

УДК 541(64+572):542.952

РОЛЬ НУКЛЕОФИЛЬНОЙ СОЛЬВАТАЦИИ В ПРОЦЕССАХ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Гриневич Т. В., Коровина Г. В., Энтилис С. Г.

Показано, что основное влияние среды на кинетику и механизм катионной полимеризации и сополимеризации гетероциклов проявляется через эффект нуклеофильной сольватации компонентами системы реакционных центров. Изменение условий сольватации может быть достигнуто как изменением природы растворителя, так и введением малых добавок веществ, сольвацирующих преимущественно или катион, или противоион. Чувствительность рассмотренных процессов к реакционной среде позволяет судить о механизме реакций и природе активных центров.

В ионной полимеризации активный центр может представлять собой контактную ионную пару, сольватно-разделенную ионную пару, их ассоциаты, свободный ион и, как было показано в случае инициирования «сверхкислыми» эфирами, — эфирную форму. Доля различных видов активных центров определяется диэлектрической проницаемостью среды, основностью компонентов системы, наличием различного рода добавок, способных взаимодействовать с активным центром или инициатором.

Сольватация активного центра компонентами системы может приводить как к увеличению их реакционной способности, например за счет превращения контактной ионной пары в сольватно-разделенную, так и к полной их дезактивации вследствие образования стабильных нереакционноспособных комплексов.

В катионной полимеризации гетероциклических мономеров константы скорости роста на свободном ионе и ионной паре отличаются не столь существенно [1—3], как в анионной ($\sim 10^3$ раз) и катионной полимеризации виниловых мономеров ($\sim 10^8$ раз) [4].

Скорость полимеризации гетероциклов в различных растворителях при равных диэлектрических постоянных или даже с увеличением последних уменьшается с ростом основности¹ растворителя [3, 5]. Полученные результаты авторы объясняют тем, что растворитель и мономер конкурентно координируют с растущим концом макропротеин. Повышение основности растворителя приводит к сольватации им активного центра, что затрудняет подход к нему мономера.

Катионный конец растущей цепи, будучи электрофилом, должен, несомненно, в большей или меньшей степени реагировать на присутствие в реакционной системе различных типов доноров. Имеющиеся в литературе данные по полимеризации гетероциклов указывают на то, что относительная активность мономеров в катионной сополимеризации в большой степени зависит от их основности [7—9]. Во всех случаях сополимер обогащен более основным мономером.

Для выяснения влияния среды на кинетику процесса и свойства образующихся полимеров в процессе катионной полимеризации простых циклических эфиров была изучена полимеризация и сополимеризация эпихлоргидрина (ЭХГ) и нитрата глицидного спирта (НГС) с ТГФ в

¹ За меру основности Δv_D , см^{-1} соединений использовали величину сдвига полосы дейтерированного метанола в растворе в бензоле в присутствии этих соединений [6].

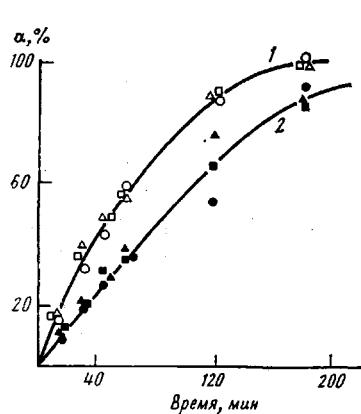


Рис. 1

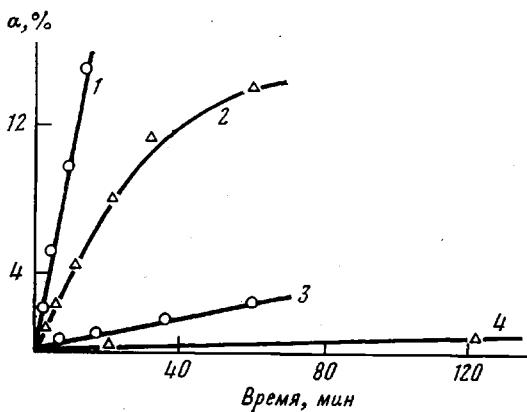


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые накопления сополимера ЭХГ – ТГФ в процессе сополимеризации при 15° в CCl_4 (1) и в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (2). $[\text{BF}_3\text{-TGF}]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = 7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{TGF}]_0 = [\text{ЭХГ}]_0 = 2,2; 3,7; 5,0$ (1) и $1,7; 3,0; 4,8$ моль/л (2). α – конверсия

