

УДК 541.64:547.473-314

**ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ КЕТОНОВ В ПРОЦЕССЕ
КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ β -ПРОПИОЛАКТОНА**

E. B. Людвиг, Г. С. Санина, А. К. Хомяков

Показано, что в процессах катионной полимеризации β -пропиолактона введение в систему кетонов приводит к бимолекулярной реакции обрыва реакционной цепи, что проявляется кинетически в отклонении процесса от первого порядка по мономеру и запределивании его до исчерпания мономера. Изменение скорости по ходу процесса описывается уравнением

$$\ln \frac{v}{M} = \ln \frac{k_p c}{K_1 M_0} - \frac{k_o B}{K_1 M_0} t,$$

а предельные выходы полимера γ связаны с концентрацией кетона В следующим образом: $\ln(1-\gamma) = -\frac{k_p c}{k_o B}$. На основании кинетических данных

определенны отношения констант скорости обрыва цепи k_o к константам равновесия для девяти исследованных кетонов и показано, что эти отношения существенным образом зависят от строения кетона.

В процессах катионной полимеризации β -пропиолактона (ПЛ) введение в систему кетонов приводит к бимолекулярной реакции обрыва реакционной цепи, что проявляется кинетически в отклонении процесса от первого порядка по мономеру и запределивании его до исчерпания мономера. Изменение скорости по ходу процесса описывается следующим уравнением:

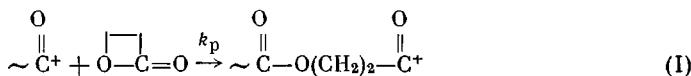
$$\ln \frac{v}{M} = \ln \frac{k_p c}{K_1 M_0} - \frac{k_o B}{K_1 M_0} t,$$

а предельные выходы полимера связаны с концентрацией кетона следующим образом:

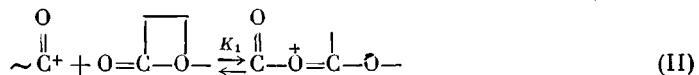
$$\ln(1-\gamma) = -\frac{k_p c}{k_o B}$$

На основании кинетических данных определены отношения констант k_o/k_p и k_o/K_1 для девяти исследованных кетонов и показано, что они существенным образом зависят от строения кетона.

В работах [1-3] рассмотрен механизм катионной полимеризации ПЛ в отсутствие примесей и в присутствии добавок простых и сложных эфиров. Как было показано, процесс протекает с образованием «живущих» полимеров, причем концентрация активных центров и скорости процесса определяются наличием реакций роста цепи



и обратимого связывания активных центров молекулами мономера, мономерными звенями полимера или добавками эфиров



В отсутствие добавок скорость процесса при $K_1 M_0 \gg 1$ выражается следующим образом:

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{k_p c M}{K_1 M_0}, \quad (1)$$

а константа равновесия

$$K_1 = \frac{Q}{x M_0}, \quad (2)$$

где M_0 и M — исходная и текущая концентрации мономера, c — концентрация катализатора, K_1 — константа равновесия (II), k_p — константа скорости роста цепи, Q — концентрация неактивных ионов, образованных по реакции (II), x — концентрация ацильных ионов.

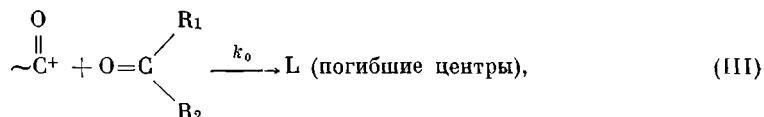
Цель настоящей работы — исследование влияния кетонов различного строения на кинетику и механизм катионной полимеризации ПЛ. Направленность работы продиктована как интересом к различным реакциям активного центра при полимеризации ПЛ, так и практическими задачами, связанными с наличием в промышленных лактонах примесей циклических кетонов.

Можно было полагать, что кетоны в процессе катионной полимеризации ПЛ поведут себя как сильные органические основания, связывая активные центры и уменьшая скорость процессов, как это происходит в присутствии простых и сложных эфиров. Кроме того, учитывая высокую реакционноспособность карбонильной группы, можно было ожидать, что взаимодействие с кетоном приведет к гибели активных центров.

В настоящей работе кинетическим методом исследована полимеризация ПЛ в присутствии следующих кетонов: ацетона, метилэтилкетона, пинаколина, ацетофенона, бензофенона, метилтиофенкетона, циклопентанона, циклогексанона и циклооктанона.

