

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1969

УДК 66.095.26:678.55

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян

Сополимеры, содержащие в основной цепи звенья с простыми и сложноэфирными группами, очевидно, можно получить сополимеризацией соответствующих циклических простых эфиров и лактонов [1—3]. Однако вследствие узкого ассортимента мономеров этот метод является весьма ограниченным. В то же время хорошо известно, что сложные полэфиры, в том числе и практически важные, получают в основном поликонденсацией.

Поэтому представляет большой интерес синтез сополимеров простых циклических эфиров с уже сформированными сложными полиэфирами.

Принципиально такая возможность была показана в работах [4, 5], где удалось доказать наличие реакции обменного взаимодействия триалкилоксониевых солей со сложными эфирами, которая протекает в достаточно мягких условиях. Следовало ожидать, что подобный обмен должен наблюдаться и в результате протекания реакции передачи цепи с разрывом при катионной полимеризации циклических простых эфиров с заранее сформированными сложными полиэфирами.

Целью настоящей работы было подтверждение высказанного соображения на примере исследования кинетики и механизма полимеризации тетрагидрофурана под действием триалкилоксониевых солей в присутствии полиэтиленгликольадипината (ПЭГА).

Экспериментальная часть

Исходные вещества подвергали специальной очистке и реакцию проводили в реакционном объеме, заполненном в высоком вакууме.

Тетрагидрофуран (ТГФ) очищали по методике [6]. ПЭГА синтезировали из адипиновой кислоты и этиленгликоля под действием катализатора $ZnCl_2$, с использованием небольшого избытка этиленгликоля (1:1,1) с целью получения полимера с гидроксильными концевыми группами, которые затем исчерпывающим ацетилированием избытком уксусного ангидрида [7] были переведены в ацетатные.

Ацетилированный полиэфир в растворе в бензоле очищали на колонке, заполненной прокаленной окисью алюминия. Полимер дважды переосаждали из бензола гептаном и сушили в вакууме до постоянного веса при 20°.

Для исследований использовали полиэфир одной партии с молекулярным весом 2300 (определен методом « обратной абуллиоскопии » [8]).

Триэтилоксонийгексахлорантимонат синтезировали из пятихлористой сурьмы и эпихлоридрина в среде абсолютного диэтилового эфира по несколько модифицированной методике Meerweina [9].

Заполнение реакционных сосудов проводили на вакуумной установке по методике, описанной в [10]. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Образовавшийся полимер растворяли в диэтиловом эфире, нерастворившуюся часть полимера выделяли центрифугированием. Полимер из раствора в эфире выделяли путем удаления эфира при обработке 0,5%-ным горячим раствором аммиака.

Гидролиз сополимера проводили в водно-тетрагидрофурановой эмульсии по нижеследующей разработанной нами методике. К 0,5 г сополимера в растворе в ТГФ

добавляли 50 мл 70%-ного водного раствора KOH. Омыление проводили при интенсивном перемешивании при 60° в течение 8 час. Указанная методика обеспечивает 100%-ное омыление сложноэфирных связей в сополимере. Молекулярный вес сополимера определяли вискозиметрически по методике, приведенной в [10], и методом обратной эбулиоскопии.

Количественное определение состава сополимера проводили ИК-спектроскопическим методом в растворе в CCl_4 .

Результаты опытов и их обсуждение

При всех исследованных температурах в интервале 20—50° при катионной полимеризации ТГФ в присутствии ПЭГА действительно наблюдается образование сополимера. Об этом свидетельствуют следующие факты.

В ИК-спектрах обеих фракций полимеров (растворимой и нерастворимой в эфире) наблюдается четкая полоса поглощения с максимумом 1720 cm^{-1} , ответственная за валентные колебания карбонильной связи в сложной $(\Pi_0 - \Pi) \cdot 10^2 \text{ моль/л}$ ноэфирных группах [11].

Фракция, нерастворимая в эфире, представляет собой в основном непрореагировавший ПЭГА и частично сополимер ТГФ с этиленгликольадипинатом, сильно обогащенным сложным эфиром. Количество звеньев ТГФ в этой фракции во всех опытах не превышало 3% от прореагировавшего.

Фракция, растворимая в эфире, представляет собой сополимер, обогащенный ТГФ, причем, как видно из рис. 1, количество полиэфира, вошедшее в сополимер (здесь и далее под сополимером будем иметь в виду фракцию, растворимую в эфире, так как фракция, нерастворимая в эфире, представляет собой, по существу, непрореагировавший сложный полиэфир), прогрессивно увеличивается с глубиной превращения ТГФ.