Рис. 2. Кинетические кривые накопления полизиоптилхлоргидрина. CH_2Cl_2 ; 0°; $[\text{ЭХГ}]_0 = 2,0$; $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{BF}_3\text{-TGF}]_0 \cdot 10^3 = 5,0$ (1, 3) и $2,0$ (2, 4); [диглим] $\cdot 10^2 = 0$ (1, 2); $1,5$ (3) и $2,0$ моль/л (4)

различных растворителях² (CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, диглим) и в присутствии донорных добавок (полимер, диглим).

Ранее [10] нами было показано, что при сополимеризации НГС с ТГФ на $\text{BF}_3\text{-TGF}$ с ростом диэлектрической проницаемости растворителя средняя скорость накопления полимера уменьшалась. При использовании в качестве растворителя диглима – вещества с высокой сольватирующей способностью – реакционная смесь практически не отличается от таковой для $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (ДХЭ), однако средняя скорость сополимеризации ТГФ и с ЭХГ в диглиме в 1,5 раза ниже, чем в ДХЭ [13].

Интересно, что при сополимеризации ТГФ с ЭХГ в CCl_4 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ изменение диэлектрической постоянной смеси, связанное с ростом начальных концентраций мономеров в системе, не приводит к изменению относительной средней скорости накопления полимера (рис. 1). Уменьшение скорости в этом случае наблюдалось при переходе от CCl_4 к $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Приведенные факты указывают на то, что либо в системе не происходит заметного изменения соотношения между активными центрами, находящимися в виде ионной пары и свободного иона, либо реакционные способности их близки между собой, что, видимо, характерно для катионной полимеризации простых циклических эфиров [1, 2].

Представленные экспериментальные данные становятся понятными с точки зрения концепции о нуклеофильной сольватации растущего макрокатиона компонентами системы, конкурирующими между собой. Действительно, если мономеры и растворитель участвуют в сольватации активного центра в меру своих электронодонорных способностей, то в растворе CCl_4 ($\Delta v_D = -21 \text{ см}^{-1}$ [6]) по сравнению с ДХЭ ($\Delta v_D = 2 \text{ см}^{-1}$) и нитробензолом ($\Delta v_D = 21 \text{ см}^{-1}$) активные центры будут в большей степени сольвированы мономерами ($\Delta v_{D, \text{TGF}} = 90 \text{ см}^{-1}$, $\Delta v_{D, \text{ЭХГ}} = 45 \text{ см}^{-1}$, $\Delta v_{D, \text{НГС}} < 45 \text{ см}^{-1}$). Уменьшение концентрации активных центров, сольвированных мономерами, при переходе от CCl_4 к ДХЭ и далее к нитробензолу будет приводить к снижению скорости полимеризации несмотря на увеличение диэлектрической проницаемости среды.

Уменьшение скорости реакции ЭХГ с ТГФ в диглиме по сравнению с реакцией в ДХЭ может быть результатом взаимодействия диглима как с BF_3 по реакции (1), так и сольватацией диглином образовавшегося

² Приготовление мономера, инициатора, растворителя и полимеризацию проводили по методикам [10–12].

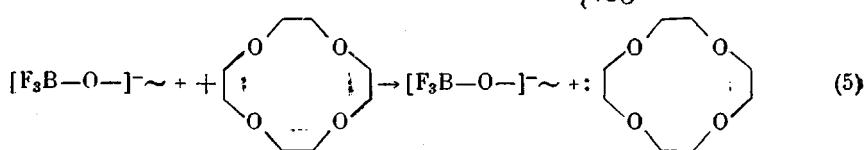
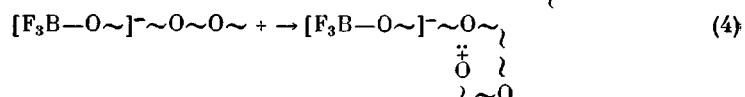
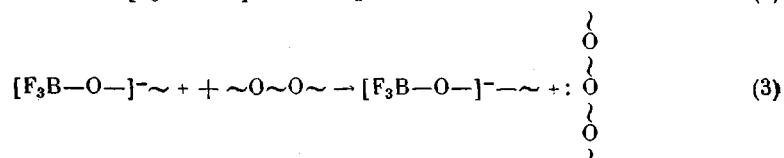
активного центра, приводящей к его дезактивации.



