

УДК 541.64:547.466.1

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ε-КАПРОЛАКТОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ТРИАЛКИЛОКСОНИЕВЫХ СОЛЕЙ**

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

Лактоны являются перспективным сырьем для получения различных полимерных материалов, однако в опубликованных до настоящего времени работах, обобщенных в обзоре [1], основное внимание было обращено на подбор эффективных катализитических систем и свойств образующихся полимеров. Практически отсутствуют работы, освещающие количественные закономерности и механизм полимеризации лактонов.

В связи с этим с целью изучения механизма катионной полимеризации лактонов представлялось интересным исследовать общие кинетические закономерности этого класса соединений. В качестве объекта исследования выбран  $\epsilon$ -капролактон.

**Экспериментальная часть**

$\epsilon$ -Капролактон многократно перегоняли в вакууме над гидридом кальция при температуре кипения 100°/1 мм (лит. данные 99°/2 мм),  $n_D^{20}$  1,4618 [2]. 1,2-Дихлорэтан очищали и сушили по методике, описанной в [3]. Триэтилоксонийтексахлорантимонат синтезировали из пятихлористой сурьмы и эпихлоргидрина в среде абсолютного диэтилового эфира по несколько модифицированной методике Меервейна [4].

Заполнение реакционных сосудов проводили на вакуумной установке по методике, описанной в [5].

Кинетику полимеризации  $\epsilon$ -капролактона изучали дилатометрическим и спектрофотометрическим методами в блоке и в растворе 1,2-дихлорэтана при 60°. Величина сжатия, определенная по уменьшению объема при полимеризации, равна 0,0202 г/мл. Образовавшийся полимер растворяли в метилэтилкетоне, осаждали гептаном и затем промывали этиловым эфиrom.

Молекулярный вес определяли вискозиметрическим методом по формуле  $[\eta] = 9,94 \cdot 10^{-5} M_w^{0,82}$  [6] при 30° в растворе полимера в бензоле.

Электронные спектры снимали на спектрофотометре СФ-10 с использованием вакуумной кварцевой кюветы размером 20 × 3 мм; заполнение кюветы проводили на вакуумной установке.

**Результаты и их обсуждение**

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации  $\epsilon$ -капролактона в блоке при различных концентрациях катализатора. Обращают на себя внимание следующие особенности этих кривых. Во-первых, полимеризация  $\epsilon$ -капролактона протекает с индукционным периодом, величина которого зависит от концентрации катализатора. С увеличением концентрации катализатора индукционный период уменьшается и при концентрации катализатора  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л практически отсутствует; во-вторых, при концентрациях катализатора ниже  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л полимеризация не доходит до конца, причем, чем ниже начальная концентрация катализатора  $c_0$ , тем ниже предельная конверсия мономера  $\alpha_\infty$ , что видно из приведенных

ниже данных при начальной концентрации мономера  $[M]_0 = 6,0$  моль/л при  $60^\circ$ .

$c_0 \cdot 10^2$ , моль/л	0,3	0,5	1,0	3,0	5,0
$\alpha_\infty$	0,44	0,5	0,93	1,0	1,0

Аналогичная картина наблюдается при полимеризации  $\epsilon$ -капролактона в растворе 1,2-дихлорэтана.

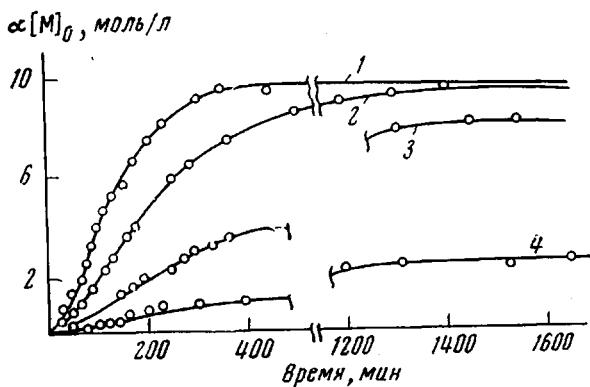


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации  $\epsilon$ -капролактона в блоке при  $60^\circ$ .  $[M]_0 = 9,45$  моль/л;  $c_0 \cdot 10^2 = 5$  (1); 3 (2); 1 (3) и 0,3 моль/л (4)

Интересно отметить, что сразу после окончания процесса полимеризации ( $\alpha_\infty = 1,0$ ) в опытах с большой концентрацией катализатора ( $c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л) добавка дополнительной порции мономера приводит к его полной полимеризации. Это свидетельствует о том, что при достаточно высокой концентрации катализатора полимеризационная система сохраняет «живущий» характер. В то же время очевидно, что в исследуемой системе имеют место относительно медленные реакции дезактивации активных центров.