Как видно из рис. 1, взаимодействие с кетоном приводит к отклонению кривой от первого порядка по мономеру и запределиванию процесса до исчерпания мономера. Эти результаты свидетельствуют о наличии обрыва реакционной цепи в ходе полимеризации. Кинетические кривые аналогичного вида были получены и при полимеризации ПЛ в присутствии остальных исследованных кетонов.

Рассмотрим процесс с кинетической точки зрения. Очевидно, что кроме реакций (I) и (II) в данном случае следует учитывать также реакцию гибели активных центров (III) при взаимодействии их с кетонами



скорость которой можно выразить следующим образом:

$$\frac{dL}{dt} = k_o B x \quad (3)$$

(k_o — константа скорости реакции обрыва цепи; B — концентрация добавки). Решая уравнение (3) совместно с уравнением (2) при учете того, что $B \gg c$, а $c = x + Q + L$, получаем

$$x = \frac{c}{K_1 M_0} e^{-\frac{k_o B}{K_1 M_0} t}, \quad (4)$$

откуда

$$-\frac{dM}{dt} = k_p x M = \frac{k_p c M}{K_1 M_0} e^{-\frac{k_0 B}{K_1 M_0} t} \quad (5)$$

Интегрируя, находим

$$\ln \frac{M}{M_0} = \frac{k_p c}{k_0 B} \left(e^{-\frac{k_0 B}{K_1 M_0} t} - 1 \right)$$

Отсюда получаем выражение, связывающее предельный выход полимера γ с концентрацией добавки

$$\ln(1-\gamma) = -\frac{k_p c}{k_0 B} \quad (6)$$

Рассматривая скорости по ходу процесса, имеем из уравнения (5)

$$\ln \frac{v}{M} = \ln \frac{k_p c}{K_1 M_0} - \frac{k_0 B}{K_1 M_0} t \quad (7)$$

Полученные в настоящей работе кинетические результаты были обработаны с учетом формул (6) и (7). Зависимости $\ln(1-\gamma)$ от концентрации введенной добавки для девяти исследованных кетонов представлены на рис. 2. Из тангенсов углов наклона этих прямых были определены отношения k_o/k_p . Значения этих отношений констант при 20° приведены в таблице.

Кинетические результаты по полимеризации ПЛ в присутствии метилэтилкетона представлены в координатах $\ln v/M - t$ (рис. 3). В соответствии с формулой (7) при вариации концентрации добавки кетона получается серия прямых, наклон которых к оси абсцисс определяется концентрацией

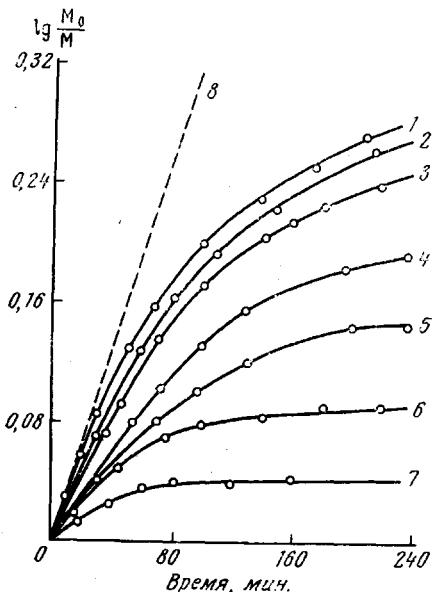


Рис. 1

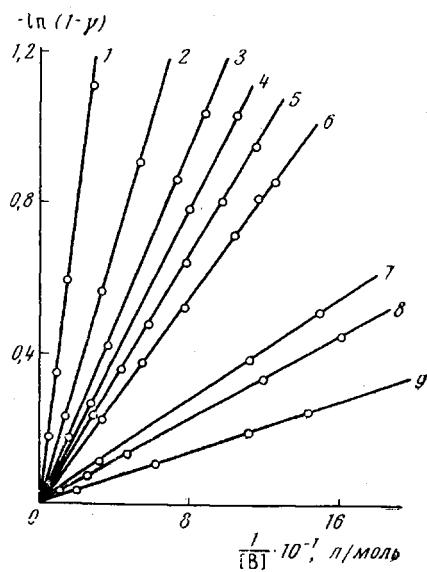


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ПЛ в хлористом метилене в присутствии метилэтилкетона (B); $c=2,7 \cdot 10^{-3}$; $[M_0]=3,8$ моль/л; 20°
 $[B] \cdot 10^2$, моль/л: 1 - 0,99; 2 - 1,43; 3 - 1,49; 4 - 1,89; 5 - 2,4; 6 - 3,29; 7 - 4,45; 8 - без метилэтилкетона

