

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Л. Гершанова, М. Ф. Сорокин, В. П. Пименова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 74, стр. 94.
2. Э. Л. Гершанова, В. П. Пименова, М. Ф. Сорокин, А. А. Захарова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, 14.
3. Э. Л. Гершанова, Диссертация, 1965.
4. Л. А. Казицина, И. Б. Куплетская, Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии, «Химия», 1971, стр. 239.
5. А. Д. Абкин, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 388.
6. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
7. Х. С. Баадасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 50.
8. Г. В. Ткаченко, П. М. Холенковский, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 25, 829, 1951.
9. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 186.
10. Х. С. Баадасарьян, Ж. физ. химии, 27, 543, 1953.
11. W. E. Cass, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1976, 1946.
12. K. Nogaki, P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1686, 1946.
13. Х. С. Баадасарьян, Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, 27, 420, 1953.
14. А. П. Мелешевич, Успехи химии, 39, 444, 1970.

УДК 541.64 : 547.476

## МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТОНОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИКИСЛОТ

Г. С. Санина, Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков

Оксикислоты являются бифункциональными соединениями, играющими активную роль в процессах полимеризации лактонов. Ранее [1, 2] были рассмотрены кинетика и механизм процессов полимеризации лактонов в присутствии кислот и гидроксилсодержащих соединений, т. е. исследовано влияние на процесс изолированных друг от друга групп —ОН и —COOH.

Настоящее исследование ставит своей целью выяснение механизма их совместного действия. В частности, рассматривается вопрос, является ли это действие простым наложением двух независимых механизмов или сочетание этих групп в одном процессе изменяет его механизм качественно.

Ранее отмечалось [2], что в гомологическом ряду оксикислот  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  их активность в процессе существенно изменяется при увеличении  $n$ . Это обстоятельство является следствием изменения взаимного влияния двух функциональных групп при увеличении числа разделяющих их метиленовых группировок. Наиболее сильно такое влияние проявляется у первого члена ряда — гликоловой кислоты (и соответственно производных от нее простых эфиров  $\sim \text{OCH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ). Следствием этого влияния является повышенная активность гидроксильной группы в реакциях обрыва цепи, в результате чего исследование процесса может быть проведено в области не слишком высоких концентраций добавки.

В настоящей работе подробно исследовано влияние гликоловой кислоты на процесс полимеризации  $\beta$ -пропиолактона (ПЛ) с катализатором  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HSbCl}_6 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbCl}_6$  (4 : 1) в растворе хлористого метиленса при  $20^\circ$  и процесс полимеризации гликолида с  $\text{SbF}_3$  в расплаве при  $170^\circ$ .

На рис. 1 приведены кинетические кривые, полученные при вариации концентраций добавки в обеих системах. Во всех случаях наблюдаются повышенные начальные скорости процесса и гибель активных центров во времени, тем большая, чем выше концентрация гликоловой кислоты.

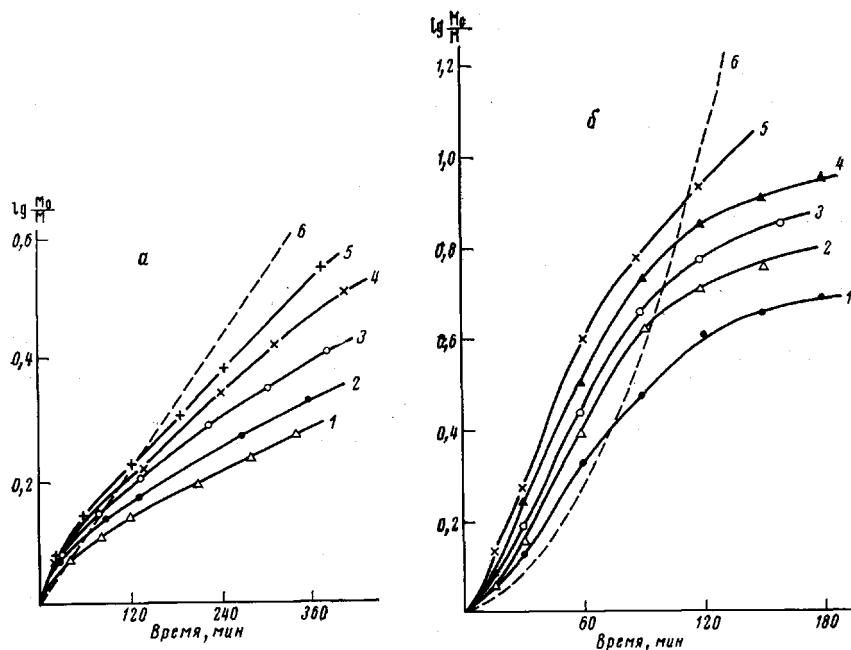
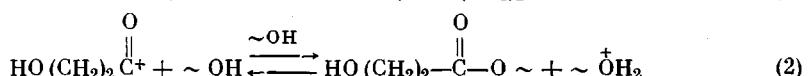
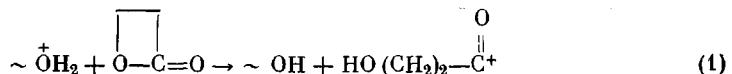


