

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1979

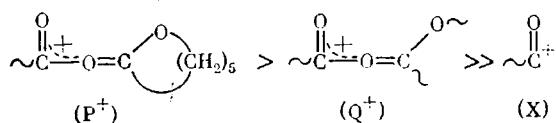
Nº 6

УДК 541.64:547.47

ИОНЫ И ИОННЫЕ ПАРЫ ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТОНА

Беленъкая Б.Г., Людвиг Е.Б.

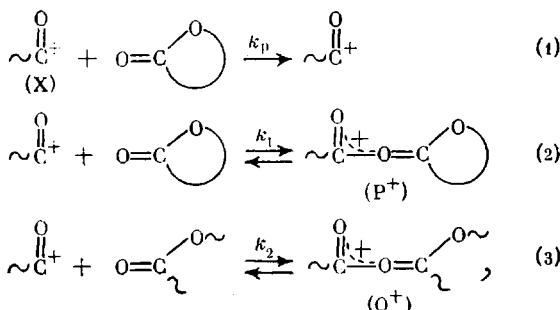
Равновесная концентрация и стабильность трех типов катионов, присутствующих в системе при катионной полимеризации *ε*-капролактона, резко убывают в направлении



В присутствии анионов $SbCl_6^-$ и SbF_6^- до определенной глубины превращения ассоциация ионов отсутствует, а скорость подчиняется уравнению $-d[M]/dt = k_p c/k_1$ в соответствии с реактивным преобладанием основности мономера над основностью полимерной цепи. Методами кинетики и кондуктометрии показано, что уменьшение полярности среды и увеличение концентрации полимера в системе создает условия для ассоциации ионов Q^+ и X в ионные пары. Эта ассоциация является причиной изменения кинетики процесса с его глубиной и при переходе в область малых концентраций мономера. Меньший по объему противоион SbF_6^- более склонен к такой ассоциации, чем $SbCl_6^-$. Увеличение полярности среды при изменении природы растворителя ($CH_2Cl_2 \rightarrow CH_3NO_2$) уменьшает ассоциацию ионов в системе.

Механизм и кинетика ионной полимеризации любого мономера определяются, во-первых, особенностями его строения (что проявляется в чистом виде в процессах полимеризации на свободных ионах) и, во-вторых, формой и степенью ассоциации растущего конца цепи с противоионом. В настоящей работе оба эти аспекта рассмотрены в применении к катионной полимеризации ϵ -капролактона (КЛ) с инициаторами $(C_2H_5)_3OSbCl_6$ и $(C_2H_5)_3OSbF_6$ в растворе CH_2Cl_2 .

Ранее [1] было показано, что в отсутствие ассоциации растущих концов цепи с анионом полимеризация лактонов должна характеризоваться следующими реакциями:



а их скорости описываются уравнением

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p c[M]}{K_a[M] + K_s([M]_s - [M])} \quad (I)$$

или

$$\frac{c}{v} = \frac{K_1}{k_p} + \frac{K_2}{k_p} \frac{[M]_0 - [M]}{[M]}, \quad (\text{II})$$

где c — концентрация инициатора, $[M]_0$ и $[M]$ — начальная и текущая концентрации мономера.

В координатах уравнения (II) кинетические кривые при вариации исходных концентраций компонентов должны дать одну прямую линию, наклон которой к оси абсцисс будет определяться величиной K_2/k_p , т. е. относительной основностью полимерной цепи. При $K_1 \gg K_2$,

$$v = \frac{k_p c}{K_1} \quad (\text{III}) \quad \text{и} \quad \frac{c}{v} = \frac{K_1}{k_p}, \quad (\text{IV})$$

т. е. в том случае, когда основность мономера много больше основности полимерной цепи, процесс должен протекать со скоростью, не меняющейся во времени до глубоких степеней превращения, что в координатах уравнения (II) даст прямую, параллельную оси абсцисс.

