

УДК 541(64+42):547.431

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СВОБОДНЫХ ИОНОВ
И ИОННЫХ ПАР АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ В ПРОТОННЫХ СРЕДАХ**

Комаров Б. А., Кущ П. П., Розенберг Б. А.

Исследована реакционная способность свободных ионов ионных пар активных центров полимеризации фенилглицидилового эфира под действием диметилбензиламина в присутствии изопропилового спирта. Показана возможность теоретического расчета величин эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении и константы диссоциации активных центров полимеризации. На основании сочетания расчетных данных с кондуктометрическими и кинетическими проведена оценка концентрации образующихся в реакционной среде активных растущих центров. Найдено, что при 70° $k_p^- = 5,6$, $k_p^\pm = 0,7$ л/моль·с.

Известно, что активными центрами полимеризации α -окисей под действием третичных аминов (ТА) являются алкоголяты четвертичного аммония (АЧА) [1–3], которые в реакционной среде могут находиться в виде свободных ионов и ионных пар. Сведения о реакционной способности этих частиц в литературе отсутствуют.

Очистка хлорбензола, пентадекана и реагентов, методики хроматографического, калориметрического и кондуктометрического исследований полимеризации фенилглицидилового эфира (ФГЭ) под действием ТА описаны в работах [4–7]. Вязкость η компонентов и реакционной смеси при различных температурах определяли с помощью вискозиметра Оствальда по уравнению

$$\eta = K d \tau,$$

где d – плотность, г/см³; τ – время истечения жидкости, с; K – константа вискозиметра, равная $6,697 \cdot 10^{-5}$ П·см³/г·с. Температурную зависимость диэлектрической проницаемости компонентов D определяли на универсальном диэлькометре типа ОН-301. Результаты измерений представлены в табл. 1. Температурную зависимость этих величин для хлорбензола, изопропилового и аллилового спиртов рассчитывали по данным работ [8–10].

Ранее [4] на примере полимеризации ФГЭ под действием диметилбензиламина (ДМБА) в присутствии добавок изопропилового спирта (ИПС) было обнаружено, что приведенная скорость полимеризации, отражающая концентрацию активных центров, изменяется симбатно электропроводности системы. Во-первых, это подтверждает, что процесс носит ионный характер, во-вторых, дает возможность сделать оценочные расчеты реакционной способности свободных ионов и ионных пар.

Из работы [5] следует, что изменение скорости превращения мономера по ходу процесса ($d\alpha/dt$)_t может быть представлено в следующем виде:

$$(d\alpha/dt)_t = k_p k_t (HX) (1-\alpha) R, \quad (1)$$

где

$$k_p = k_p^- \beta + k_p^\pm (1-\beta) \quad (2)$$

$$R = \sum_{i=1}^j R_i O^- \cdot 2(HX) N^+ R_i + \sum_{i=1}^j R_i O^- \cdot 2(HX)$$

Таблица 1

Температурная зависимость вязкости и диэлектрической проницаемости компонентов

Вещество	$\lg \eta = -A + B/T$		$D = N + P(T)$	
	A	B	N	P
ФГЭ	5,09	1140	-1,6	3 750
ДМБА	3,98	610	2,09	300
Пропаргиловый спирт	4,45	780	-17,2	11 700
Пентадекан *	4,00	600	2,07	33
Амиловый спирт *	5,56	1230	-19,1	10 000

* Данные по вязкости из работ [8, 9].

$$HX = (H_2O)_{\text{св}} + C + \sum_{j=2}^J P_j,$$

k_p^- и k_p^\pm — константы скорости роста на свободном ионе и ионной паре; k_1 — константа ассоциации ФГЭ с протонодонорными соединениями (HX); α — степень превращения мономера; β — степень диссоциации активных

растущих центров (R); $(H_2O)_{\text{св}}$, С и $\sum_{j=2}^J P_j$ — концентрации свободных форм

соответственно воды, вводимого спирта и образующихся олигомеров ($j = 4-6$), содержащих в основном одну гидроксильную группу [6].

