

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 7

УДК 541.64:546.212.547.26

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β -ПРОПИОЛАКТОНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ, СПИРТОВ И ОКСИКИСЛОТ

A. K. Хомяков, Г. С. Санина, Е. Б. Людвиг

Катионная полимеризация β -пропиолактона в присутствии воды и спиртов характеризуется наличием индукционного периода и повышенными скоростями процесса. Индукционный период связан с переработкой добавки воды или спирта с участием мономера в оксикислоту или оксиэфир соответственно. Резкая зависимость индукционного периода от концентрации добавки ($\tau \sim [D]^3$) связана с сольватацией промежуточных оксониевых ионов молекулами добавки. Рост цепи после индукционного периода осуществляется через передачу цепи образовавшимся оксиоединением. В оксикислотах гидроксильная группа обусловливает рост цепи через передачу, а карбоксильная вызывает обрыв цепи. Относительная скорость обрыва зависит от строения оксикислоты и в гомологическом ряду оксикислот в наибольшей степени представлена у гликолевой кислоты.

В опубликованных ранее работах на примере β -пропиолактона (ПЛ) было рассмотрено влияние на процесс катионной полимеризации лактонов добавок простых и сложных эфиров [1], кетонов [2] и органических кислот [3]. Задача настоящего исследования — изучение влияния на процесс катионной полимеризации лактонов некоторых гидроксилодержащих соединений — воды, спиртов и оксикислот.

Интерес к изменениям в механизме, которые вносит в процесс введение рассматриваемых добавок, вызван тем обстоятельством, что часть этих соединений является активными примесями, всегда присутствующими в промышленных лактонах (вода, оксикислоты), а другая часть — специально вводимыми в систему регуляторами процесса (спирты).

В качестве основного процесса была выбрана детально изученная ранее [4] полимеризация ПЛ в хлористом метилене с катионным инициатором, полученным взаимодействием ацетилгексахлорантимоната с диэтиловым эфиром.

β -Пропиолактон (~99%) предварительно высушивали гидридом кальция и после разгонки в вакууме длительно выдерживали с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом; чистоту продукта контролировали газовой хроматографией.

Хлористый метилен очищали последовательной обработкой конц. H_2SO_4 и раствором карбоната натрия, промывали дистilledированной водой, разгоняли и хранили на вакуумной установке над гидридом кальция; при конденсации в дилатометр его пропускали через трубки с проволокой натрия.

Инициатор синтезировали по методике, описанной нами ранее [5], и дозировали в тонкостенные шариковые ампулы в вакууме.

Дозировку спиртов (в абсолютированном виде), воды (бидистиллят) и оксикислот проводили в тонкостенные шариковые ампулы весовым методом в вакууме.

Кинетику процесса исследовали дилатометрически (контракция 14,5%). Все операции по заполнению дилатометров и спектроскопических кювет проводили в условиях вакуума.

Полимеризация ПЛ в присутствии воды и спиртов. На рис. 1 в полулогарифмических координатах приведены кинетические кривые полимеризации ПЛ в присутствии добавок воды и этилового спирта при вариации

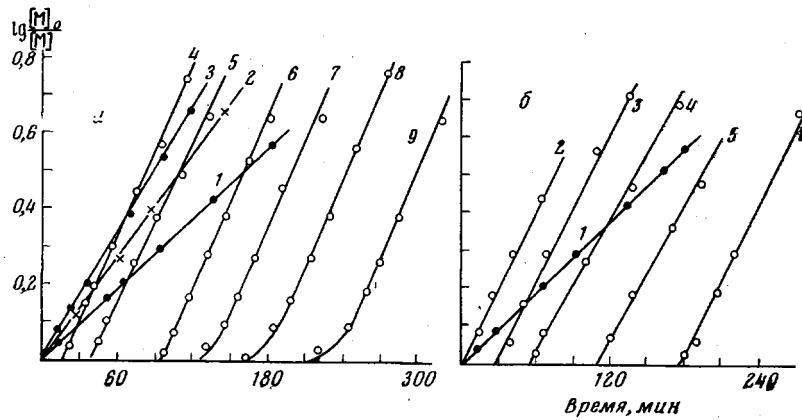


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ПЛ в присутствии этилового спирта (а) и воды (б) при 20°, хлористый метилен