Исследование начальных стадий полимеризации КЛ с инициаторами, дающими противоионы SbCl_6^- и SbF_6^- , в CH_2Cl_2 показало, что в области концентраций мономеров $>2\text{--}3$ моль/л (50°) процесс осуществляется на свободных ионах при полной диссоциации растущих концов цепи [2]. Поскольку КЛ имеет высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon_{s0} = 32,8$ [2]), а растворы его полимера в хлорированных растворителях диэлектрическую проницаемость, близкую к ϵ растворителя ($\epsilon = 8\text{--}10$), можно было ожидать, что уменьшение полярности среды в ходе полимеризации окажет влияние на природу ионного состояния растущих концов цепи. В меньшей степени это должно проявляться в случае более полярного растворителя нитрометана ($\epsilon_{20} = 38,5$).

Анализ процесса полимеризации КЛ проведен с применением методов кинетики и электропроводности. На рис. 1, а и б приведены кинетические кривые полимеризации КЛ с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbCl}_6$ в хлористом метилене и с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbF}_6$ в нитрометане.

В координатах конверсия — время процесс до значительных степеней превращения описывается прямыми линиями, свидетельствующими о том, что скорость на этом участке постоянна, не зависит от концентрации мономера и определяется только концентрацией инициатора. Учитывая, что начальные стадии полимеризации КЛ в присутствии SbCl_6^- в CH_2Cl_2 осуществляются при полной диссоциации растущих концов цепи [2], можно полагать, что наличие объемистого и достаточно стабильного аниона SbCl_6^- в первой системе и высокой полярности среды — во второй являются условиями, при которых такая диссоциация сохраняется до значительных глубин превращения. На этих участках кривых кинетика процесса отражает те его особенности, которые связаны со строением молекулы мономера. Подчинение скорости полимеризации до значительных степеней превращения уравнению (III) свидетельствует о том, что основность мономера значительно превышает основность полимерной цепи ($K_1 \gg K_2$). Этот вывод хорошо согласуется с данными по относительной основности лактонов и сложных эфиров, оцененной по сдвигу частоты О—D дейтерированного метанола в присутствии соответствующего соединения [3], и результатами работы по полимеризации β -пропиолактона (ПЛ) с анионом SbCl_6^- (которая также осуществляется на свободных ионах) [4] и влиянию на нее добавок КЛ [5].

Соединение *	ПЛ	БЛ	КЛ	ЭА
$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$	34	66	82	39

* БЛ — γ -бутиrolактон, ЭА — этилацетат.