Величины k_p^- и k_p^\pm традиционно определяли с помощью уравнений (1) и (2) при известных или легко определяемых R и β . АЧА стабильны при умеренных температурах и только преимущественно в протонных средах. В связи с этим небольшие концентрации АЧА ($R < 10^{-3}$ моль/л) точно определить практически невозможно, а значит нельзя оценить кондуктометрические параметры и величины R и β . Поэтому применим другой подход, позволяющий выразить R через кондуктометрические и кинетические параметры полимеризующейся системы. С этой целью, выразив R через величины электропроводности κ , константу диссоциации активных центров K_D и эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении λ_0 , после соответствующих преобразований

уравнения (1) можно получить для $C > \left\{ (H_2O)_{\text{св}} + \sum_{j=2}^J P_j \right\}$ и $C \approx HX$

$$\frac{1}{k_1 C(1-\alpha)\kappa} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \varphi k_p^\pm \frac{10^3}{\lambda_0} + k_p^\pm \frac{10^6}{\lambda_0^2 K_D} \kappa, \quad (3)$$

где $\varphi = k_p^- / k_p^\pm$, $(d\alpha/dt)$ и κ — измеряемые параметры. Для оценки величин λ_0 и K_D применим теоретический расчет, правомерность которого в апротонных средах для подобных систем показана в работах [11, 12].

Подвижность катиона [13], необходимая для оценки λ_0 , может быть найдена по уравнению

$$\lambda_0^+ = 0,819/r_+\eta, \quad (4)$$

где r_+ — радиус Стокса, η — вязкость среды.

Радиус катиона $\text{PhOCH}_2\text{CHONHCH}_2^+\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Ph}$ мы оценили с помощью молекулярных моделей по Стюарту — Бриглебу; $r = 5,2 \text{ \AA}$, что соответствует r_+ [13].

Подвижность аниона λ_0^- оценивали по эмпирической зависимости произведения Вальдена $\lambda_0^- \eta$ от ММ; зависимость получена для карбанионов [14] и с успехом применена для полиэтиленоксиданионов (ПЭОА) с $M_- = 600$ и 4100 [12]

$$\lambda_0^- = 2,95/\eta M_-^{0,475} \quad (5)$$

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные кондуктометрического исследования тетрабутиламмония тетрафенилбората и различных алкоголятов в среде ТГФ и спиртов при 20 и 25°

Электролит	M_-	K_D , моль/л	λ_0 эксп., см ²	$r_-, \text{ \AA}$	λ_0 расч., см ²	$r_+, \text{ \AA}$	Литера-тура
			Ом·моль		Ом·моль		
ПЭО-К в ДМСО	600	$4,7 \cdot 10^{-2}$	20,1	2,92	21,5	0,45	[12]
ПЭО-Cs в ДМСО	4100	$9,5 \cdot 10^{-2}$	18,3	2,60	18,9	0,41	[12]
ПЭО-К	600	$1,8 \cdot 10^{-10}$	75,6	3,25	80,1	—	[12]
ПЭО-Cs	4100	$2,7 \cdot 10^{-10}$	75,4	2,60	75,7	0,78	[12]
(Ph ₄ B) ⁻ (Bu ₄ N) ⁺	319	$3,7 \cdot 10^{-5}$	84,0	4,10	84,4	4,30	[11]
Флуоренил-Cs	181	$1,5 \cdot 10^{-8}$	113,5	2,60	115,0	1,60	[15]
EtOK в C ₂ H ₅ OH ($M_{\text{расч}}=183$)	45	$1,89 \cdot 10^{-2}$	46,2	3,20 *	46,5	1,20	[16]
CH ₃ OK в CH ₃ OH ($M_{\text{расч}}=127$)	31	—	106,6	2,87	106,6	—	[16]

* Рассчитаны по уравнению (4), где $\lambda_0^+ = 23,5$ и $52,4 \text{ см}^2/\text{Ом}\cdot\text{моль}$ для сред C₂H₅OH и CH₃OH [17].