Исходная концентрация инициатора $c = 2,7 \cdot 10^{-3}$, мономера $[M]_0 = 3,82 \text{ моль/л}$; а — спирта $\cdot 10^{-3}$: 1 — 0; 2 — 0,33; 3 — 0,56; 4 — 1,13; 5 — 1,26; 6 — 1,75; 7 — 1,87; 8 — 2,13; 9 — 2,36 моль/л; б — воды $\cdot 10^{-3}$: 1 — 0; 2 — 0,45; 3 — 1,0; 4 — 1,21; 5 — 1,53; 6 — 1,83 моль/л

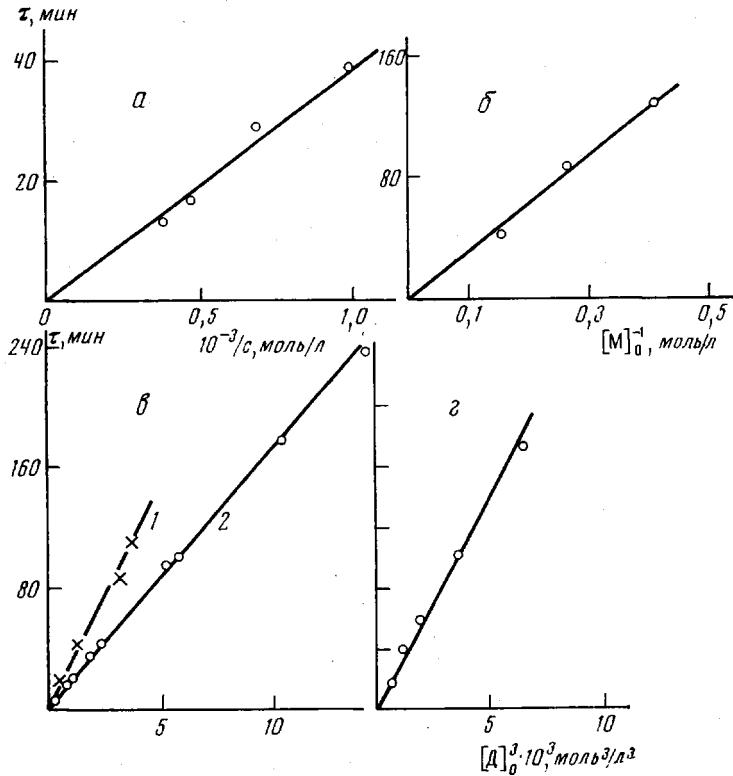


Рис. 2. Зависимость индукционного периода от исходной обратной концентрации инициатора (а) и мономера (б), от концентрации этилового спирта (в) и воды (г): $[M]_0 = 3,82$ (а, в, г) и $3,0 \text{ моль/л}$ (б); спирта $0,99 \cdot 10^{-3}$ (а) и $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (б); $c = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л

концентрации добавки. Как видно из рисунка, оба класса соединений существенно и притом одинаковым образом изменяют кинетику полимеризации ПЛ. Относительно небольшие концентрации добавок симбатно увеличивают скорость процесса (при сохранении его стационарности) (рис. 1, а, кривые 2, 3). Это увеличение продолжается до определенного предела (равного в выбранных условиях примерно 10-кратному избытку