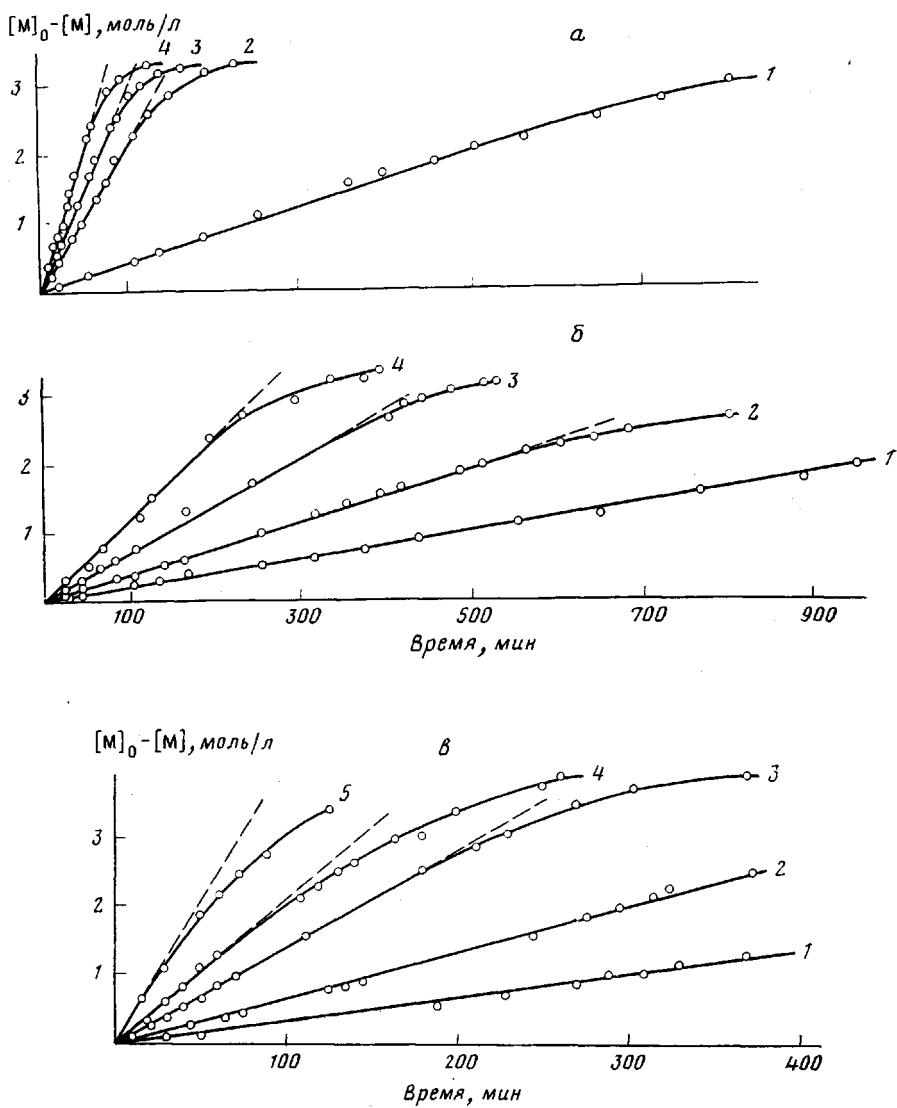


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации КЛ при вариации концентрации инициатора:

a — инициатор $(C_2H_5)_3OSbCl_4$; CH_2Cl_2 ; $[M]_0 = 3,31$ моль/л; $c = 0,0121$ (1); $0,0466$ (2); $0,0710$ (3); $0,101$ моль/л (4); *б* — инициатор $(C_2H_5)_3OSbF_6$; CH_2NO_2 ; $[M]_0 = 3,48$ моль/л; $c = 0,01185$ (1); $0,0223$ (2), $0,0304$ (3, 4) ($[M]_0 = 4,0$ (3) и $0,0767$ моль/л (4)); *в* — инициатор $(C_2H_5)_3OSbF_6$; CH_2Cl_2 ; $[M]_0 = 4,03$ моль/л; $c = 0,00855$ (1), $0,0181$ (2), $0,0365$ (3), $0,0557$ (4), $0,0930$ моль/л (5); 50°

Действительно, основность поли- ϵ -капролактона мало отличается от основности поли- β -пропиолактона, а последняя, согласно данным кинетики, близка к основности мономерного ПЛ ($K_1 = K_2$) [4]. Отсюда следует, что различие в константах K_1 и K_2 для КЛ должно быть весьма значительным. Оценка этого различия на основании данных работы [5] приводит к значению $K_1/K_2 \approx 700$ для 20° . Ориентировочная оценка на основании данных по энергиям активации [1, 4] показывает, что при 50° это отношение также будет достаточно велико. Высокая основность мономерного КЛ является следствием *цис*-конфигурации его сложнозефирной группы в сочетании с малым угловым напряжением молекулы.

На определенной степени превращения кривые рис. 1 отклоняются от линейности, что можно рассматривать как результат ассоциации расту-

щих концов цепи в ионные пары. Более отчетливо это проявляется в системе $(C_2H_5)_3OSbF_6$ — КЛ — CH_2Cl_2 . Из рис. 1, в видно, что часть конверсионной кривой в этой системе также прямолинейна, причем длина прямолинейного участка (меньшая, чем в двух приведенных выше системах) уменьшается с увеличением концентрации инициатора и уменьшением концентрации мономера (т. е. уменьшением диэлектрической постоянной среды). Очевидно, что оба эти фактора должны способствовать увеличению возможной ассоциации ионов в ионные пары. Особенно наглядно это