Примечание. ПЭО-К = R(OCH₂CH₂)_{~13}OK; ПЭО-Cs = R(OCH₂CH₂)_{~92}OCS.

Комбинируя уравнения (4) и (5) в соответствии с законом Кольрауша, получим

$$\lambda_0 = \frac{1}{\eta} \left(\frac{2,95}{M_-^{0,475}} + \frac{0,819}{r_+} \right) = \frac{V}{\eta} \quad (6)$$

ММ растущих AlkO⁻ при полимеризации ФГЭ под действием ТА в присутствии ИПС может изменяться от 59 (AlkO⁻ от изопропанола) до 1000–1200 [1, 2, 6]. С целью проверки уравнения (6) и оценки минимального значения M_- , для которого оно справедливо, мы сделали расчет λ_0 различных солей, для которых известно экспериментальное значение λ_0 . Удовлетворительное согласие расчетных значений λ_0 с экспериментально наблюдаемыми (табл. 2) в широком диапазоне M_- (180–4000) позволяет применить это уравнение для расчета λ_0 АЧА, образующихся в полимеризационной системе.

Величину K_D рассчитывали по уравнению Фуосса [18], наиболее тщательно проверенному экспериментально и часто используемому для количественных расчетов, особенно успешно для солей с большими ионами [3, 13]

$$K_D = (3000/4r_-a^3\pi N) \exp(-e^2/aDkT), \quad (7)$$

где N – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, T – температура, r_- – радиус Стокса аллоксианиона, $a=0,9$ (r_++r_-) [11].

Для расчета K_D по уравнению (7) необходимы сведения о величине a как минимального расстояния между центрами противоположно заряженных ионов при образовании ионной пары. Напомним, что в протонных средах катионы с $r>5 \text{ \AA}$ практически не сольватированы и $r_+ \approx r$ [13]. Аллоксианионы, отличающиеся повышенной концентрацией электронной плотности на атоме кислорода, в протонных средах находятся в основном в виде сольватированных форм, причем существенная их доля может образовываться при концентрациях HX, меньших или соизмеримых с концентрацией примесей протонодонорного характера в изучаемых системах [5, 7, 19]. Если предположить, что в образовании водородной связи участвует одна свободная электронная пара, то AlkO⁻, атом кислорода которого обладает тремя такими электронными парами, может быть сольватирован тремя молекулами HX. Действительно, для спиртовых сред расчетные по уравнению (6) величины λ_0 для C₂H₅OK и CH₃OK точно соответствуют экспериментальным значениям этой величины только при $M_- = M_{\text{алко}} + 3M_{\text{алкон}}$ (табл. 2). Это означает, что CH₃O⁻ и C₂H₅O⁻ сольватированы тремя молекулами соответствующих спиртов. При небольших добавках спиртов аллоксианионы могут быть сольватированы одной или двумя молекулами спирта [19].

Растущие ионы AlkO^- в полимеризационной среде могут быть сольватированы как молекулами вводимого низкомолекулярного спирта, так и образующимися гидроксилсодержащими олигомерами с различной ММ [6]. Поэтому для строгой оценки величины r_- мы проанализировали влияние ММ спиртов, величины r_+ и длины водородной связи на угол между водородной и С—О-связью в $\text{AlkO}^-(\phi)$ при условии образования минимального расстояния между катионом, атомом кислорода в AlkO^- и атомами сольватной оболочки под действием электростатических сил притяжения. Оказалось, что при образовании даже коротких водородных связей [20] для различных r_+ и ММ спиртов величина ϕ изменяется в пределах 104° — 118° , что согласуется с допустимым изменением этого угла.