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ПЛ (а) и гликолида (б) в присутствии гликолевой кислоты:

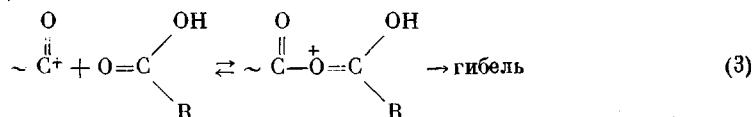
$\alpha = 20^\circ$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c = 1,95 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $M_0 = 5,0$  моль/л;  $[\text{HOCH}_2\text{COOH}] \cdot 10^{-1} = 1,28$  (1);  $1,0$  (2);  $0,8$  (3);  $0,293$  (4);  $0,128$  (5) и  $0$  моль/л (6);  $\beta = 170^\circ$ ;  $c_0 = 4,05 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[\text{HOCH}_2\text{COOH}] \cdot 10^{-1} = 4,0$  (1);  $2,1$  (2);  $1,4$  (3);  $1,0$  (4);  $0,6$  (5) и  $0$  моль/л (6)

Ранее было показано [2], что в присутствии спиртов процесс протекает стационарно с повышенными скоростями, зависящими от концентрации мономера и не зависящими от концентрации добавки спирта. Была предложена следующая схема стадий роста цепи, согласно которой рост происходит через передачу цепи на мономер



(лимитирующей стадией при этом является реакция (1)).

Влияние органических кислот на процесс, как было показано в работе [1], сводится к появлению наряду с «лактоновым» ростом цепи реакции гибели центров типа



Если принять, что в случае оксикислот происходит наложение этих двух механизмов, то, как показывает кинетический анализ, скорость гибели в данном случае не должна зависеть от концентрации гликолевой кислоты, что противоречит экспериментальным данным. Если же гибель рассматривать как бимолекулярную реакцию типа