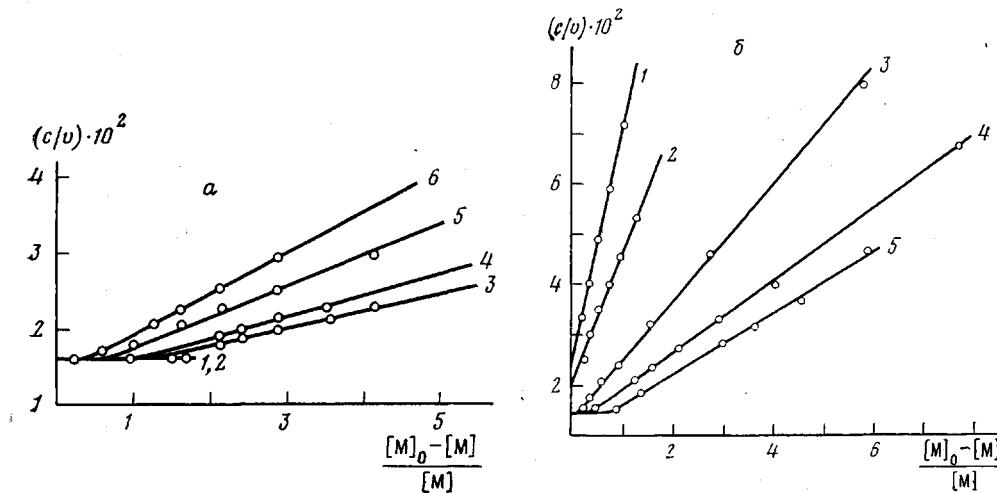


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации КЛ при вариации концентрации с инициатором (а) и мономера (б)

а: $[M]_0 = 4,03$ моль/л, $c = 0,00855$ (1), $0,0181$ (2), $0,0365$ (3); $0,0450$ (4); $0,0557$ (5); $0,0930$ моль/л (6). б: $[M]_0 = 0,585$ (1); $1,005$ (2); $2,05$ (3); $4,05$ (4) и $7,2$ моль/л (5); $c = 0,0788$ (1); $0,0892$ (2); $0,0801$ (3); $0,0930$ (4) и $0,0672$ моль/л (5); инициатор $(C_2H_5)_3OSbF_6$; CH_2Cl_2 , 50°

видно в координатах уравнения (II) (рис. 2). Отклонение от прямой, параллельной оси абсцисс, наблюдается тем раньше и выражено тем сильнее, чем выше исходная концентрация инициатора и ниже исходная концентрация мономера.

Эти результаты заставляют предположить, что в ходе полимеризации по мере уменьшения полярности среды происходит ассоциация растущих концов цепи в ионные пары. В рассматриваемой системе этот процесс выражен сильнее, чем в двух приведенных выше случаях, поскольку здесь проявляют себя одновременно два фактора — и более сильное уменьшение полярности, связанное с малополярным растворителем, и наличие аниона с меньшим ионным радиусом (по сравнению со $SbCl_6^-$).

Согласно реакциям (2) и (3), в системе присутствуют три типа катионов — ацильный ион X^+ и оксониевые ионы P^+ и Q^+ . Каждый из этих катионов может ассоциировать в ионные пары. Очевидно, что степень такой ассоциации при прочих равных условиях будет определяться концентрацией и относительной стабильностью соответствующих катионов.

Малостабильный катион X^+ присутствует в пренебрежимо малых концентрациях, определяемых уравнением (II). Характерной особенностью рассматриваемых систем является сильное различие в концентрациях и стабильностях оксониевых ионов P^+ и Q^+ . Это различие является следствием значительно более высокой основности мономерного КЛ по сравнению с полимером. Поскольку $K_1 \gg K_2$, $P^+ \gg Q^+$. Вместе с тем более высокая электронная плотность на карбонильной группе мономера по сравнению с полимером создает условия для большей делокализации положительного заряда при образовании иона P^+ по сравнению с ионом Q^+ , приводя к его дополнительной стабилизации.