Как и следовало ожидать, молекулярный вес полимера, полученного при полимеризации ТГФ в присутствии полиэфира, меньше, чем в отсутствие последнего. Как известно [12], молекулярный вес полимера при полимеризации ТГФ в присутствии триалкилоксониевых солей строго подчиняется соотношению $M_n = \Delta M / c_0$ (ΔM — количество прореагировавшего мономера, c_0 — начальная концентрация катализатора), характерному для полимеров с «живущими» цепями. Это отклонение при равной глубине превращения тем выше, чем больше количество добавляемого полиэфира (табл. 1).

Эти факты, несомненно, свидетельствуют о том, что полиэфир является передатчиком цепи при полимеризации тетрагидрофурана.

Следует отметить несколько необычный характер изменения молекулярного веса с глубиной превращения табл. 2. Как средневесовой, так и среднечисловой молекулярные веса вначале возрастают, по ходу процесса проходят через максимум, а затем понижаются. Аналогичные зависимости изменения молекулярного веса с глубиной превращения наблюдались при полимеризации других гетероциклов в системе с неконтролируемым коли-

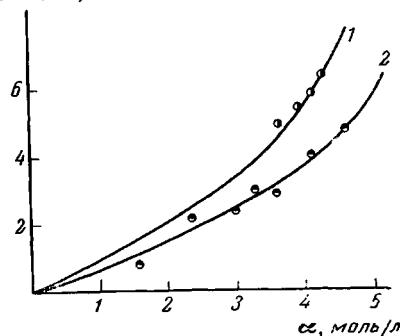


Рис. 1. Зависимость количества полиэтиленгликольадипината (Π), вошедшего в сополимер, от глубины превращения (α). $M_0 = 11,7$; $c_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; 1 — 50, 2 — 20°

Таблица 1

Зависимость молекулярного веса сополимера от количества добавляемого полиэфира (Π_0)
($c_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, 20°)

$M_0, \text{моль/л}$	$\Pi_0, \text{моль/л}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$
12,3	—	17,45
12,1	0,168	15,45
12,0	0,253	12,95
11,7	0,49	8,20
11,2	0,94	6,87

чеством примесей [13, 14], а также ТГФ в присутствии контролируемых количеств добавок алифатических ангидридов. Как показано нами ранее [15], это связано с одновременным протеканием в полимеризационной системе реакции передачи цепи через добавку (в данном случае через полиэфир) и реакции передачи цепи с разрывом.

Таблица 2

Зависимость молекулярных весов сополимеров от глубины превращения ТГФ при 20°^{*}
($M_0 = 41,7$, $\Pi_0 = 0,49$, $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 20°)

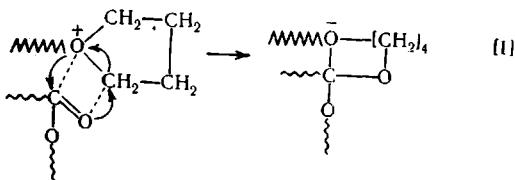
$M_0 - M$, моль/л	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ до гидролиза	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ после гидролиза	$\bar{M}_n^* \cdot 10^{-3}$ после гидролиза	\bar{M}_w / \bar{M}_n
1,58	26,7	17,2	11,0	15,7
2,30	65,5	54,5	—	—
3,00	91,8	28,0	18,0	1,83
3,60	102,0	19,1	7,9	2,43
4,10	93,2	26,4	7,9	3,42

* Авторы выражают благодарность Г. С. Домашевой за определение среднечисловых молекулярных весов полимеров.

механизму реакции обмена триалкилоксониевого иона на молекулу полиэфира, по-видимому, аналогичен рассмотренному ранее

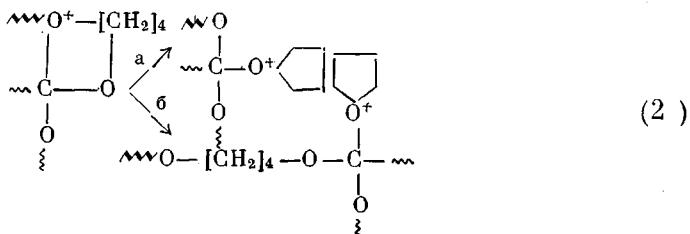
В соответствии с ожидаемым молекулярный вес сополимера после щелочного гидролиза существенно уменьшается вследствие расщепления сложноэфирных связей, находящихся в сополимере.

