

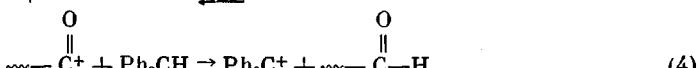
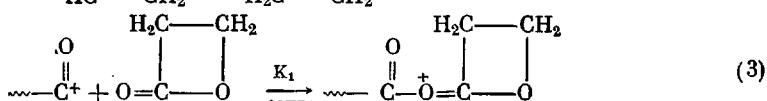
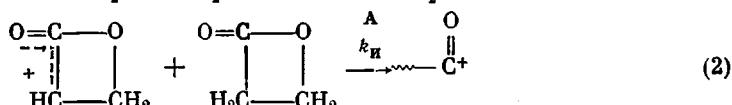
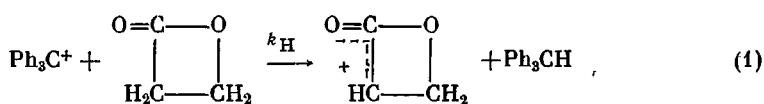
УДК 541.64:547.47

МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ β -ПРОПИОЛАКТОНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРИТИЛИЕВЫХ СОЛЕЙА. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, А. Т. Гореликов,
Н. Н. Шапелько

Кинетическими и спектральными методами исследован механизм полимеризации β -пропиолактона под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ в растворе хлористого метилена при 10—35°. Полимеризация протекает по установленному ранее «лактоновому» механизму и характеризуется индукционным периодом, обусловленным медленным инициированием. При сопоставлении скорости реакции гидридного переноса между инициатором и мономером со скоростью образования растущих активных центров обнаружено накопление в системе продукта, лимитирующего скорость инициирования. Кинетические параметры отдельных стадий процесса оценены с учетом остаточной концентрации тритииевых ионов в системе.

Настоящая работа ставит своей целью на примере β -пропиолактона (ПЛ) выявить особенности кинетики и механизма процессов полимеризации лактонов под действием тритииевых солей.

В работе [1] показано, что превращение тритииевой соли в реакции с ПЛ связано с осуществлением следующей совокупности реакций (противоион для простоты опущен):



Сочетание реакции гидридного переноса (1) с реакцией регенерации тритильных ионов (4) в определенных условиях приводит к появлению остаточной концентрации инициатора в ходе полимеризации. Поскольку рассмотрение кинетики полимеризации невозможно без точных данных о полноте превращения инициатора методами УФ- и ЯМР-спектроскопии, было исследовано влияние компонентов системы на остаточную концентрацию тритииевых ионов, т.е. на положение равновесия в приведенной системе реакций (1)–(4) в ходе полимеризации.

Непрореагировавшая доля инициатора c/c_0 зависит как от исходной концентрации инициатора (повышается с ее ростом), так и от исходной концентрации мономера (уменьшаясь с его ростом), причем последняя зависимость выражена значительно более сильно (рис. 1). Можно полагать,

что зависимость от мономера частично обусловлена изменением полярности среды при вариации концентрации мономера ($\epsilon_{\text{пл}}=42,8$ при 20°). В пользу этого предположения свидетельствует уменьшение остаточной концентрации тритиевых ионов при проведении полимеризации в среде нитрометана. Природа аниона тритиевои соли не оказывает заметного влияния на рассматриваемую зависимость. Она имеет один и тот же вид

