на рис. 4 — логарифмические зависимости $k_{\text{аф}}$ от исходных концентраций компонентов. По данным рис. 4, порядок реакции по инициатору, так же как и в хлористом метилене, равен $3/2$, а по исходному мономеру изменяется от $-1/2$ до -2 в зависимости от его концентрации.

Таким образом, уравнение (2) описывает процесс полимеризации ПЛ в растворителях различной полярности. Различие в скоростях процессов в двух рассмотренных системах связано с влиянием диэлектрической постоянной на величину $k_{\text{аф}}$.

В работе [1] была рассмотрена кинетика процессов катионной полимеризации лактонов при наличии ассоциации ионов в ионные тройники согласно схеме



В работе было показано, что, если активными центрами являются тройники T_X , процесс описывается выражением

$$\lg \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p^T K_T^X c^{1/2} (1 + K_T^A c)}{K_X^{1/2} K_1^{1/2} [M]_0^{1/2}} t, \quad (3)$$

где k_p^T — константа роста цепи на тройниках при условии, что основная часть растущих цепей существует в виде ионных пар Y , и выражением

$$\lg \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p^T K_T^X K_X c^{1/2} (K_a K_1 [M] + K_T^A K_X c)^{1/2}}{K_a^{1/2} K_1^{1/2} [M]_0^{1/2}} t \quad (4)$$

при условии, что основная часть растущих цепей существует в виде ионных пар P .

В том случае, если в выражении (3) $K_T^A c \ll 1$, а в (4) $K_T^A K_X c \ll K_a K_1 [M]$, выражения (3) и (4) переходят в (5) и (6) соответственно

$$\lg \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p^T K_T^X c^{1/2}}{K_X^{1/2} K_1^{1/2} [M]_0^{1/2}} t \quad (5)$$

$$\lg \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p^T K_T^X K_X c^{1/2}}{K_a^{1/2} K_1^{1/2} [M]_0^{1/2}} t \quad (6)$$

Эти выражения описывают кинетику процесса при двух различных состояниях основной части растущих концов цепей. Эти состояния, являясь крайними случаями, могут переходить одно в другое, образуя промежуточный ряд систем, в которых крайние состояния представлены с различным удельным весом. Доля состояния P , очевидно, должна возрастать с увеличением исходной концентрации мономера. В этом случае порядок по $[M]_0$ будет изменяться от $-1/2$ до -2 .

Сопоставление выражений (5) и (6) с экспериментально найденными зависимостями (2) показывает их идентичность. При этом в случае малых концентраций мономера

$$K \equiv K' = \frac{k_p^T K_T^X}{K_X^{1/2} K_1^{1/2}}, \quad (7)$$

а в случае высоких $[M]_0$

$$K \equiv K'' = \frac{k_p^T K_T^X K_X}{K_a^{1/2} K_1^{1/2}}. \quad (8)$$

Проведенный анализ кинетики процесса в области малых и больших концентраций мономера показывает, что полимеризация в этих двух случаях протекает по несколько отличающимся механизмам, которые характеризуются различным порядком по мономеру и различными константами K .

Сопоставление выражений (7) и (8) приводит к естественным предположениям о том, что, во-первых, константы K' и K'' должны по-разному зависеть от диэлектрической постоянной среды и, во-вторых, энергии активации двух рассматриваемых процессов должны различаться между собой.

На рис. 5 приведены зависимости констант K' и K'' от диэлектрической

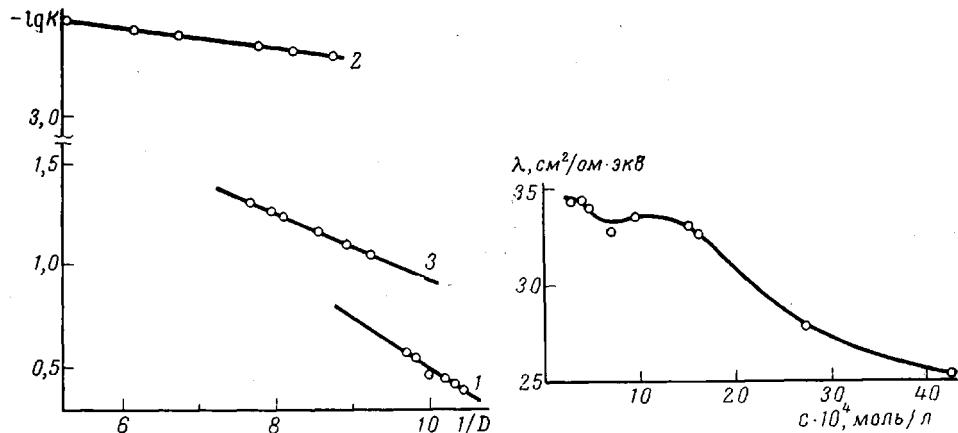


Рис. 5. Зависимость констант K' (1), K'' (2) и усредненной константы K (3) от диэлектрической постоянной среды