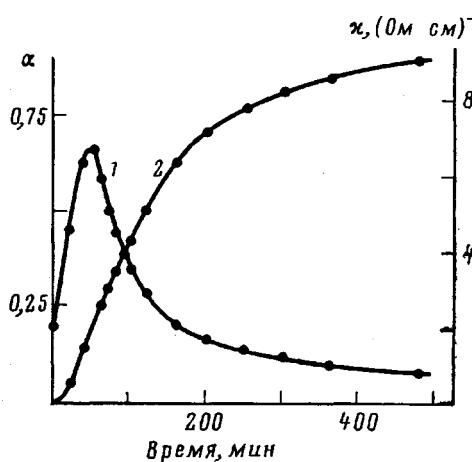


Рис. 1

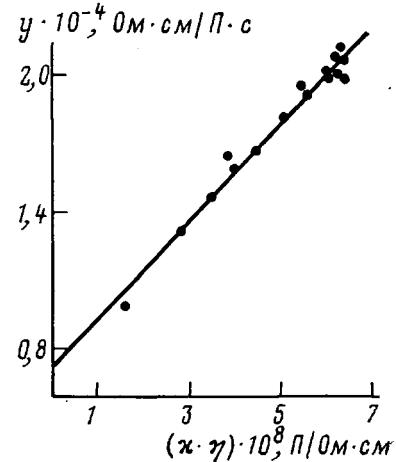


Рис. 2

Рис. 1. Изменение электропроводности κ (1) и степени превращения мономера α (2) в процессе полимеризации ФГЭ (1,75 моль/л) под действием ДМБА (0,26 моль/л) в присутствии добавок ИПС (1,75 моль/л) и пентадекана (0,5 моль/л) в среде хлорбензола при 70°

Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации ФГЭ от электропроводности в координатах уравнения (9)

90—135° [21], а величина r_- равна ван-дер-ваальсовому радиусу атома кислорода 1,4 Å [22]. Наглядное подтверждение этому выводу мы получили при построении соответствующих моделей по Стюарту—Бриглебу. Таким образом, в расчетах мы можем использовать $r_- = 1,4$ Å.

Полимеризацию ФГЭ проводили в условиях, когда можно пренебречь влиянием изменения концентрации OH-групп в системе и диэлектрической проницаемости среды по ходу процесса (рис. 1). Вязкость и диэлектрическую проницаемость смеси вычисляли по принципу мольной аддитивности соответствующих характеристик компонентов, примерное выполнение которого проверено экспериментально. Вязкость реакционной среды для $\alpha > 0$ определяли по уравнению

$$\eta_t = \varphi_0 (1,02 + 0,29 \vartheta_0 \alpha), \quad (8)$$

справедливому, как было специально установлено, для $(\alpha \vartheta_0) \leq 2$ моль/л. Кинетические данные представленного на рис. 1 эксперимента обработаны для проверки зависимости приведенной скорости полимеризации от электропроводности в координатах уравнения (9)

$$y = \frac{1}{k_1 C (1-\alpha) \eta_t} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_t = \varphi k_p^\pm \frac{10^3}{V} + k_p^\pm \frac{10^4}{V^2 K_D} \eta_t \quad (9)$$

Удовлетворительное соответствие экспериментальных данных этому уравнению позволяет оценить величины φ и k_p^\pm (рис. 2). С этой целью, принимая $M_- = \bar{M}_N + 2M_{\text{ипс}}$ [19], где $\bar{M}_N = 600$ [6], рассчитываем V и K_D . Находим, что $V = 0,287 \text{ П} \cdot \text{см}^3/\text{Ом} \cdot \text{моль}$, $K_D = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ л/моль}$. Значения С

при различных α определяли по уравнению (5) из работы [5], $k_1 = -0,43 \text{ л/моль}$ [5]. По уравнению (9) рассчитываем: $k_p^\pm \approx 0,5 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, $\varphi \approx 4,0$. Отметим, что концентрацию активных растущих центров можно выразить только через кондуктометрические данные и вязкость среды

$$R = \kappa^2 \eta^2 \cdot 10^6 / V^2 K_D + \kappa \eta \cdot 10^3 / V \quad (10)$$

В этом опыте (рис. 1) величина R , вычисленная по уравнению (10), изменяется в диапазоне $1,6 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, что составляет не более 0,77% от концентрации ДМБА в системе.