Таким образом, все изложенные выше факты однозначно указывают на то, что полиэфир при полимеризации ТГФ является передатчиком реакционной цепи. Механизм реакции передачи растущего триалкилоксониевого иона на молекулу полиэфира, по-видимому, аналогичен рассмотренному ранее



где $\sim\sim$ — политетраметилоксидная цепь, а $\sim\sim$ — цепь ПЭГА.

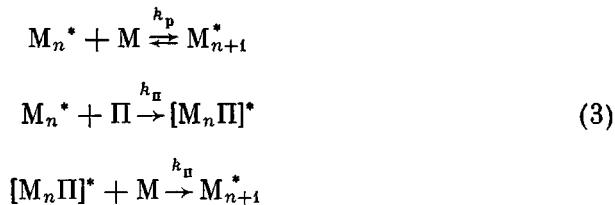
Образующееся промежуточное соединение либо мономолекулярно (а), либо бимолекулярно при реакции с мономером (б) и приводит к образованию продуктов передачи цепи.



Экспериментально доказать образование разветвленных полимеров не удалось вследствие как небольшого количества разветвлений, так и, возможно, частичного гидролиза ортоэфирных групп при выделении полимеров из реакционной системы.

Вследствие довольно значительного электродонорного эффекта алкооксигрупп активность образовавшегося триалкилоксониевого иона должна быть сильно понижена, т. е. реакции (2а) и (2б) можно рассматривать как реакции реинициирования, константы скоростей которых должны быть значительно ниже константы скорости реакции роста цепи. Как будет показано ниже, этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Таким образом, схематически рассматриваемую реакцию полимери-

зации ТГФ в присутствии ПЭГА с учетом мгновенного инициирования триалкилоксониевыми солями [11] можно изобразить следующим образом:



где M_n^* — растущий активный тетрагидрофурановый центр, $[M_n\Pi]^*$ — активный центр после акта передачи цепи на сложный полиэфир, M — мономер, Π — сложный полиэфир, k_p , k_Π , k_i — константы скорости реакции роста, передачи цепи и реинициирования, соответственно.

Из схемы (3) очевидно, что

$$\begin{aligned} dM/dt &= k_p M_n^* [M - M_p] \\ d\Pi/dt &= -k_\Pi M_n^* \Pi \end{aligned}$$

где M_p — равновесная концентрация мономера. Отсюда

$$\ln \frac{\Pi_0}{\Pi} = \varepsilon \ln \frac{M_0 - M_p}{M - M_p}, \quad (4)$$

где $\varepsilon = k_\Pi/k_p$.

Экспериментальные результаты (рис. 2) удовлетворительно укладываются на прямую в указанных координатах. Из наклона кривых вычислены значения ε для различных температур. Значение констант скоростей роста k_p в зависимости от температуры найдено из опытов по гомополимеризации ТГФ под действием триэтилоксоний-гексахлорантимоната

$$k_p = 2,6 \cdot 10^7 e^{-12000/RT}$$

Величина $k_\Pi^{20^\circ}$, рассчитанная из значения ε^{20° и $k_p^{20^\circ}$, составляет 0,0035 л/моль·сек, а энергия активации реакции передачи цепи $E = 9,0$ ккал/моль.

На рис. 1 приведена рассчитанная с учетом вычисленных констант скоростей реакции роста и передачи цепи зависимость количества вшедшего в состав сополимера сложного полиэфира от глубины превращения, которую, согласно уравнению (4), можно выразить следующим образом:

$$\Pi_0 - \Pi = \Pi_0 [1 - (1 - \alpha / \alpha_p)_\varepsilon], \quad (5)$$

где α — глубина превращения ТГФ ($\alpha = 1 - M/M_0$); α_p — глубина превращения ТГФ при равновесии ($\alpha_p = 1 - M_p/M_0$).

Вычисленное значение предэкспоненциального множителя ($A = 1 \cdot 10^5$ л/моль·сек) является сильно заниженным для предэкспонентов констант скоростей бимолекулярных реакций, однако оно согласуется с предлагаемой схемой активированного состояния (1), для осуществления которого значительные препятствия должны оказывать пространственные затруднения.

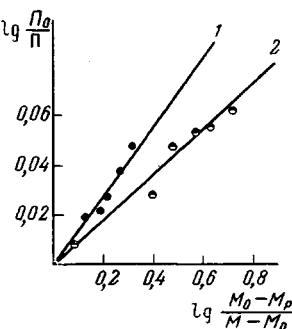


Рис. 2. Зависимость $\lg(\Pi_0/\Pi)$ от $\lg(M_0 - M_p / M - M_p)$. Точки — экспериментальные результаты; сплошные линии рассчитаны по уравнению (5). $M_0 = 11,7$, $\Pi_0 = 0,49$, $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 1 — 50, 2 — 20°

Полученные кинетические параметры реакции передачи цепи весьма близки с аналогичными параметрами для модельной реакции обмена триалкилоксониевых солей со сложными эфирами [4].