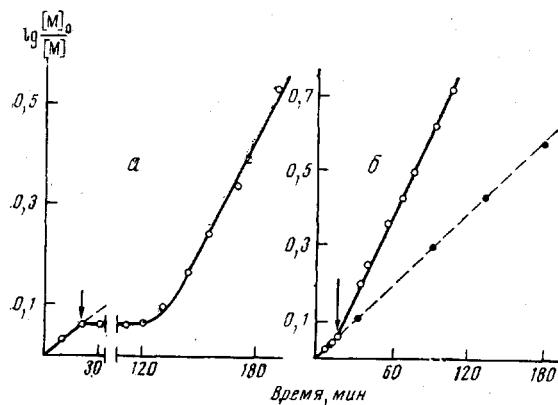


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ПЛ в присутствии:
а — этилового спирта ($1,87 \cdot 10^{-1}$ моль/л); б — воды ($0,25 \cdot 10^{-1}$ моль/л) при 20° в хлористом метилене при введении добавки в ходе процесса; $c=2,7 \cdot 10^{-3}$; $[M]_0=3,82$ моль/л; стрелкой указан момент ввода добавки

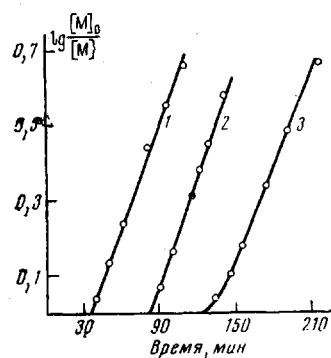


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ПЛ в присутствии различных спиртов, 20° , хлористый метилен, $c=2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
 $[M]_0=3,82$ (1, 3) и $1,40$ моль/л (2); $\text{CH}_3\text{OH}=1,48 \cdot 10^{-1}$ (1); $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}=0,86 \cdot 10^{-1}$ (2); $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1,87 \cdot 10^{-1}$ моль/л (3)

добавки по отношению к инициатору), выше которого скорость процесса становится независимой от концентрации добавки (кривые 4—9 рис. 1, а и 2—6 рис. 1, б). В этой области концентраций появляется индукционный период, сильно зависящий от концентрации добавки. При концентрациях добавки, примерно на два порядка превышающих концентрацию инициатора, наблюдается гибель активных центров и «запределивание» процесса.

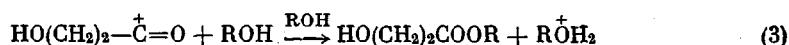
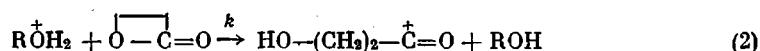
Как видно из рис. 2, наблюдаемый индукционный период τ пропорционален третьей степени концентрации добавки D и обратно пропорционален исходным концентрациям катализатора и мономера.

Кинетика процессов полимеризации ПЛ в присутствии воды и спиртов (индукционный период и повышенные скорости процесса) не зависит от того, введена ли добавка до начала процесса полимеризации или в ходе ее (рис. 1 и 3).

На рис. 4 приведены кинетические кривые, полученные в присутствии спиртов различной природы, свидетельствующие о том, что изменение углеводородного радикала спирта не изменяет существенным образом механизма процесса.

Приведенные кинетические данные с учетом существующих представлений о реакционной способности рассматриваемых добавок в реакциях с электрофилами свидетельствуют в пользу того, что наблюдаемый индукционный период связан с расходом введенной добавки воды или спирта.

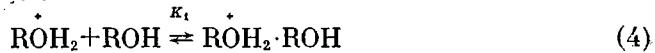
Основные процессы, происходящие в системе в течение индукционного периода, могут быть описаны следующей вероятностной схемой:



* Известно, что протонированные низшие спирты устойчивы при комнатной температуре [6].

Таким образом, в течение индукционного периода спирт или вода при участии мономера переходят соответственно в оксиэфир или оксикислоту. Очевидно, что лимитирующей стадией этого процесса должна явиться реакция (2), и основную массу ионов составляют моноалкилоксониевые ионы, образующиеся при реакциях (1), (3).