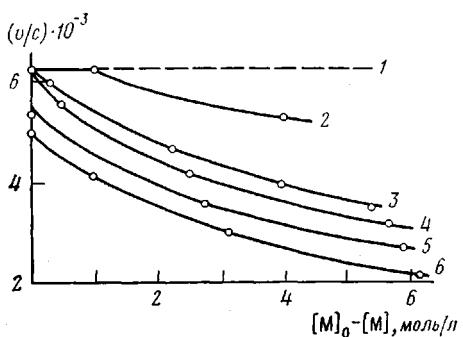


Рис. 3

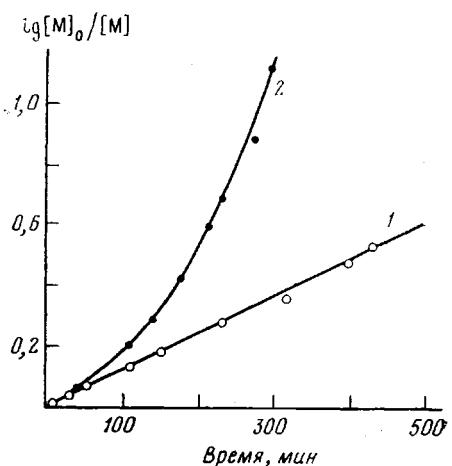


Рис. 5

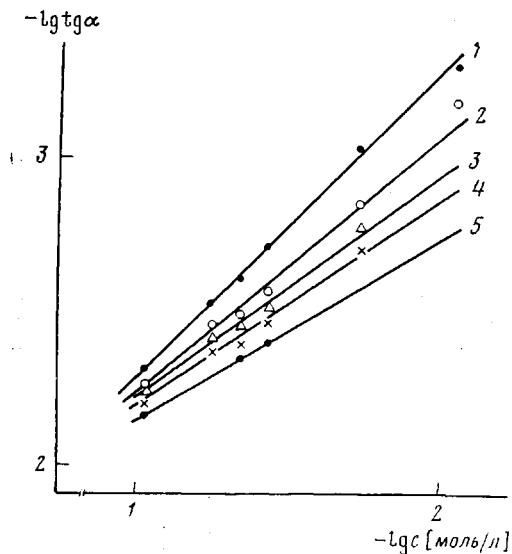


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость приведенной скорости полимеризации КЛ с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbF}_6$ в CH_2Cl_2 от концентрации полимера в изодиэлектрических условиях

Полимеризация на свободных ионах:
 $\epsilon=16$ (1); 13 (2); $12,3$ (3); $11,6$ (4);
 $10,9$ (5); $10,9$ (6)

Рис. 4. Определение кинетического порядка по инициатору при полимеризации КЛ с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbF}_6$

$\lg([M]_0/[M])$: 0,1 (1), 0,2 (2), 0,3 (3),
 $0,4$ (4), 0,5 (5); $50^\circ, \text{CH}_2\text{Cl}_2$; α — угол наклона касательной к кинетической кривой в координатах $\lg([M]_0/[M])$ — время

Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации КЛ с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbF}_6$ в CH_2Cl_2 в присутствии и отсутствие добавки $n\text{-Bu}_4\text{NSbF}_6$

$[n\text{-Bu}_4\text{NSbF}_6]=0,375$; $[M]_0=5,30$ (1) и
 $4,03$ моль/л (2); $c=0,0381$ (1) и $0,0365$ (2)

Таким образом, порядок изменения концентраций катионов в системе должен соответствовать порядку изменения их стабильности: $\text{P}^+ > \text{Q}^+ > \text{X}$.

Анализ экспериментальных данных позволяет прийти к выводу о том, что, несмотря на концентрационное преобладание, стабильные ионы P^+ с уменьшением полярности среды сохраняют свою свободноионную природу, а в ассоциации участвуют главным образом ионы Q^+ и X .