В полном согласии с этим находятся также результаты исследования молекулярных весов полимеров, образующихся в данном процессе. Сопоставление среднечисленных и средневесовых молекулярных весов полимеров показывает (рис. 2), что между этими величинами имеется прямоугольная зависимость, тангенс угла наклона которой равен единице. Это означает, что реакция обрыва цепи является более медленной по сравнению с реакцией роста цепи ( $K_o \ll K_p$ ).

Анализ экспериментальных данных показывает, что обрыв цепи не связан с мономолекулярным распадом противоиона и взаимодействием активного растущего центра с молекулой полимера, а является результатом взаимодействия его с молекулой мономера.

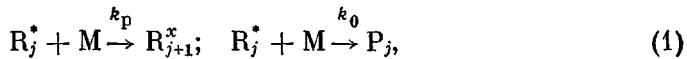
Ниже следующие экспериментальные факты доказывают справедливость предположения о бимолекулярном характере обрыва активных растущих центров с участием молекул мономера.

Приведенная величина максимальной скорости  $\frac{W_{\max}}{[M]_0(1 - \alpha_{\max})}$  возрастает пропорционально с увеличением начальной концентрации катализатора (рис. 3). Это, по-видимому, может свидетельствовать о том, что к моменту достижения максимальной скорости катализатор полностью переходит в активные центры. Учитывая, что реакция обрыва цепи является медленной реакцией, концентрацией дезактивированных активных центров к моменту достижения максимальной скорости можно пренебречь. Тогда тан-

генс угла наклона линии, соединяющей точки измерений, равен единице. Это означает, что реакция обрыва цепи является более медленной по сравнению с реакцией роста цепи ( $K_o \ll K_p$ ).

танс угла наклона прямой (рис. 3) будет характеризовать константу роста цепи, равную  $0,16 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$  при  $60^\circ$ .

После достижения максимальной скорости полимеризации  $\epsilon$ -капролактона должна описываться следующим образом:



где  $R_j^*$  — активная растущая макромолекула,  $P_j$  — «мертвая»,  $k_p$  и  $k_o$  — константы скорости роста и обрыва цепи соответственно.

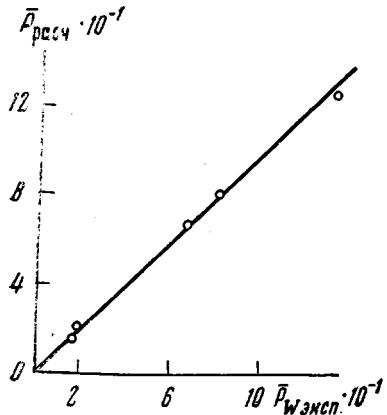


Рис. 2

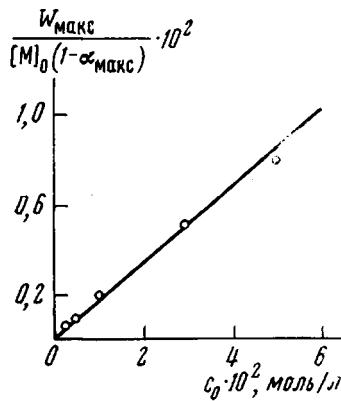


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость теоретически рассчитанных и экспериментальных макромолекулярных весов при полимеризации  $\epsilon$ -капролактона при  $60^\circ$ ;  $[M]_0 = 6$ ;  $c_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

Рис. 3. Зависимость приведенной скорости полимеризации от концентрации катализатора;  $[M]_0 = 6 \text{ моль/л}$ ;  $60^\circ$

Кинетическая обработка этой схемы приводит к зависимости

$$-\frac{\ln(1 - \alpha_i)}{c_0 t_1} = k_p - \frac{k_o}{c_0 t_1} \int_{t_{\max}}^t \alpha_i [M]_0 dt, \quad (2)$$

где  $\alpha_i$  — глубина полимеризации;  $\alpha_i = \alpha - \alpha_{\max}$  ( $\alpha \geq \alpha_{\max}$ );  $t_1 = t - t_{\max}$  ( $t \geq t_{\max}$ ).

На рис. 4 приведены экспериментальные результаты, обработанные по уравнению (2):  $k_p = 0,15$ ,  $k_o = 2 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$  при  $60^\circ$ .

В случае бимолекулярного обрыва растущих цепей с участием мономера должно быть справедливо соотношение

$$\alpha_\infty = \frac{k_p}{k_o} \frac{c_0}{[M]_0} \quad (3)$$

(выражение справедливо при  $c_0 < 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ), обработка экспериментальных данных приводит к прямолинейной зависимости  $\alpha_\infty$  от  $c_0 / [M]_0$  (рис. 5). Величина отношения  $k_p / k_o = 780$ .