Следует, однако, заметить, что ввиду высокой сольватирующей способности воды и низших спиртов [7, 8] наряду с реакциями (1)–(3) следует учитывать также обратимые реакции сольватации оксониевых ионов молекулами добавки. В зависимости от состава сольватов возможны следующие последовательные равновесия:



Очевидно, что сольватация будет резко понижать активность оксониевых ионов в реакции с мономером (2), и участие в ней сольватов можно не принимать во внимание.

Кроме приведенных реакций возможно также частичное протонирование карбонильных групп мономера и полимера, которое не должно, однако, существенно повлиять на наблюдаемые кинетические зависимости.

Обозначив $\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \equiv \text{X}$, $\text{ROH} \equiv \text{D}$, $\text{ROH}_2^+ \equiv \text{A}$, а моно-, ди- и т. д. сольваты оксониевых ионов через A_1 , A_2 и т. д. соответственно, имеем

$$[A_1] = K_1[\text{D}][\text{A}]; [A_2] = K_1K_2[\text{D}]^2[\text{A}] \text{ и т. д.}$$

Ограничивааясь сольватацией оксониевого иона двумя молекулами добавки и учитывая, что $[\text{D}] \gg c$, где c — исходная концентрация инициатора, а $[\text{A}] \approx c - [A_1] - [A_2]$, получаем

$$A = \frac{c}{1 + K_1[\text{D}] + K_1K_2[\text{D}]^2}$$

Тогда

$$-\frac{d[\text{D}]}{dt} = k[\text{A}][\text{M}] = \frac{kc[\text{M}]}{1 + K_1[\text{D}] + K_1K_2[\text{D}]^2}$$

Интегрируя и переходя к пределу при $[\text{D}] \rightarrow 0$, получаем выражение для индукционного периода

$$\tau = \frac{[\text{D}]_0 + \frac{K_1}{2} [\text{D}]_0^2 + \frac{K_1K_2}{3} [\text{D}]_0^3}{kc[\text{M}]}$$

При достаточно больших значениях констант K_1 и K_2 имеем

$$\tau = \frac{K_1K_2[\text{D}]_0^3}{3kc[\text{M}]}$$

Полученное выражение хорошо описывает наблюдаемые экспериментальные зависимости (рис. 2).

Рассмотренный механизм процессов, протекающих в индукционном периоде, сводится, таким образом, к быстрой реакции ацильных ионов с водой или спиртом и относительно медленному взаимодействию оксониевого иона с мономером. Эти процессы сопровождаются обратимой сольватацией оксониевых ионов молекулами добавки. В результате к концу индукционного периода вместо воды и спирта в системе присутствует оксикислота $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ и оксиэфир $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOR}$ соответственно, что необходимо учитывать при рассмотрении дальнейшего хода процесса.

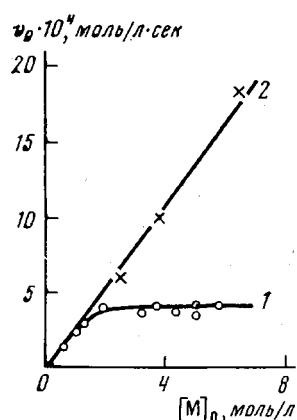


Рис. 5. Зависимость начальных скоростей полимеризации ПЛ от исходной концентрации мономера, 20°, хлористый метилен, $c=2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л:

1 — в отсутствие добавок; 2 — в присутствии этилового спирта ($1,75 \cdot 10^{-1}$ моль/л)

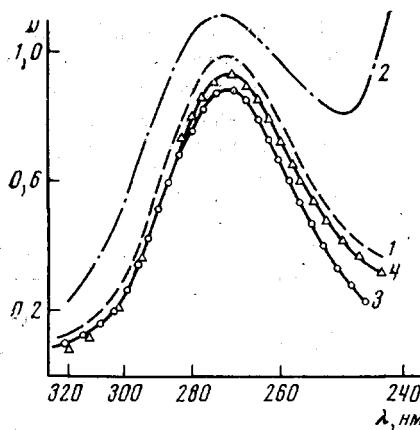


Рис. 6. УФ-спектры поглощения при 20°:

1 — раствора инициатора в хлористом метилене ($3,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 2 — полимеризующейся системы: $[M]_0=3,82$, $c=3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 — полимеризующейся системы в присутствии этилового спирта ($1,95 \cdot 10^{-1}$ моль/л), $c=2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 — воды ($4,83 \cdot 10^{-1}$ моль/л), $c=3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

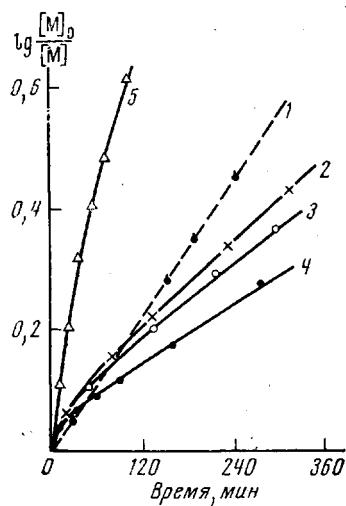


Рис. 7. Кинетические кривые полимеризации ПЛ в присутствии оксикислот, 20°, хлористый метилен; $c=2,1 \cdot 10^{-1}$, $[M]_0=5,0$ моль/л:

1 — 0; 2 — $0,29 \cdot 10^{-1}$; 3 — $0,73 \cdot 10^{-1}$; 4 — $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л гликолевой кислоты; 5 — $2,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л гидракриловой кислоты

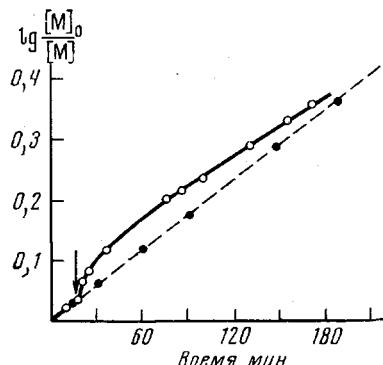


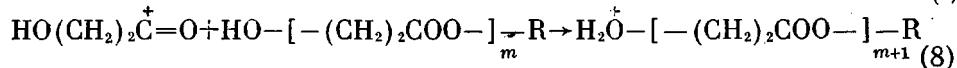
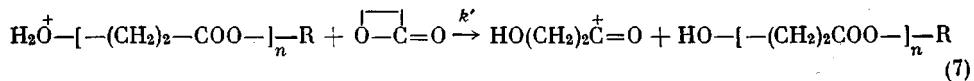
Рис. 8. Кинетическая кривая полимеризации ПЛ в присутствии гликоловой кислоты ($1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л) при введении кислоты в ходе процесса, 20°, хлористый метилен; $c=2,1 \cdot 10^{-1}$; $[M]_0=5,0$ моль/л; стрелка — ввод кислоты

Как оксикислота, так и оксиэфир являются бифункциональными соединениями, в которых участие функциональных групп в процессе можно рассматривать независимо, учитывая, однако, их взаимное влияние в том случае, когда они расположены достаточно близко друг к другу. Учитывая относительную активность в реакциях с электрофилами гидроксильной группы, с одной стороны, и сложноэфирной и карбоксильной групп — с другой, можно полагать, что у рассматриваемых бифункциональных соединений влияние первой на механизм процесса будет преобладающим.

Рассмотрим возможный механизм процесса после индукционного периода, не учитывая вначале влияния сложноэфирной и карбоксильной групп *.

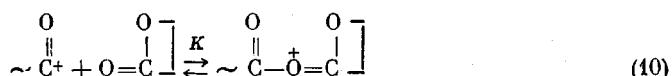
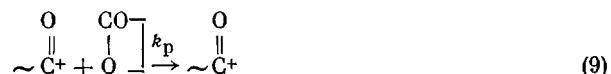
* Влиянием образующегося в системе оксиэфира за счет сложноэфирной группы в данном случае можно пренебречь в связи со сравнительно невысокой концентрацией его в системе [1].