На рис. 3 приведена относительная скорость полимеризации как функция концентрации полимера в системе для разных концентраций мономера, т. е. различных диэлектрических постоянных среды. Как видно из рисунка, скорость процесса уменьшается как с ростом концентрации полимера, так и с уменьшением диэлектрической постоянной среды. При концентрации мономера $< 1,5$ моль/л ($\epsilon=12,3$) скорости понижены уже в отсутствие полимера. Согласно данным работ [4, 6], область малых концентраций мономера в полимеризации ПЛ связана с ассоциацией в ионные пары ионов X , которая при сильном уменьшении концентрации мономера сопровождается более глубокой агломерацией с образованием ионных тройников. Можно полагать, что причиной понижения скорости в области малых концентраций мономера в рассматриваемой системе является аналогичная ассоциация с образованием ионных пар XA .

Общее уравнение баланса, таким образом, имеет вид

$$c = [\text{P}^+] + [\text{XA}] + [\text{Q}^+\text{A}],$$

где A – анион. В ходе полимеризации накопление полимера приводит к увеличению концентрации Q^+A и уменьшению P^+ . При достаточно больших $[M]_0$

$$c = [P^+] + [Q^+A] = K_1[X][M] + K_2K_a[X]([M]_0 - [M])[A],$$

где K_a – константа ассоциации ионов Q^+ в ионные пары. Откуда

$$[X] = c / (K_1[M] + K_2K_a([M]_0 - [M])[A])$$

и

$$\frac{c}{v} = \frac{K_1}{k_p} + \frac{K_2}{k_p} \frac{[M]_0 - [M]}{[M]} K_a[A] \quad (VI)$$

Уравнение (VI) отличается от уравнения (II) множителем $K_a[A]$. На начальных стадиях полимеризации K_a очень мало и $c/v \approx K_1/k_p$ (рис. 2). По мере уменьшения полярности среды K_a растет, и на определенной сте-

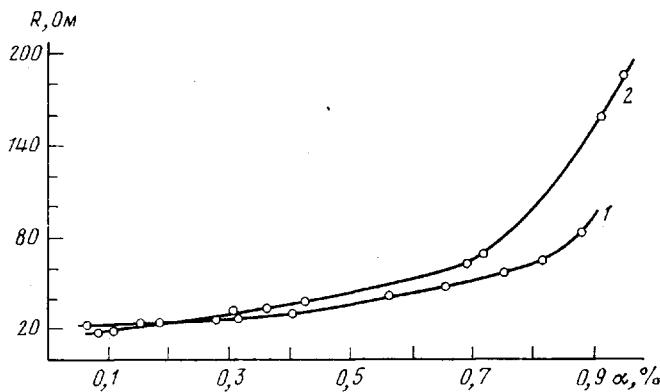


Рис. 6. Зависимость электропроводности полимеризующейся системы КЛ с $(C_2H_5)_3OSbCl_6$ (1) и $(C_2H_5)_3OSbF_6$ (2) от конверсии. $[M]_0 = 4,03$ моль/л; $c = 0,0450$ моль/л

пени превращения второе слагаемое начинает оказывать заметное влияние на кинетику процесса. В дальнейшем рост K_a и уменьшение $[A]$, компенсируя друг друга, приводят к линейной форме указанных зависимостей.

Факт появления и роста ассоциации ионов Q^+ подтверждается двумя обстоятельствами: изменением порядка реакции по инициатору с конверсией и влиянием на процесс соли с одноименным противоионом.

Определение порядка по инициатору на различных степенях превращения в изодиэлектрических условиях показало, что по мере протекания полимеризации он становится меньше единицы, стремясь в пределе к 0,5 (рис. 4). Порядок 0,5 должен характеризовать конец процесса, когда $c \approx [Q^+] = K_2K_a[X]([M]_0 - [M])[A]$. Поскольку $[A] = [P^+] = K_1[X][M]$, то $[X] \sim c^{0,5}$.

Введение соли с одноименным противоионом $(n\text{-Bu})_4NSbF_6^-$ в десятикратном избытке (рис. 5) не оказывает влияния на начальную скорость полимеризации (при $[M]_0 = 5,26$ моль/л), но приводит к существенному уменьшению скорости с конверсией. Этот опыт является хорошей иллюстрацией различия в стабильности ионов P^+ и Q^+ .