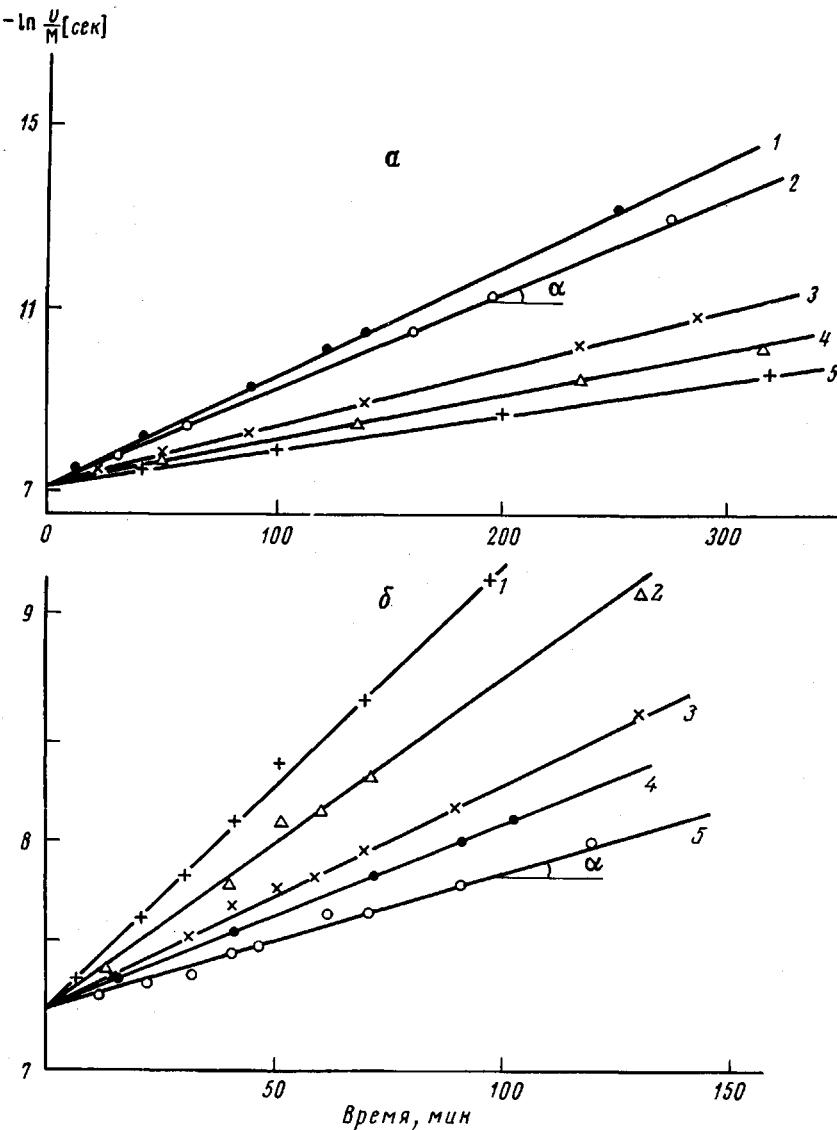


Рис. 2. Зависимость  $\ln v/M$  от времени для полимеризации ПЛ (а) и гликолида (б). Пояснение кривых см. рис. 1

то зависимость скорости гибели от концентрации добавки должна иметь место, что вытекает из следующего кинетического рассмотрения процесса.

Скорость гибели равна  $\frac{dL}{dt} = k_0 PD = k_0(c-L)D$ , где  $P$  — концентрация ионов  $H_2O^+$ ,  $D$  — концентрация гликолевой кислоты, а  $L$  — концентрация погибших центров. При  $D \gg c$   $L = c(1 - e^{-k_0 D t})$ . Тогда скорость процесса (с учетом уравнения баланса  $c = P + L$ )

$$-\frac{dM}{dt} = k_p PM = k_p c e^{-k_0 D t} M, \quad (I)$$

где  $c$  — исходная концентрация инициатора, а  $M$  — текущая концентрация мономера.

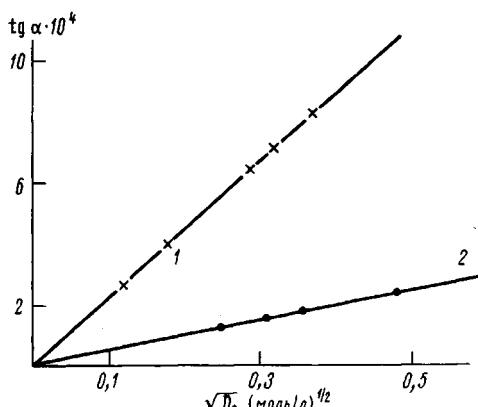


Рис. 3

Рис. 3. Влияние концентрации добавки гликолевой кислоты ( $D_0$ ) на тангенс угла наклона  $\alpha$  прямых рис. 2 для ПЛ (1) и гликолида (2)

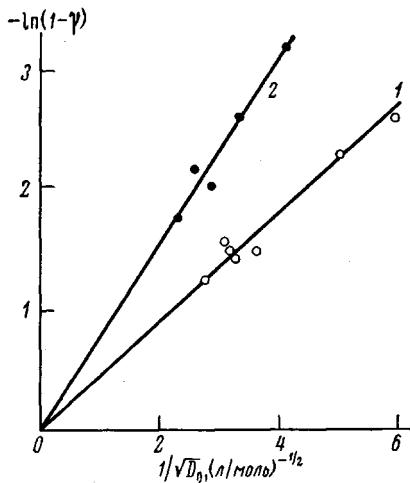


Рис. 4

Рис. 4. Влияние добавок гликолевой кислоты на предельный выход полимера:  
1 — ПЛ, 20°,  $[\text{CH}_2\text{Cl}_2] = 1,95 \cdot 10^{-3}$ ,  $M_0 = 5,0$  моль/л; 2 — гликолид, 170°,  $c_0 = 4,05 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Преобразуя это выражение с учетом димеризации кислотных групп

$$2D \xrightleftharpoons{K_d} D_2 = \frac{D_0}{2},$$

имеем

$$\ln \frac{v}{M} = \ln k_p c - \sqrt{2} k_0 K_d^{1/2} D_0^{1/2} t, \quad (\text{II})$$

где  $D_0$  — начальная концентрация гликолевой кислоты, т. е. в координатах  $\ln(v/M - t)$  процесс должен описываться прямой линией и с тангенсом угла наклона, пропорциональным концентрации добавки в степени  $1/2$ .