Обработка кинетических данных серии экспериментов с концентрацией реагентов $[\text{ФГЭ}] = [\text{ИПС}] = 1,5 - 2,0 \text{ моль/л}$, $[\text{ДМБА}] = 0,15 - 1,00 \text{ моль/л}$

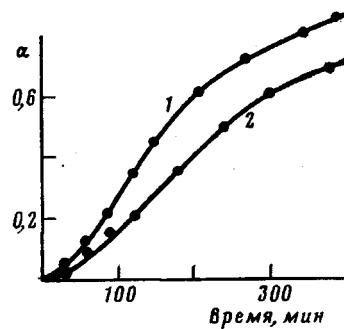


Рис. 3

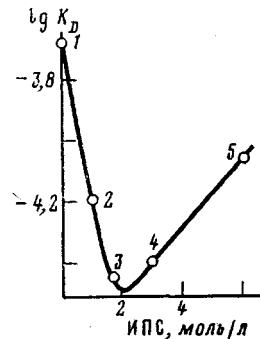


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ФГЭ (2,0 моль/л) под действием ДМБА (0,75 моль/л) в присутствии добавок пентадекана (0,8 моль/л) и ИПС (0,75 моль/л) в хлорбензоле при 70° с добавкой $3,15 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ ТБАГФА (2) и без нее (1)

Рис. 4. Зависимость логарифма K_D ТБАГФА при 70° от концентрации ИПС в хлорбензоле в присутствии добавок ФГЭ 0 (1), 1,0 (2), 1,75 (3), 3,0 (4) и 2,0 (5) и пентадекана 0 (1, 5), 0,5 моль/л (2-4). $D_{\text{эксп}} = 5,5$ (1), 5,4 (2), 6,1 (3), 7,0 (4) и 10,0 (5)

показала, что средние значения величин k_p^\pm и φ соответственно равны $0,7 \pm 0,2 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ и 8 ± 4 .

Полученные сведения о реакционной способности свободных ионов и ионных пар подтверждаются результатами опытов, проведенных в условиях искусственного подавления диссоциации активных центров на свободные ионы. Как и следует ожидать, из-за относительно небольшого различия величин k_p^- и k_p^\pm введение в систему нейтральной соли — тетрабутиламмонийгексафторантимоната (ТБАГФА) приводит к незначительному уменьшению скорости полимеризации (рис. 3). Для количественного описания наблюдаемого эффекта необходимы данные о K_D ТБАГФА. Специально проведенные кондуктометрические исследования ТБАГФА в различных средах при 70° (рис. 4) показали, что величина K_D имеет сложную зависимость от концентрации ИПС. В концентрационном диапазоне $0 < \text{ИПС} < 2 \text{ моль/л}$ наблюдается уменьшение K_D , что может быть обусловлено специфической сольватацией ионных пар молекулами ИПС [13], повышение K_D при $\text{ИПС} > 2,0 \text{ моль/л}$ связано с влиянием диэлектрической проницаемости среды.

Наиболее надежный расчет возможен для начального времени, когда можно пренебречь изменением свойств среды по ходу процесса. Комбинируя выражения K_D и k_p , можно получить

$$(z/K_D + (k_p^- - k_p^\pm) \beta^2 + (2k_p^\pm - k_p^-) \beta - k_p^\pm = 0, \quad (11)$$

где $z = (da/dt)_0 \text{эксп} / k_1 C$. Скорость полимеризации в присутствии добавки ТБАГФА при $t \rightarrow 0$ рассчитывали по уравнению

$$\left(\frac{da}{dt} \right)_{\text{расч}} = \frac{k_p^\pm + (k_p^- - k_p^\pm) \beta'}{k_p^\pm + (k_p^- - k_p^\pm) \beta} \cdot \left(\frac{da}{dt} \right)_0, \quad (12)$$