Рассмотренные результаты показывают, что противоионы $SbCl_6^-$ и SbF_6^- по-разному проявляют себя в катионной полимеризации КЛ. Более объемистый анион $SbCl_6^-$ менее склонен к ассоциации с имеющимися в системе оксониевыми ионами, чем меньший по объему ион SbF_6^- . Вместе с тем увеличение полярности среды при переходе от хлористого

метилене к нитрометану, увеличивая вероятность диссоциации, приближает систему $\text{KL} - \text{SbCl}_6^-$ к системе $\text{KL} - \text{SbF}_6^-$ (рис. 1).

Дополнительной иллюстрацией различного влияния противоионов SbCl_6^- и SbF_6^- на полимеризацию являются данные об электропроводности систем $\text{KL}-\text{SbCl}_6-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ и $\text{KL}-\text{SbF}_6-\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Как показано на рис. 6, проводимость системы в случае аниона SbF_6^- падает с конверсией более сильно, чем в случае SbCl_6^- .

KL и хлористый метилен очищали и дозировали по методике [1]. Нитрометан выдерживали над CaCl_2 , перегоняли и сушили молекулярными ситами в вакууме. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbCl}_6$ получали при взаимодействии $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OSbCl}_5$ с $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ по методике Meerweina [7]. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbF}_6$ получали по методике, предложенной Дрейфусом.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически и методом ЯМР на приборе «Bruker HX-270».

$(n\text{-Bu}_4)\text{NSbF}_6^+$ получали из $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}^-$, плавиковой кислоты и SbF_5 по реакции $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH} + \text{HF} \xrightarrow{\text{SbF}_5} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF} \rightarrow (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NSbF}_6^+$. К водному раствору $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ приливали плавиковую кислоту до нейтральной реакции по индикатору, затем добавляли SbF_5 , после чего мгновенно выпадал белый осадок, который многократно промывали водой и сушили в вакууме. По данным элементного анализа, состав полученной соли соответствует теоретическому, экспериментальная ММ близка к расчетной.

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

Поступила в редакцию
17 V 1978

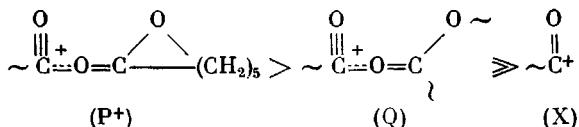
ЛИТЕРАТУРА

1. E. B. Ludvig, B. G. Belenkaya, J. Macromolec. Sci., A8, 819, 1974.
2. Б. Г. Беленькая, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., А20, 559, 1978.
3. T. Kagiya, Y. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 767, 1968.
4. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 201, 877, 1971.
5. Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, Высокомолек. соед., Б15, 698, 1973.
6. Е. Б. Людвиг, Б. Г. Беленькая, Докл. АН СССР, 235, 1099, 1977.
7. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willang, J. prakt. Chem., 154, 83, 1939.

IONS AND IONIC PAIRS AT THE CATIONIC ϵ -CAPROLACTONE POLYMERIZATION

Belenkaya B.G., Lyudvig E.B.
Summary

Equilibrium concentration and stability of three types of cations, present in a system at the cationic ϵ -caprolactone polymerization, sharply decrease in the direction



In the presence of SbCl_6^- and SbF_6^- anions, association of ions is absent up to a certain definite degree of conversion, and the rate is subdue to the equation $\frac{d[\text{M}]}{dt} =$

$= \frac{k_p c}{k_i}$ in accordance with large prevailing of monomer basicity over that of polymeric chain.

It is shown by the kinetic and conductometric methods that the decrease in a medium polarity and the increase of polymer concentration in the system create the conditions for the association of Q^+ and X^- ions into ionic pairs. This association is a cause for the variation of a process kinetics with its degree of conversion and at the passage into the region of small monomer concentrations. The less in volume counterion SbF_6^- is more disposed to such an association, than SbCl_6^- . The increase of medium polarity when varying the nature of solvent ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2$) decreases the association of ions in the system.