Сольватирующая способность ЭХГ существенно меньше таковой у диглима, поэтому уже незначительное количество введенного диглима вызывает резкое понижение скорости реакции в случае гомополимеризации эпихлоргидрина (рис. 2).

В случае катионной полимеризации α -окисей на BF_3 , наряду с линейным полимером образуется большое количество (до 60%) циклического тетрамера [14].

При исследовании катионной полимеризации ЭХГ на BF_3 методом ^{19}F -ЯМР-спектроскопии [15] было показано, что в системе реализуются два пути гибели активного центра: первый за счет отрыва атома галогена от противоиона (реакция (2)) и второй путь, не затрагивающий природу анионного конца. Было предположено, что дезактивация активного центра происходит за счет взаимодействия катионного конца либо с линейным полимером по реакции (3) или (4), либо с циклическим продуктом по реакции (5). Добавление высокомолекулярного полимера в случае ЭХГ не приводило к изменению скорости реакции. Введение же циклического тетрамера ЭХГ в реакционную смесь вызвало остановку реакции (табл. 1), а анализ продуктов реакции показал, что в системе присутствует только введенный циклический тетramer.



Представленные данные указывают на то, что гибель активного центра протекает по реакции (5). Добавление циклического тетрамера окиси пропилена (ОП), либо конечного продукта реакции в случае полимеризации этой окиси, в котором доля тетрамера доходит до 60%, приводило к понижению скорости полимеризации.

Таблица I

Влияние продуктов полимеризации на начальную скорость процесса (w_0)

(Окись пропилена: $[\text{ОП}]_0 = 1,2$; $[\text{BF}]_3 = 0,021$ моль/л; 10° ; $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$,
Эпихлоргидрин: $[\text{ЭХГ}]_0 = 6,0$; $[\text{BF}_3 \cdot \text{TGF}] = 0,024$ моль/л; 0° ; CH_2Cl_2)

Мономер	Добавка *	w_0 , моль/л·с **
Окись пропилена	Нет	0,25
	Полипропиленгликоль	0,10
	Конечный продукт реакции	0,07
ЭХГ	Нет	0,0034
	ПЭХГ ($M_n = 7000$)	0,0034
	Циклический тетрамер ЭХГ	Реакция не идет

* Количество введенных продуктов равнялось их количеству, получаемому в конце процесса в отсутствие добавок.

** В случае окиси пропилена приведены величины разогрева реакционной смеси, град/мин.

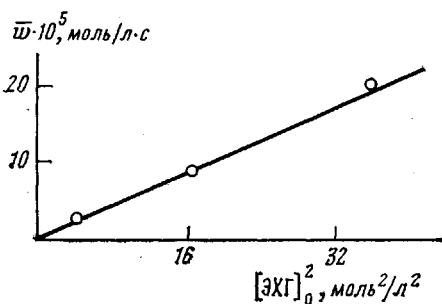


Рис. 3. Зависимость средней скорости полимеризации ЭХГ от концентрации мономера. Здесь и на рис. 4: CCl_4 ; 0° ; $[\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}]_0 = 10^{-3}$; $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

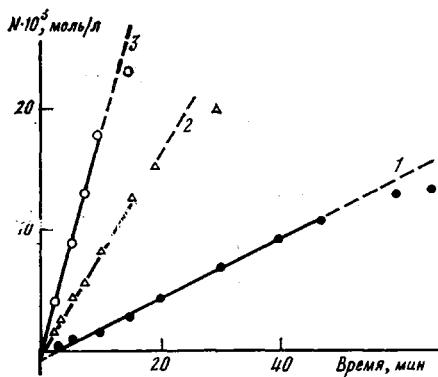


Рис. 4. Изменение концентрации макромолекул в системе в ходе полимеризации ЭХГ. $[\text{ЭХГ}]_0 = 2,0$ (1); $4,0$ (2) и $6,0$ моль/л (3)

жению скорости реакции (табл. 1). «Запределивания» процесса в этом случае не наблюдалось. Из отмеченного выше следует, что циклический тетramer ЭХГ обладает значительной нуклеофильной способностью, возможно вследствие так называемого краун-эффекта, причем по отношению к своему активному центру в большей степени, чем циклический тетрамер окиси пропилена.

