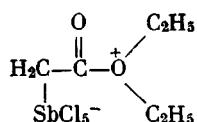


**МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ β -ПРОПИОЛАКТОНА
В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ**

E. B. Людвиг, A. K. Хомяков

Органические кислоты являются примесями, неизбежно сопутствующими лактонам. Они возникают как в процессе получения лактонов, так и в результате их гидролиза и изомеризации. Не будучи инертными в процессе катионной полимеризации лактонов, кислоты приводят к изменению кинетических характеристик процесса и молекулярных весов полученных полимеров.

Цель настоящего исследования — выяснение механизма действия органических кислот в процессе катионной полимеризации лактонов на примере системы β -пропиолактон (ПЛ) — CH_2Cl_2 , в присутствии инициатора



Ранее было исследовано поведение этой системы в присутствии простых и сложных эфиров [1, 2] и кетонов [3], т. е. реакции взаимодействия активного центра (ацильного иона) с группировками $\text{O}\backslash$;

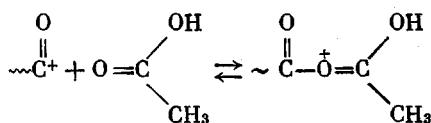
$\text{O}^{\text{+}}=\text{C}-\text{O}-$ и $\text{O}=\text{C}\backslash$. Как было показано в случае простых и сложных эфиров, это взаимодействие представляет собой дополнительную обратимую реакцию связывания активных центров эфирами, приводящую к уменьшению их стационарной концентрации.

Взаимодействие с кетонами приводит к гибели активных центров в результате бимолекулярной реакции.

Введение в систему органических кислот выдвигает проблему взаимодействия ацильного иона с карбоксильной группой. Этот процесс исследовали путем изучения кинетики полимеризации ПЛ в присутствии уксусной кислоты.

Как видно из рис. 1, *a*, начальные скорости полимеризации снижены по сравнению со скоростями процесса в отсутствие кислоты. Вместе с тем кинетические кривые отклоняются от первого порядка по мономеру в ходе реакции и при достаточно высоких концентрациях добавки процесс запределяется до исчерпания мономера, что свидетельствует о гибели активных центров по ходу полимеризации.

Полученные кинетические результаты хорошо объясняются, если предложить следующий механизм процесса. Первой стадией взаимодействия активного центра с кислотой является реакция обратимого связывания его карбоксильной группой (аналогично связыванию сложноэфирной группой)



Этот процесс приводит к уменьшению числа активных центров и соответственно начальной скорости полимеризации. Возникший ион, не будучи, по-видимому, стабильным, подвергается мономолекулярной реакции гибели, уводящей его из сферы реакции, что приводит к сдвигу равновесия вправо и уменьшению числа активных центров по ходу процесса.

Происходящие процессы в сочетании с процессами, присущими системе в отсутствие кислоты, можно представить следующим образом:



Эти процессы описываются уравнениями: $K_1 = [P]/[X][M_0]$; $K_2 = [Q]/[X][R]$ или, если учесть димеризацию уксусной кислоты.

$$K_2 = \frac{[Q]}{0,7K^{1/2}[R]_0^{1/2} \cdot [X]}; -dM/dt = k_p [X] [M]; \frac{d[Z]}{dt} = k_0 [Q],$$

где c — концентрация инициатора, $[X]$ — концентрация активных центров, $[M_0]$ и $[M]$ — исходная и текущая концентрации мономера, $[R]_0$ — исходная концентрация кислоты (в расчете на мономерную форму), $[P]$ и $[Q]$ — концентрация неактивных ионов, образовавшихся в результате связывания активных центров мономером (полимером) и кислотой соответственно, $[Z]$ — концентрация погибших ионов, а K — константа диссоциации димерной формы уксусной кислоты.

Решение этой системы уравнений, при учете уравнения баланса $[Z] = c - [P] - [Q] \approx c - [P] - [Q]$ (при K_1 и $K_2 \gg 1$) позволяет выразить концентрацию активных центров следующим образом (предполагается, что $[R]_0 \gg c$):

$$[X] = \frac{c}{K_1[M]_0 + 0,7K_2K^{1/2}[R]_0^{1/2}} \exp \left(-\frac{0,7k_0K_2K^{1/2}[R]_0^{1/2}}{K_1[M]_0 + 0,7K_2K^{1/2}[R]_0^{1/2}} \right)$$