Полимеризация  $\epsilon$ -капролактона сопровождается окрашиванием, интенсивность которого углубляется с глубиной полимеризации от слабо-желтого до коричневого цвета реакционной смеси.

Электронный спектр реакционной системы имеет характерную полосу поглощения с  $\lambda_{\max} = 426 \text{ нм}$ , интенсивность которой равна нулю в начале полимеризации и достигает некоторого предельного значения, когда полимеризация прекращается.

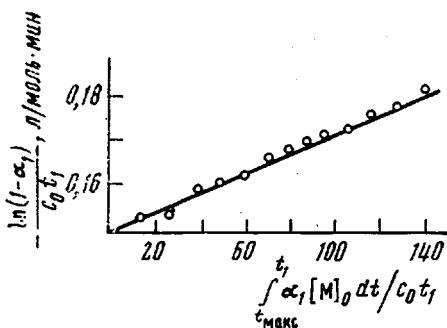


Рис. 4

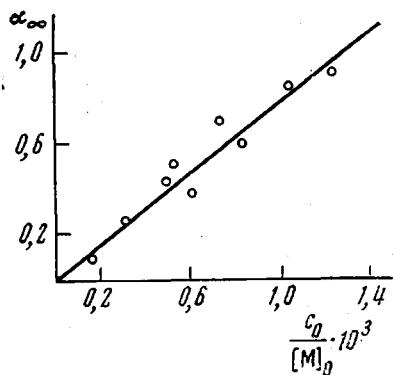


Рис. 5

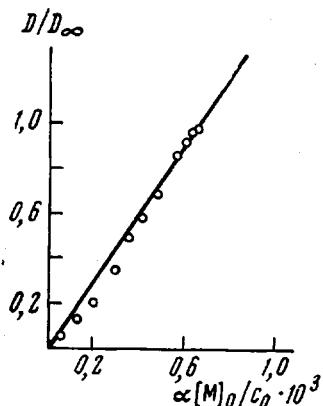


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость —  $(\ln (1 - \alpha_1) / c_0 t_1)$   
от  $\int_{t_{\max}}^{t_1} \alpha_1 M_0 dt / c_0 t_1$ ;  $[M]_0 = 9,45$ ;  $c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Рис. 5. Влияние начальной концентрации мономера и катализатора на предельную конверсию мономера

Рис. 6. Зависимость  $D / D_\infty$  от  $\alpha [M]_0 / c_0$ ;  $[M]_0 = 9,45$ ;  $c_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $60^\circ$

Скорость бимолекулярного обрыва растущего активного центра при взаимодействии с мономером может быть записана следующим образом:

$$\frac{d}{dt} \sum_j^{\infty} P_j = k_o \sum_j^{\infty} R_j [M]_0 (1 - \alpha) \quad (4)$$

Решение этого уравнения совместно с выражением для скорости полимеризации приводит к зависимости  $\sum_j^{\infty} P_j = k_o / k_p \alpha [M]_0$ ; учитывая, что

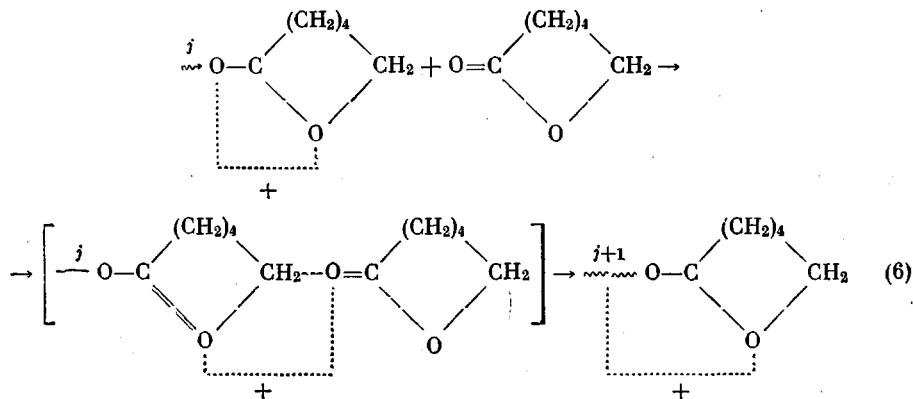
$\sum_j^{\infty} P_j = D / \epsilon l$  и  $\epsilon = D_\infty / c_0 l$  (выражение справедливо при  $c_0 < 1 \cdot 10^2$  моль/л при  $\alpha_\infty < 1$ ), где  $l$  — толщина кюветы,  $D$  и  $D_\infty$  — интенсивность поглощения полосы с  $\lambda_{\max} = 426$  нм в процессе и по окончании полимеризации, уравнение можно переписать следующим образом:

$$\frac{D}{D_\infty} = \frac{k_o}{k_p} \frac{[M]_0}{c_0} \alpha \quad (5)$$

Обработка экспериментальных данных дает возможность определить отношение  $k_o / k_p = 1,4 \cdot 10^{-3}$  или  $k_p / k_o = 715$ , что хорошо согласуется с величиной  $k_o / k_p$ , определенной на основании предельной конверсии (рис. 6).