Благодаря эффекту нуклеофильной сolvатации в системе, где одновременно присутствует ряд нуклеофильных агентов, активный центр может находиться в различных формах, а именно: несolvатированный активный центр (A^*), сolvатированный мономером (A_M^*), полимером (A_P^*) и растворителем (A_S^*). Исключая из рассмотрения деление активных центров на ионы и ионные пары, что возможно сделать в случае полимеризации простых циклических эфиров на основании изложенных результатов, можно записать следующее уравнение баланса по концентрации активных центров

$$[A_0^*] = [A^*] + K_M[A^*][M] + K_P[A^*][P] + K_S[A^*][S],$$

где K_M , K_P и K_S — константы комплексообразования активного центра с мономером, полимером и растворителем.

При росте цепи преимущественно на каком-либо одном типе активного центра скорость полимеризации w_p для трех возможных путей протекания реакции запишется следующим образом:

$$\text{для } A_M^* + M \xrightarrow{k_{p1}} P \\ - \frac{d[M]}{dt} = k_{p1}[M][A_M^*] = \frac{k_{p1}K_M[M]^2[A_0^*]}{1+K_M[M]+K_P[P]+K_S[S]}$$

$$\text{для } A_M^* \xrightarrow{k_{p2}} P \\ - \frac{d[M]}{dt} = k_{p2}[A_M^*] = \frac{k_{p2}K_M[M][A_0^*]}{1+K_M[M]+K_P[P]+K_S[S]}$$

$$\text{для } A^* + M \xrightarrow{k_{p3}} P \\ - \frac{d[M]}{dt} = k_{p3}[A^*][M] \frac{k_{p3}[A_0^*][M]}{1+K_M[M]+K_P[P]+K_S[S]}$$

Экспериментально нами было установлено, что в случае полимеризации ЭХГ на $\text{BF}_3 \cdot \text{ТГФ}$ скорость процесса пропорциональна концентрации мономера в степени, близкой ко второй (рис. 3). Аналогичная зависимость скорости реакции от концентрации мономера в случае полимеризации ЭХГ на $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ была получена и в работе [16]. Это указывает на то, что рост цепи происходит вследствие взаимодействия мономера с активным цент-

Таблица 2

**Зависимость наблюдаемых констант скорости различных стадий полимеризации эпихлоргидрина от концентрации мономера
([BF₃·TGФ]=10⁻³ моль/л, CCl₄, 0°)**

[ЭХГ] ₀ , моль/л	$k_{ii}^H \cdot 10^3$	$k_p^H \cdot 10^2$	$k_{ii}^H \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$
	л/моль·с		
2	0,8±0,4	1,1±0,1	4,2±0,6
4	2,2±1,2	2,4±0,2	14,7±2,2
6	5,4±2,7	3,4±0,2	29,6±4,4

ром, уже сольватированным одной молекулой мономера. Наблюдаемая константа скорости роста $k_p^H = w_p / [A_0^*] [M]$, т. е. константа, отнесенная к общей, обычно определяемой экспериментально концентрации активных центров, при этом окажется зависящей от концентрации и сольватирующей способности компонентов системы (табл. 2).

Реакция передачи цепи, сопровождающая гомополимеризацию ЭХГ наряду с инициированием приводит к изменению концентрации макромолекул N в системе

$$dN/dt = k_{ii}^H [I] [M] + k_{ii}^H [A_0^*],$$

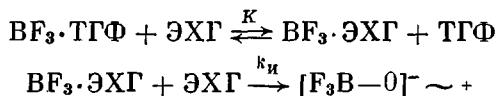
где k_{ii}^H и k_{ii}^H — наблюдаемые константы скорости инициирования и передачи соответственно, I — инициатор.