Очевидно, что нуклеофильность гидроксильных групп типа $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}\sim$ значительно выше нуклеофильности ПЛ и, следовательно, скорость взаимодействия активного центра с ними должна быть значительно выше скорости взаимодействия его с мономером. Образование полимера в этом случае можно представить следующим образом:



Предложенная схема предполагает, таким образом, наличие роста цепи через передачу. Повышенные скорости полимеризации, наблюдаемые в присутствии воды и спиртов, и независимость их от концентрации добавки в широком диапазоне концентраций находят в рамках предложенного механизма следующее объяснение.

Как было показано ранее [4], в отсутствие добавок рост цепи сопровождается обратимым связыванием ацильных ионов карбонильными группами мономера и полимера. При этом концентрация ацильных ионов, ведущих процесс, мала по сравнению с общим числом ионов в системе



Совокупность этих двух процессов кинетически проявляется в независимости начальных скоростей от исходной концентрации мономера* (рис. 5, кривая 1).

Добавки гидроксилсодержащих соединений, взаимодействуя с ацильными ионами, уводят их из сферы реакции, сдвигая равновесие (10) влево. Начиная с некоторой предельной концентрации добавки, основную массу ионов составляютmonoалкилксониевые ионы $\text{H}_2\overset{+}{\underset{\sim}{\text{O}}}\sim$. Дальнейшее увеличение концентрации добавки не приводит к возрастанию концентрации этих ионов. Поскольку реакция (7) является лимитирующей, то при этом не будет изменяться и скорость процесса. Концентрация monoалкилксониевых ионов в этом случае равна концентрации инициатора, т. е. очень велика по сравнению с концентрацией ацильных ионов, ведущих процесс без добавок. Поэтому, несмотря на сравнительно малую активность monoалкилксониевых ионов, процессы полимеризации в присутствии гидроксилсодержащих соединений могут протекать с более высокими скоростями, чем в их отсутствие.

В соответствии с лимитирующей стадией (7) скорость рассматриваемого процесса (в отличие от процесса без добавок) должна быть пропорциональна исходной концентрации мономера, что находится в хорошем согласии с экспериментом (рис. 5, прямая 2).

Обращает на себя внимание различие в скорости переработки спирта или воды в индукционном периоде и скорости образования полимера после него, хотя в основе обоих процессов лимитирующими реакциями являются реакции между мономером и оксониевыми ионами. Это различие, по-видимому, можно объяснить меньшей сольватацией оксониевых ионов типа $\text{H}_2\overset{+}{\underset{\sim}{\text{O}}}\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}\sim$. Наличие сложноэфирной группировки вблизи от гид-

* Зависимость v_0 от $[M]_0$ в области малых концентраций мономера связана с изменением диэлектрической постоянной среды [5].

роксильной группы может мешать процессам сольватации (например, за счет образования водородных связей), и можно полагать, что оксониевые ионы в стадии роста существуют в основном в свободном виде.

На рис. 6 показано, что введение добавок воды или спирта не приводит к заметному изменению УФ-спектра системы (за время полимеризации), что находится в согласии с фактом стационарности процесса.

Полимеризация ПЛ в присутствии оксикислот. В случае, если процесс протекает в присутствии воды, в конце индукционного периода в системе присутствует оксикислота, кислотная группа которой (при достаточно высоких концентрациях оксикислоты) может влиять на процесс наряду с гидроксильной.