Другое преобразование уравнения (I) позволяет найти связь предельного выхода полимера  $\gamma = 1 - M/M_0$  при  $t \rightarrow \infty$  с концентрацией добавки

$$\ln(1-\gamma) = - \frac{\sqrt{2} k_p K_d^{1/2} c}{k_0 D_0^{1/2}} \quad (\text{III})$$

Кинетические данные о полимеризации ПЛ и гликолида в присутствии гликолевой кислоты, представленные в координатах уравнений (II) и (III), приведены на рис. 2—4. Хорошее согласование экспериментальных данных с предложенной схемой свидетельствует в пользу механизма, сочетающего реакции (1), (2) и (4). Таким образом, одновременное присутствие в полимеризующейся системе двух функциональных группировок ( $-\text{OH}$  и  $-\text{COOH}$ ) изменяет механизм процесса обрыва цепи на группе  $-\text{COOH}$ , влияя тем самым на кинетику процесса.

Различные по своей природе мономеры — ПЛ и гликолид — ведут себя по отношению к гликолевой кислоте одинаковым образом, подчиняясь одним и тем же закономерностям, что свидетельствует об общности предложенного механизма.

На основании кинетических данных были оценены константы скорости роста цепи по гидроксомеханизму, равные в условиях опыта 0,372 (при 20°) и 0,342 (при 170°) для ПЛ и гликолида соответственно.

**Зависимость молекулярных масс полигликолида от добавок гликолевой кислоты**

$D \cdot 10^3$ , моль/л	$c_0 \cdot 10^3$ , моль/л	$\Delta M$ , моль/л	$\frac{\Delta M_2}{D}$ , моли	$M_n^*$
4,0	4	10,7	3100	2500
1,4	4	11,7	10 000	10 000
1,0	4	12,5	14 500	12 500
0,6	4	12,8	24 800	22 000

\*  $M_n$  оценивали по формуле [3]  $\lg [\eta]^{240^\circ} = 3,4 \lg M_n^{4,75}$ .

Ранее [2] было показано, что молекулярная масса полимера, образующегося при катионной полимеризации лактонов по гидроксомеханизму, независимо от того, протекает процесс стационарно или нет, определяется концентрацией гидроксильных групп в системе в соответствии с соотношением  $M_n = \Delta M/D$ , где  $M_n$  — среднечисленная молекулярная масса,  $\Delta M$  — количество заполимеризованного мономера. Приведенные в таблице среднечисленные молекулярные массы полигликолида, полученного при вариации концентрации добавки гликолевой кислоты, также находятся в согласии с этим соотношением.

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

Поступила в редакцию  
4 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., **B16**, 385, 1974.
2. А. К. Хомяков, Г. С. Сапина, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., **A17**, 1433, 1975.
3. Г. С. Сапина, М. В. Фомина, А. К. Хомяков, В. С. Лившиц, В. Н. Савин, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, **221**, 892, 1975.

УДК 541(64 +24 +183.12)

### ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АНГИДРИДНЫХ ЗВЕНЬЕВ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, СВЯЗАННЫХ В КОМПЛЕКСЫ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯМИ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

**А. А. Литманович, Л. А. Казарин, И. М. Паписов**

В кооперативных поликомплексах макромолекулы соединены друг с другом протяженными непрерывными последовательностями связей [1], что может повлечь за собой существенное изменение как внутримолекулярной подвижности каждой из макромолекул, так и их реакционной способности при образовании поликомплекса. Одной из задач в этой связи является исследование структурных, химических и прочих особенностей поведения поликомплексов.

В настоящей работе нами методом ИК-спектроскопии изучено образование ангидридных групп в макромолекулах полиметакриловой кислоты (ПМАК), связанной в комплексы с полиэтиленгликолями (ПЭГ) различных молекулярных масс для выяснения влияния одного из компонентов поликомплекса и длины его цепи на течение химической реакции, харак-