Рис. 2. Влияние добавок кетона (B) на предельный выход полимера при полимеризации CH_2Cl_2 при 20° . $c=2,7 \cdot 10^{-3}$; $[M_0]=\frac{3}{8}$ моль/л:
1 — ацетилитиофенкетон, 2 — ацетон, 3 — бензофенон, 4 — ацетофенон, 5 — метилэтилкетон,
6 — пикаролин, 7 — циклопентанон, 8 — циклогексанон, 9 — циклооктанон

добавки. Аналогичного вида серии прямых были получены в присутствии остальных исследованных кетонов. Во всех случаях прямые пересекались на оси ординат в точке, положение которой в точности соответствовало рассчитанному по выражению $\ln k_p c / K_1 M_0$ с учетом найденного ранее значения k_p / K_1 (равного $0,17 \text{ сек}^{-1}$). Зависимости тангенсов углов наклона соответствующих прямых от концентрации введенной добавки для различных систем приведены на рис. 4.

Следует отметить, что отношение k_p / K_1 , полученное из данных таблицы (для каждого из кетонов), хорошо совпадает с приведенным выше значением.

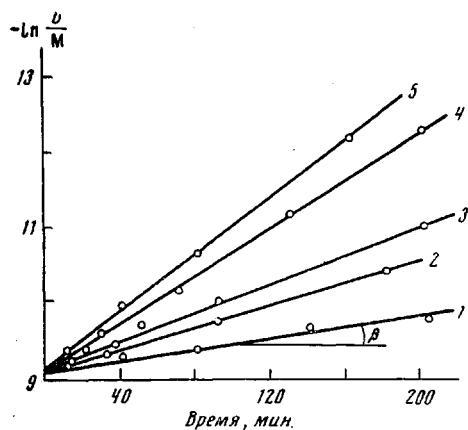


Рис. 3

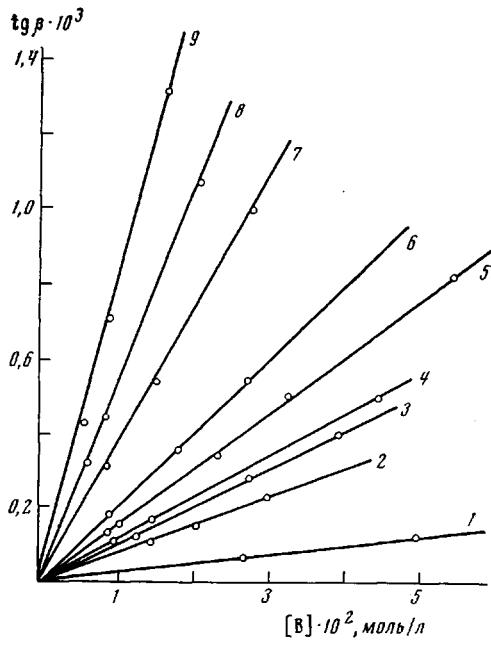


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\ln \frac{v}{M}$ от времени полимеризации ПЛ в присутствии метилэтилкетона (В); $c = 2,7 \cdot 10^{-3}$; $[M]_0 = 3,8 \text{ моль/л}$, 20° , хлористый метилен $[V] \cdot 10^2, \text{моль/л}$: 1 — 0,99; 2 — 1,43; 3 — 1,89; 4 — 2,38; 5 — 3,29

Рис. 4. Влияние добавок кетонов на тангенсы углов наклона прямых зависимостей $\ln(v/M)$ от времени, $c = 2,7 \cdot 10^{-2}$; $[M]_0 = 3,8 \text{ моль/л}$, 20° . Пояснение кривых см. рис. 2

Все эти результаты показывают, что предложенная схема процесса, учитывающая бимолекулярную реакцию обрыва цепи при взаимодействии активного центра с добавкой кетона, является правильной.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что реакционноспособность кетона в рассматриваемой реакции очень сильно зависит от его строения. В ряду алифатических ациклических кетонов увеличение разветвленности заместителя при карбонильной группе приводит к возрастанию активности кетона. Зависимость $\ln k_o / k_p$ от индукционных постоянных заместителей по Тафту для ацетона, метилэтилкетона и пинаколина, у ко-