где $\beta' = K_p / (K_p + [Bu_4^+N])$; $(da/dt)_0$ — начальная скорость полимеризации ФГЭ без добавки ТБАГФА, равная $(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Наличие в полимеризационной среде $1,24 \cdot 10^{-4}$ моль/л $[Bu_4^+N]$ приводит к смещению диссоциации активных растущих центров в сторону образования ионных пар, при этом степень их диссоциации уменьшается от 0,21 до 0,05. Начальная скорость полимеризации ФГЭ в присутствии добавки ТБАГФА, рассчитанная по уравнению (12), практически соответствует экспериментально наблюдаемому значению этой величины $(0,95 - 1,0) \cdot 10^{-5}$ с⁻¹, что подтверждает правильность оценки k_p^- и k_p^+ .

Небольшое различие значений k_p^- и k_p^{\pm} обусловлено тем, что активные центры в данной системе, как и следует ожидать, представляют собой сольватированные свободные ионы и сольватно разделенные ионные пары. Энергия активации роста E_p на таких частицах практически не отличается [12, 13]. Величины E_p для реакции ФГЭ со спиртами в присутствии ТА [1, 2], а также для анионной полимеризации окиси этилена с противоионами больших радиусов и в средах, близких по полярности к изучаемым системам [3], находятся в диапазоне 41,8—58,6 кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

- Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Штейнпресс А. Б., Финлякин Л. Н. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 3, с. 548.
- Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Штейнпресс А. Б. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 2, с. 309.
- Казанский К. С. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений: Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1977, т. 9, с. 28.
- Розенберг Б. А. В кн.: Композиционные полимерные материалы/Под ред. Липатова Ю. С. Киев: Наукова думка, 1975, с. 39.
- Комаров Б. А., Кущ П. П., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1732.
- Кущ П. П., Кузяев А. И., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2017.
- Кущ П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1697.
- Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974, с. 740.
- Справочник по химии. Л.: Химия, 1971, т. 1.
- Добош Д. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980, с. 94.
- Tersac G., Boileau S. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1971, v. 68, № 6, p. 903.
- Соловьев А. А., Казанский К. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1063, 1072.
- Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971, с. 207, 232, 247.
- Comyn J., Dainton F. S., Ivin K. J. Europ. Polymer J., 1965, v. 1, № 6, p. 319.
- Hogen-Esch T. E., Smid J. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 2, p. 318.
- Ogston A. G. Trans. Faraday Soc., 1936, v. 32, № 12, p. 1679.
- Фиалков Ю. А., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973, с. 255.
- Fuoss R. M. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 19, p. 5059.
- Exner J. H., Steiner E. C. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 6, p. 1782.
- Граzerов И. П., Погорелый В. К., Франчук Н. Ф. Водородная связь и быстрый протонный обмен. Киев: Наукова думка, 1978, с. 134.
- Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964, с. 200.
- Гордон А., Форс Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 130.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.III.1983.

REACTIVITY OF FREE IONS AND IONIC PAIRS OF ACTIVE CENTRES OF POLYMERIZATION OF PHENYLGlycidYL ESTER UNDER THE ACTION OF TERTIARY AMINES IN PROTONIC MEDIA

Komarov B. A., Kushch P. P., Rozenberg B. A.

Summary

The reactivity of free ions and ionic pairs of active centres of polymerization of phenylglycidyl ester under the action of dimethylbenzylamine in the presence of isopropyl alcohol has been studied. The possibility of theoretical calculation of values of equivalent electrical conductivity for infinite dissolution and of the constant of dissociation of active centres of polymerization was shown. On the basis of combination of calculated, conductometric and kinetic data the concentration of active propagating centres formed in reaction medium was evaluated. For 70° $k_p^- = 5.8$ l/mol·s and $k_p^+ = 0.72$ l/mol·s were determined.