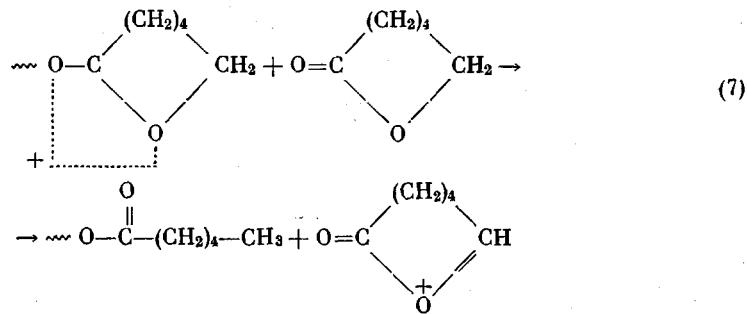
Рассмотрим вероятный химизм элементарных актов полимеризации  $\epsilon$ -капролактона под действием триалкилоксониевых солей.

В настоящее время можно считать доказанным [7–10], что взаимодействие сложноэфирной группы с электрофильными реагентами осуществляется по карбонильному, а не по эфирному атому кислорода. Акт роста цепи протекает при бимолекулярной атаке карбонильной группы мономера на  $\epsilon$ -углеродный атом растущего карбоксониевого иона



При изучении полимеризации  $\epsilon$ -капролактона под действием триэтилоксийгексахлорантимоната после обрыва процесса полимеризации водой спектроскопическим методом были обнаружены концевые гидроксильные группы в области  $3534 \text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует о механизме алкильного расщепления в соответствии со схемой (6). В пользу этого механизма свидетельствуют также данные Meerweina с сотр. [7] по исследованию обменных реакций триалкилоксониевой соли с лактонами.

Большие трудности представляет объяснение механизма дезактивации активных растущих центров при их реакции с мономером. Можно предположить, что обрыв цепи происходит в результате отрыва растущим активным центром гидрид-иона от молекулы мономеров



При этом должен образоваться весьма устойчивый вследствие эффекта сопряжения с карбонильной группой карбоксониевый ион, не способный вести далее полимеризацию  $\epsilon$ -капролактона.

## Выводы

- Исследована кинетика полимеризации  $\epsilon$ -капролактона в блоке и в растворе 1,2-дихлорэтана под действием триалкилоксониевых солей.
- Обнаружено, что в исследуемой системе имеет место обрыв цепи, который осуществляется при взаимодействии растущего активного центра с молекулой мономера, и предложен механизм этой реакции.

3. Рассмотрен механизм полимеризации и предположено, что рост цепи осуществляется в результате бимолекулярной атаки карбонильной группы мономера на  $\epsilon$ -углеродный атом растущего карбоксониевого иона.

4. Определены константы скорости реакции роста и обрыва цепи.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9 VIII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Сазанов, Успехи химии, 37, 1084, 1968.
2. Краткая химическая энциклопедия, т. 2, изд-во «Советская энциклопедия», 1963, стр. 912.
3. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Рудник, Э. Туле, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
4. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, J. prakt. Chem., 154, 83, 1939.
5. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 6, 2050, 1964.
6. R. D. Zundberg, J. V. Koleske, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2945, 1969.
7. H. Meerwein, F. Borner, O. Futs, H. J. Sasse, H. Schrodt, J. Spill, Chem. Ber., 89, 2060, 1956.
8. K. Ito, T. Inoue, J. Jamashita, Makromolek. Chem., 139, 153, 1970.
9. В. И. Рошупкин, А. И. Ефремова, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 807.
10. M. Z. Bender, Chem. Revs., 60, 53, 1960.

---

#### KINETIC PECULIARITIES OF POLYMERIZATION OF $\epsilon$ -CAPROLACTONE UNDER THE ACTION OF TRIALKYLOXONIUM SALTS

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

#### Summary

Investigation of the cationic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone under the action of triethylhexachloroantimonate has shown the chain termination to be caused by interaction of a growing active center with monomer molecule. A probable polymerization mechanism has been considered.