Отношение k_o к k_p для различных кетонов

Кетоны	$k_o / k_p \cdot 10$	$k_o / K_1 \cdot 10^2, \text{сек}^{-1}$	Кетоны	$k_o / k_p \cdot 10$	$k_o / K_1 \cdot 10^2, \text{сек}^{-1}$
Ацетон	1,42	2,41	Ацетилтиофенкетон	0,474	0,805
Метилэтилкетон	3,02	5,45	Циклопентанон	7,60	13,00
Пинаколин	4,05	6,40	Циклогексанон	9,80	16,20
Ацетофенон	2,37	4,01	Циклооктанон	13,60	23,00
Бензофенон	2,06	3,05			

торых варьируется один из электроположительных заместителей при карбонильной группе, приведена на рис. 5. Хорошая корреляция между этими величинами свидетельствует о том, что в случае рассмотренных соединений различие в их активности определяется индукционным эффектом заместителей. В ряду циклических кетонов отношение констант k_o/k_p (а следовательно, и k_o) растет с увеличением размера цикла (таблица).

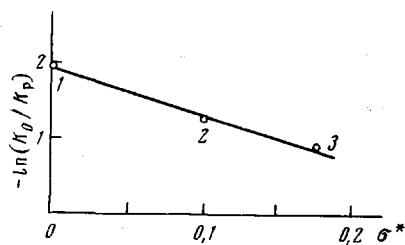


Рис. 5

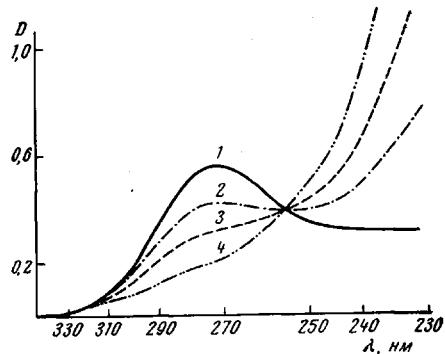


Рис. 7

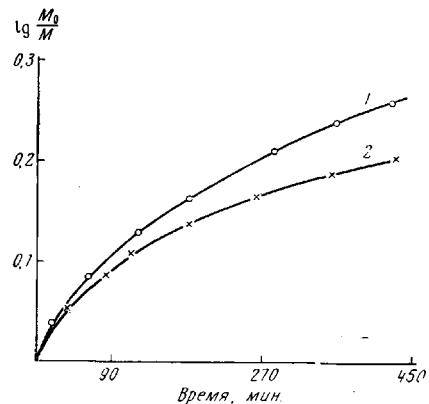
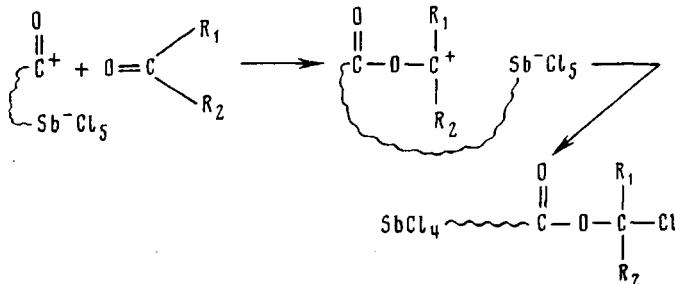


Рис. 6

Очевидно, что реакция активного центра с кетонами должна рассматриваться как реакция с кетонами катиона или катионной компоненты ионной пары и можно полагать, что она включает в себя следующие стадии:



Исходя из строения конечного иона, можно было ожидать, что аналогичный эффект (ингибиравание) будет наблюдаться при полимеризации ПЛ в присутствии изобутилена.

Кинетические кривые полимеризации ПЛ в присутствии изобутилена показывают, что такой эффект в этой системе имеет место (рис. 6).

Реакция взаимодействия активного центра с кетонами и винильными соединениями сопровождается изменением УФ-спектра системы. Как видно из рис. 7, при этом происходит уменьшение максимума поглощения при 272 нм, характерного для системы, полимеризующейся в отсутствие добавок и возрастанием поглощения в коротковолновой области. В присутствии кетонов, кроме того, появляется поглощение в длинноволновой области с максимумами, положение которых зависит от природы кетона.

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

Поступила в редакцию
24 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 201, 877, 1971.
2. Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, Высокомолек. соед., Б15, 698, 1973.
3. Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Хельсинки, 1972.