Тогда скорость полимеризации можно представить как

$$\begin{aligned}
 v = -dM/dt &= \frac{k_p c [M]}{K_1[M]_0 + 0,7K_2K^{1/2}[R]_0^{1/2}} \times \\
 &\times \exp \left(-\frac{0,7k_0K_2K^{1/2}[R]_0^{1/2}}{K_1[M]_0 + 0,7K_2K^{1/2}[R]_0^{1/2}} \right)
 \end{aligned}$$

Разделяя переменные и интегрируя, находим

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p c}{0,7k_0K_2K^{1/2}[R]_0^{1/2}} \left[1 - \exp \left(-\frac{0,7k_0K_2K^{1/2}[R]_0^{1/2}}{K_1[M]_0 + 0,7K_2K^{1/2}[R]_0^{1/2}} \right) \right]$$

Переходя к пределу при $t \rightarrow \infty$ и вводя понятие предельного выхода $\gamma = 1 - [M]/[M]_0$, получаем выражение, связывающее предельный выход полимера с концентрацией введенной добавки

$$-\ln(1 - \gamma) = \frac{k_p c}{0,7k_0K_2K^{1/2}[R]_0^{1/2}} \quad (1)$$

Рассматривая скорости по ходу процесса, имеем

$$\ln \frac{v}{[M]} = \ln \frac{k_p c}{K_1[M]_0 + 0,7K_2K^{1/2}[R]_0^{1/2}} - \frac{0,7k_0K_2K^{1/2}[R]_0^{1/2}}{K_1[M]_0 + 0,7K_2K^{1/2}[R]_0^{1/2}} t \quad (2)$$

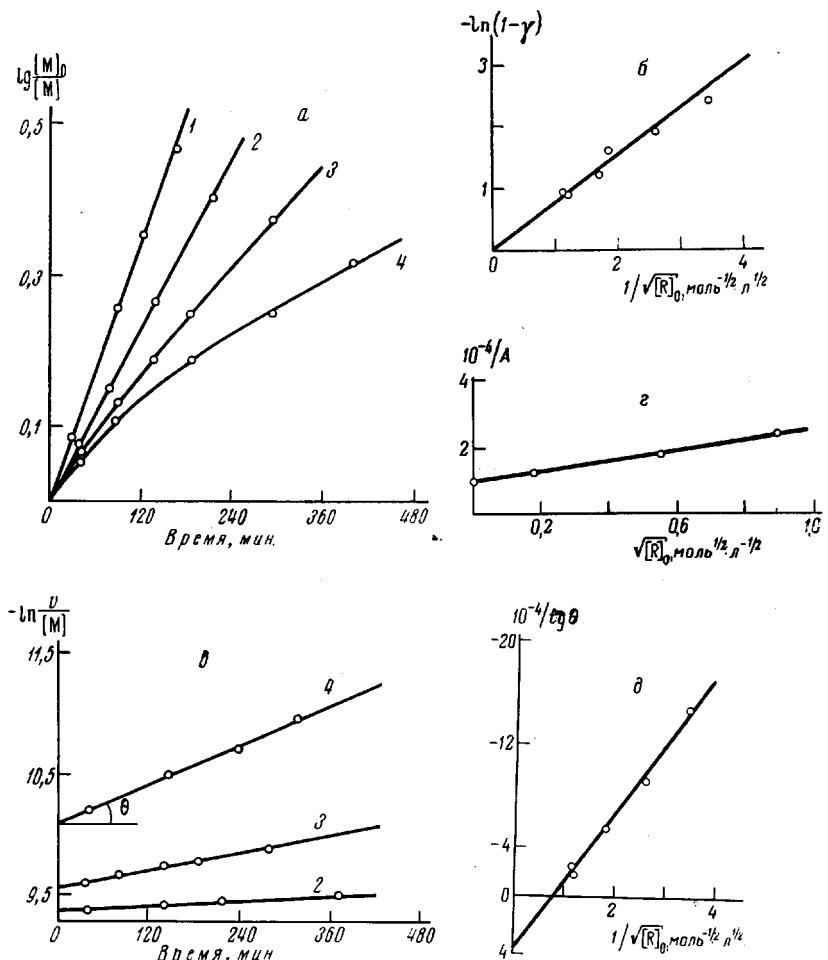


Рис. 1. Полимеризация ПЛ в присутствии уксусной кислоты при 20° в метиленхлориде; $c=2,7 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0=3,82$ моль/л:

a — кинетические кривые в полулогарифмических координатах, *b*, δ — влияние добавок уксусной кислоты на предельный выход полимера (*b*) и $\operatorname{tg} \theta$ (δ), *в* — временная зависимость $\ln(v/[M])$, *г* — зависимость $1/A$ от концентрации уксусной кислоты $[R]_0$; *a*, *в*: $[R]_0=0$ (1), $0,081$ (2), $0,307$ (3) и $0,774$ моль/л (4)

Формулы (1) и (2) были использованы при обработке кинетических результатов, полученных при полимеризации ПЛ в присутствии уксусной кислоты. Как видно из рис. 1, *б*, экспериментальные точки хорошо укладываются в линейную зависимость, описываемую формулой (1). Вариация концентрации кислоты приводит к серии прямых линий с различными наклонами и различными отрезками, отсекаемыми на оси ординат (рис. 1, *в*).