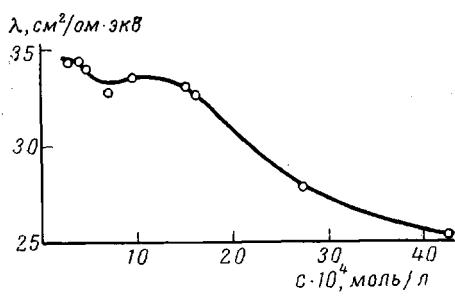


Рис. 6. Электропроводность полимеризующейся системы ПЛ — $(C_2H_5)_2\text{OHSbF}_6$ — CH_2Cl_2 при 20°

постоянной среды D , найденные по изменению этих констант в ходе процесса. На рисунок нанесена также зависимость некоторой усредненной константы, полученной в области средних концентраций мономера. Точки, соответствующие самым высоким D , относятся к системам ПЛ — CH_3NO_2 . Тот факт, что они хорошо ложатся на прямые, подтверждает сделанный выше вывод об идентичности механизмов полимеризации ПЛ в этих двух растворителях. Приведенные данные показывают, что степень зависимости K от ϵ увеличивается при переходе от K'' к K' .

По данным рис. 5 найдены аналитические формы зависимостей K' и K'' от ϵ

$$\lg K' = -1,68 + \frac{26}{\epsilon} \text{ при } [M]_0 = 1 \text{ моль/л}$$

$$\lg K'' = -3,53 + \frac{55}{\epsilon} \text{ при } [M]_0 = 6,2 \text{ моль/л}$$

Значения энергий активации для этих двух систем, отличающихся друг от друга на величину $\sim 12,0$ кДж/моль, равны 94,5 и 103,5 кДж/моль; $[M]_0 = 1,0$ и 6,2 моль/л.

Рассмотренный механизм полимеризации ПЛ с противоионом SbF_6^- показывает, что основную роль в кинетике процесса играют ионные тройники. В пользу образования тройников в системе свидетельствует аномальный характер зависимости эквивалентной электропроводности от разведения (рис. 6).

Сопоставление результатов настоящей работы с результатами работ [1, 2] показывает, что противоионы SbCl_6^- и SbF_6^- резко отличаются по своему влиянию на процесс полимеризации ПЛ при 20° и ведут себя практически одинаково в процессе полимеризации КЛ при 50° . То обстоятель-

ство, что в процессе полимеризации КП, несмотря на его более высокую основность, переход в тройниковую область происходит примерно в том же концентрационном интервале, что и в случае ПП, связано, по-видимому, с различием в концентрациях инициатора и температурах для этих двух процессов.

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

Поступила в редакцию
4 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Г. Беленъкая, Е. Б. Людвиг, А. И. Левенко, Высокомолек. соед., A20, 559, 1978.
 2. Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, Докл. АН СССР, 201, 877, 1971.
 3. Б. Г. Беленъкая, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 224, 583, 1975.
-

ION TRIPLETS IN CATIONIC POLYMERIZATION OF β -PROPIOLACTONE WITH THE INITIATOR $(C_2H_5)_2HOSbF_6$

Belen'kaya B. G., Lyudvig E. B.

Summary

The polymerization rate of β -propiolactone with the initiator $(C_2H_5)_2HOSbF_6$ in CH_2Cl_2 and CH_3NO_2 is described by the equation $v = \frac{k_p K c^x M}{M_0^x} \left(\frac{1}{2} \leq x \leq 2 \right)$ characteristic of the cationic polymerization processes of lactones on ion triplets. The mechanisms of these processes in the range of low and high initial monomer concentrations are somewhat different, which is associated with the form of existence of a major portion of growing chain ends. This leads to different reaction orders with respect to monomer ($x=1/2$ for low and $x=2$ for high monomer concentrations), a different dependence of K on the dielectric constant of the medium and different activation energy for the two processes.