На рис. 4 представлено изменение концентрации макромолекул в системе в ходе полимеризации ЭХГ. Концентрацию макромолекул определяли из изменения концентрации мономера $\Delta[M]$ и среднечисленной молекулярной массы M_n полученного полимера (в случае полимера ЭХГ $N = \Delta[M] \cdot 92,5/M_n$). Зависимость изменения концентрации макромолекул в системе от времени, описываемая уравнением (6),

$$N = k_{ii}^H I_0 t + I_0 \left(1 - \frac{k_{ii}^H}{k_{ii}^H [M]} \right) (1 - e^{-k_{ii}^H [M] t}),$$

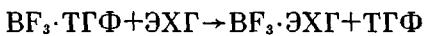
позволяет определить k_{ii}^H и k_{ii}^H (табл. 2) для трех различных концентраций мономера. Наблюдаемая константа скорости передачи цепи растет пропорционально концентрации мономера в степени, близкой ко второй. Это указывает на то, что реакция передачи цепи идет бимолекулярно путем взаимодействия сольватированного молекулой мономера активного центра с еще одной молекулой мономера.

Как видно из табл. 2, константа скорости инициирования $k_{ii}^H = w_i / [BF_3 \cdot TG\Phi][\text{ЭХГ}]$ является функцией концентрации мономера. Одним из возможных механизмов протекания реакции инициирования, отвечающим наблюдаемой зависимости k_{ii}^H от исходной концентрации ЭХГ, может быть протекание реакции инициирования в две стадии:



В этом случае $k_{ii}^H = K \cdot k_{ii}^H \cdot [\text{ЭХГ}] / [\text{TG}\Phi]$, что соответствует экспериментальным данным о росте константы скорости инициирования с увеличением исходной концентрации мономера.

Следует отметить, что наблюдаемая на опыте зависимость k_{ii}^H от концентрации мономера теоретически может иметь место, когда две молекулы $BF_3 \cdot TG\Phi$ разлагаются с образованием активного центра типа оксониевой соли с противоионом BF_4^- .



Однако это предположение не согласуется с цвиттер-ионным механизмом полимеризации ЭХГ на BF_3 , установленным ранее [15].

Таким образом, приведенные литературные и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при катионной полимеризации и сополимеризации гетероциклов основное влияние среды проявляется через нуклеофильную сольватацию компонентами системы реакционных центров, что приводит к изменению концентрации активных центров, участвующих в той или иной реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sangerer J. M., Worsfold D. J. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 2. P. 229.
2. Penczek S., Kubisa P., Matyjaszewski K. // Advances Polymer Sci. 1980. V. 37.
3. Goethals E. J. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. № 4. S. 1309.
4. Шеарц М. Анионная полимеризация/Пер. с англ. под ред. Ениколопяна Н. С. М., 1971. С. 411, 416.
5. Kagija T., Matsumoto T., Hirata R. J. // Macromolec. Sci. A. 1972. V. 6. № 3. P. 451.
6. Kagija T., Sumida J., Inoue T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V. 41. № 3. P. 767.
7. Iwatsuki S., Takigawa N., Okada M., Jamashita J., Ishi J. // Polymer Letters. 1964. V. 2. № 5. P. 549.
8. Tanaka J. J. // Macromolec. Sci. A. 1967. V. 1. № 6. P. 1059.
9. Abe S., Ito M., Namba K. // Makromolek. Chem. 1970. B. 134. № 1. S. 121.
10. Гриневич Т. В., Россина Д. Я., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. // Пласт. массы. 1975. № 8. С. 14.
11. Кузаев А. И., Комратов Г. Н., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 5. С. 995.
12. Кузаев А. И., Комратов Г. Н., Коровина Г. В., Миронцева Г. А., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 443.
13. Коровина Г. В., Новиков Д. Д., Россина Д. Я., Гриневич Т. В., Таганов Н. Г., Барзыкина Р. А., Комратов Г. Н., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1253.
14. Энтелис С. Г., Коровина Г. В., Кузаев А. И. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1438.
15. Гриневич Т. В., Шупик А. Н., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1576.
16. Эстрин Я. И., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 7. С. 1654.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
4.XII.1985

ROLE OF NUCLEOPHILIC SOLVATATION IN CATIONIC POLYMERIZATION OF HETEROCYCLES

Grinevich T. V., Korovina G. V., Entelis S. G.

Summary

The main effect of the medium on kinetics and mechanism of cationic polymerization and copolymerization of heterocycles is shown to be realized through the effect of nucleophilic solvation of reactive centres by components of the system. The change of conditions of solvation can be attained both by the change of the solvent nature and introducing of small additives of compounds solvating mainly either cation or counterion. Sensitivity of processes under study to the reaction medium permits to make conclusions about the mechanism of reactions and the nature of active centres.