Вводя обозначение

$$A = \frac{k_p c}{K_1 [M]_0 + 0,7 K_2 K^{1/2} [R]_0^{1/2}} \text{ и } \operatorname{tg} \theta = \frac{0,7 k_0 K_2 K^{1/2} [R]_0^{1/2}}{K_1 [M]_0 + 0,7 K_2 K^{1/2} [R]_0^{1/2}}$$

имеем

$$\frac{1}{A} = \frac{K_1 [M]_0}{k_p c} + \frac{0,7 K_2 K^{1/2} [R]_0^{1/2}}{k_p c} \quad (3)$$

и

$$\frac{1}{\operatorname{tg} \theta} = \frac{K_1 [M]_0}{0,7 k_0 K_2 K^{1/2} [R]_0^{1/2}} + \frac{1}{k_0} \quad (4)$$

A и $\operatorname{tg} \theta$ определяются из отрезков, отсекаемых прямыми рис. 1, в на оси ординат и углов их наклона. На основании данных рис. 1, г определено отношение констант $K_2 K^h / k_p = 50$. Данные рис. 1, д дают возможность определить константу скорости гибели $k_0 = 2500$ (20°).

Рассмотрим полученные величины. Величина $K_2 K^h / k_p$ представляет собой отношение констант K_2 / k_p , характеризующее относительную основность уксусной кислоты, умноженную на K^h .

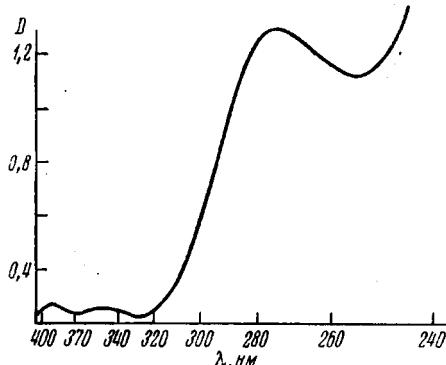


Рис. 2. УФ-спектр поглощения полимеризующейся системы в присутствии уксусной кислоты; растворитель CH_2Cl_2 ; $c = 3,05 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 3,82$, $[R]_0 = 1,25$ моль/л

Этот результат показывает, что описанный метод дает возможность определять относительную основность органических кислот в том случае, если известна константа K , определенная в условиях опыта (температура, состав раствора). Полученные таким образом основности могут быть сравнены с относительными основностями сложных эфиров, найденными близким методом [1, 2].

Константа скорости гибели k_0 , найденная в настоящей работе, в среднем на четыре порядка выше констант скорости гибели активных центров в реакциях с кетонами, тогда как продолжительности реакций в обоих случаях близки между собой. Этот факт связан с димерным состоянием кислоты в растворе, при котором концентрация мономерной (активной) формы ничтожно мала.

Приведенные ниже результаты не позволяют делать однозначных выводов относительно химизма мономолекулярной гибели иона Q. На рис. 2 приведен УФ-спектр полимеризационной системы, содержащей уксусную кислоту. Введение кислоты в систему приводит к появлению полос с максимумами поглощения при 350 и 385 нм. Эти полосы одинаковы с полосами, появляющимися при полимеризации ПЛ в присутствии ацетона, что свидетельствует о близости структур образующихся неактивных продуктов.

Процессы обрыва цепи приводят к снижению молекулярного веса полимера. Так характеристическая вязкость полимера, полученного в присутствии 0,3 моль/л кислоты почти в 3 раза ниже вязкости полимера, полученного в отсутствие кислоты; концентрации инициатора и мономера были одинаковы в обоих случаях ($c = 2,7 \cdot 10^{-3}$; $[M]_0 = 3,82$ моль/л).

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

Поступила в редакцию
16 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, Высокомолек. соед., B15, 698, 1973.
2. Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, Международный симпозиум по макромолекулам, Хельсинки, 1972.
3. Е. Б. Людвиг, Г. С. Санина, А. К. Хомяков, Высокомолек. соед., A16, 809, 1974.