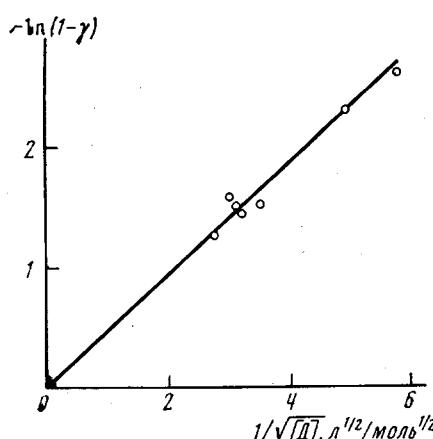


Рис. 9. Влияние добавок гликоловой кислоты (D) на предельный выход полимера γ , 20° , хлористый метилен, $c=2,1 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0=5,0$ моль/л

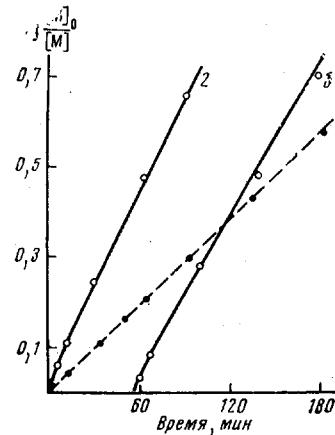


Рис. 10. Сравнение влияния гидракриловой кислоты и воды на процесс полимеризации ПЛ; $[M]_0=3,82$; $c=2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л:

1 — в отсутствие добавок; 2 — гидракриловая кислота ($1,15 \cdot 10^{-1}$ моль/л); 3 — вода ($1,21 \cdot 10^{-1}$ моль/л)

На рис. 7 приведены кинетические кривые полимеризации ПЛ в присутствии добавок гидракриловой и гликоловой кислот при вариации их концентраций. Как и следовало ожидать в согласии с рассмотренным выше механизмом, процесс идет без индукционного периода с повышенными скоростями. В то же время, как и в случае уксусной кислоты [3], полимеризация протекает нестационарно с гибелью активных центров по ходу процесса, о чем свидетельствует загиб конверсионных кривых в полулогарифмических координатах. Эти кинетические закономерности проявляются независимо от того, вводится ли оксикислота до начала процесса или в ходе его (рис. 8). Предельный выход полимера, так же как и в случае карбоновых кислот, связан с концентрацией оксикислоты линейной зависимостью, представленной на рис. 9.

Области концентрации добавок, в которых гибель центров оказывает заметное влияние на кинетику процесса, неодинаковы для двух рассматриваемых кислот, что связано, по-видимому, с различной основностью их карбоксильных групп. Как было показано ранее [3], влияние органических кислот на процесс полимеризации ПЛ сводится к появлению дополнительной обратимой реакции связывания активных центров молекулами кислоты с последующей молекулярной гибелью образовавшегося иона.

Очевидно, что число связанных ионов будет определяться основностью кислоты. В случае оксикислот основность карбоксильной группы должна существенным образом зависеть от взаимного расположения обеих функциональных групп. В гомологическом ряду оксикислот $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ это влияние должно убывать с ростом n . В наибольшей степени оно будет

проявляется у крайнего члена ряда — гликолевой кислоты; с этой точки зрения становится понятным наблюдаемое количественное различие в действии гликолевой и гидракриловой кислот.

Приведенные данные позволяют понять, почему в процессе полимеризации ПЛ в присутствии воды, где в конце индукционного периода накапливается гидракриловая кислота, она оказывает малое влияние на кинетику процесса (отсутствие загиба конверсионных кривых в полулогарифмических координатах в области исходных концентраций воды не выше $\sim 0,2$ моль/л; рис. 10). Добавки всех исследованных гидроксилсодержащих соединений приводят к существенному уменьшению молекулярного веса полимера.

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

Поступила в редакцию
23 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, Высокомолек. соед., *B15*, 968, 1973.
2. Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, Г. С. Санина, Высокомолек. соед., *A16*, 801, 1974.
3. Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, Высокомолек. соед., *B16*, 385, 1974.
4. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, *201*, 877, 1971.
5. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, *211*, 126, 1973.
6. G. Olah, I. Sommer, E. Namanworth, J. Amer. Chem. Soc., *89*, 3576, 1967.
7. Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Ed. M. Szwarc, New York — London, v. I, 1972, p. 27.
8. R. P. Bell, The Proton in Chemistry, Ithaca, 1959, p. 21.