Обращает на себя внимание значительное понижение начальной скорости полимеризации ТГФ в присутствии добавок сложного полиэфира

(рис. 3). Кроме того, из кинетических кривых (рис. 4) видно, что задолго до достижения равновесия скорость полимеризации резко понижается и реакция продолжается с очень низкой и практически постоянной скоростью. Это наблюдение находится в соответствии со сделанным выше при обсуждении механизма передачи цепи предположением о том, что в результате акта передачи цепи на ПЭГА реакционная способность нового активного центра по отношению к ТГФ значительно ниже, чем реакционная способность триалкилоксониевого растущего центра.

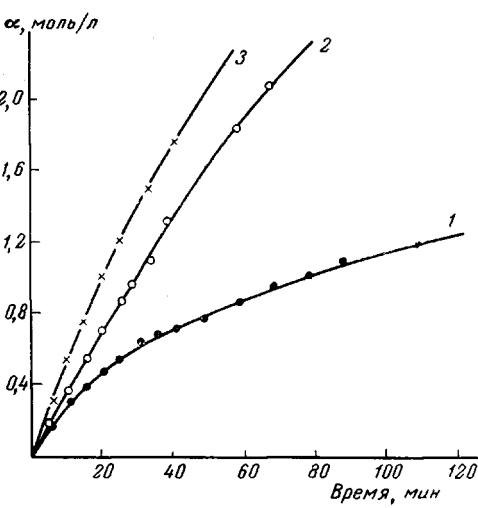


Рис. 3. Влияние концентрации добавок полиэтиленгликольадипината на начальные скорости полимеризации тетрагидрофурана

Начальные концентрации (моль/л): 1 - $M_0 = 11,2$; 2 - $M_0 = 11,7$; 3 - $M_0 = 12,0$; $\Pi_0 = 0,258$

Как и следовало ожидать, начальные скорости полимеризации ТГФ (w_0) в присутствии добавок пропорциональны начальной концентрации катализатора (рис. 5) и увеличиваются при повышении температуры реакции, что и иллюстрируют приведенные ниже данные ($M_0 = 12,1$ моль/л, $\Pi_0 = 0,168$ моль/л, $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

$T, ^\circ\text{C}$	20	30	40	50
$w_0 \cdot 10^3, \text{ моль/л/сек}$	1,1	2,8	3,25	4,6

Эффективная энергия активации процесса роста в присутствии ПЭГА согласно этим данным составляет 10 ккал/моль.

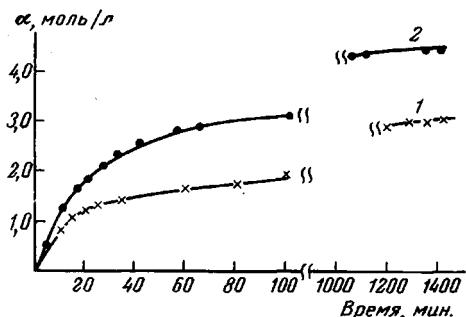


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации тетрагидрофурана при 50° и $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Начальные концентрации (моль/л): 1 - $M_0 = 11,5$; $\Pi_0 = 0,57$; 2 - $M_0 = 11,2$; $\Pi_0 = 0,94$

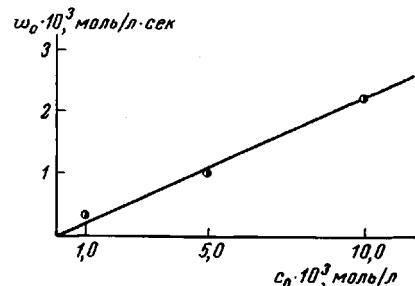


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации тетрагидрофурана при 20° от концентрации катализатора. $M_0 = 11,7$; $\Pi_0 = 250$ моль/л

Из схемы (1) очевидно, что при условии стационарности активных центров можно записать для начальной скорости полимеризации ТГФ в при-

существии добавок сложного полизифира

$$w_0 = k_p \cdot c_0 [M_0 - M_p] \frac{1}{1 + \frac{k_n}{k_p} \cdot \frac{\Pi_0}{M_0}}$$

Это уравнение можно переписать в виде:

$$w_0 = v_0 \frac{1}{1 + \frac{k_n}{k_p} \cdot \frac{\Pi_0}{M_0}} \quad \text{или} \quad \frac{v_0}{w_0} = 1 + \frac{k_n}{k_p} \cdot \frac{\Pi_0}{M_0}, \quad (6)$$

где

$$v_0 = k_p \cdot c_0 [M_0 - M_p]$$

Экспериментально наблюдаемая зависимость, как и предсказывает теория, является прямолинейной, причем, в соответствии с уравнением (6), на оси ординат отсекается отрезок, равный единице. Значения k_n^{20} и k_n^{50} , определенные из рис. 6, равны $2 \cdot 10^{-4}$ и $4,66 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек, соответственно. В аррениусовой форме $k_n = 2 \cdot e^{-5000/RT}$. Аномально низкое значение предэкспоненциального множителя свидетельствует, по-видимому, в пользу бимолекулярного характера реакции реиницирования (схема (2б)).

Значение эффективной энергии активации, рассчитанное по формуле

$$E_{\text{eff}} = E_p - \frac{4,6 \lg \frac{1 + k_{n_1}/k_{n_2} \cdot \Pi_0/M_0}{1 + k_{n_2}/k_{n_1} \cdot \Pi_0/M_0}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}, \quad (7)$$

составляет 11,0 ккал/моль и хорошо согласуется со значением эффективной энергии активации, вычисленной на основании непосредственных измерений начальной скорости полимеризации ТГФ в присутствии добавок полиэтиленгликольдипината. Это свидетельствует о справедливости сделанных в работе выводов относительно механизма рассматриваемого процесса.

Выходы

1. Исследована кинетика полимеризации тетрагидрофурана под действием триалкилоксониевых солей в присутствии полиэтиленгликольдипината. Показано, что в результате реакции образуются сополимеры простых и сложных эфиров.

2. Предложен механизм реакции, основной особенностью которого является образование циклического переходного состояния, и определены кинетические параметры элементарных стадий процесса.

3. Предложен новый способ получения сополимеров простых и сложных эфиров, заключающийся в катионной полимеризации простых циклических эфиров в присутствии сложных полизифиров.

Филиал Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

- M. Okada, I. Yamashita, N. Takikawa, Makromolek. Chem., 82, 16, 1965.
- K. Tada, I. Numata, T. Saegusa, I. Furukawa, Makromolek. Chem., 77, 220, 1964.
- K. Tada, T. Saegusa, I. Furukawa, Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 996, 1501, 1964.
- А. И. Ефремова, В. П. Рощупкин, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 801.

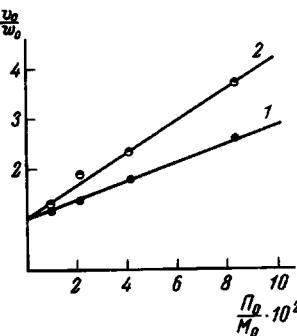


Рис. 6. Зависимость v_0 / w_0 от $\Pi_0/M_0 \cdot c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 1 — 20, 2 — 50°

5. А. И. Ефремова, Б. А. Розенберг, Л. М. Богданова, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 807.
 6. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2030, 1964.
 7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полизэфиры, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 149.
 8. J. J. Weumayer, Anal. Chim. Acta, 20, 519, 1959.
 9. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, J. prakt. Chem., 154, 83, 1939.
 10. Н. В. Маклекова, И. В. Эпельбаум, Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., 7, 70, 1965.
 11. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 224.
 12. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1010, 1965.
 13. Н. С. Ениколопян, В. И. Иржак, И. П. Кравчук, О. А. Плечова, Г. В. Ракова, Л. М. Романов, Г. П. Савушкина, J. Polymer Sci., C16, 2453, 1967.
 14. Г. В. Ракова, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A9, 2578, 1967.
 15. Б. А. Розенберг, Т. И. Пономарева, Л. Д. Наркевич, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 175, 365, 1967.
-

KINETICS AND MECHANISM OF CATIONIC POLYMERIZATION
OF CYCLIC ETHERS IN PRESENCE OF POLYESTER ADDITIVES

E. A. Dzhavadyan, B. A. Rozenberg, N. S. Enikolopyan

Summary

Kinetics of tetrahydrofuran polymerization caused with $(O_2H_5O^+SbCl_6^-)$ in presence of polyethyleneglycoleadipate have been studied. The mechanism is proposed. Constants of chain transfer on ester group of polyethyleneglycoleadipate ($k_f = 1.0 \times 10^5 \exp(9000/RT)$) and of reinitiation of the propagating active center ($k_i = 1.0 \times 2.0 \exp(-5000/RT)$) have been calculated.