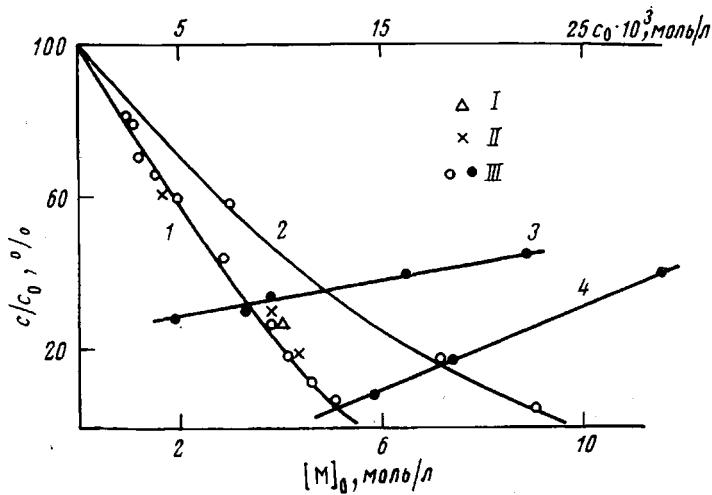


Рис. 1. Зависимость приведенной остаточной концентрации тритиевои соли от исходной концентрации мономера при $c_0=4,6 \cdot 10^{-3}$ (1) и $1,85 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2) и инициатора при $[M]_0=3,82$ (3) и 7,4 моль/л (4) при 20° ; I — SbF_6^- , II — AsF_6^- , III — SbCl_6^- .

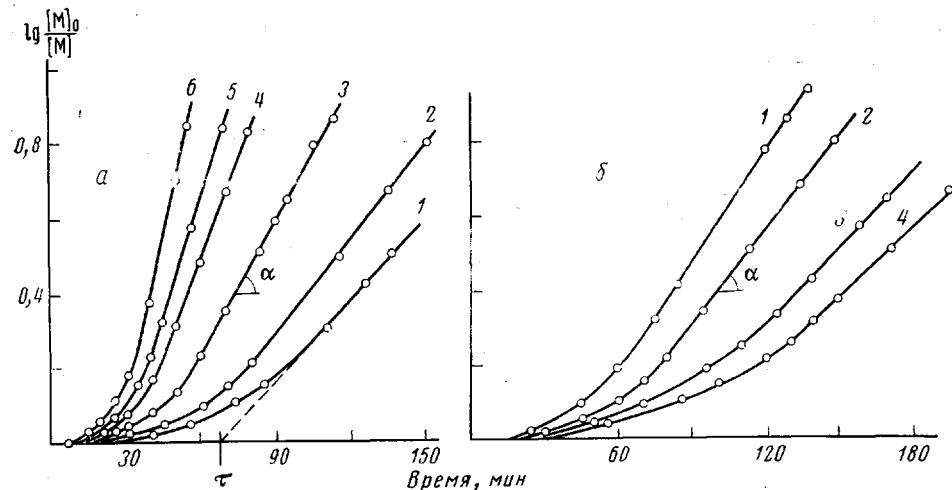


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ПЛ при 20° в хлористом метилене под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ при вариации концентрации инициатора (а) и мономера (б):

а — $[M]_0=3,82$ моль/л; $c_0 \cdot 10^2$: 1 — 0,35; 2 — 0,615; 3 — 1,00; 4 — 1,45; 5 — 1,72; 6 — 1,94 моль/л;
б — $c_0=0,615 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[M]_0$: 1 — 2,8; 2 — 3,82; 3 — 5,0; 4 — 6,15 моль/л

для солей с анионами SbCl_6^- , SbF_6^- и AsF_6^- (рис. 1), несмотря на сильное различие в общих скоростях полимеризации с этими инициаторами [2].

Кинетические кривые полимеризации ПЛ с $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ в хлористом метилене приведены на рис. 2. Процесс характеризуется наличием индукционного периода, после которого протекает без заметного отклонения от стационарности.

Рассмотрим стационарную часть кривой. При наличии «лактонового» механизма [3] стадия роста цепи должна описываться следующим выражением:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p(c_0 - c)t}{K_i[M]_0} = \operatorname{tg} \alpha t,$$

где $[M]_0$ и $[M]$ — исходная и текущая концентрации мономера, $(c_0 - c)$ — превратившаяся часть инициатора, а k_p/K_i — эффективная «лактоновая» константа скорости роста цепи [3]. Эта константа была рассчитана на ос-

Рис. 3. Зависимости $\operatorname{tg} \alpha$ от $(c_0 - c)$ при 20° , хлористый метилен; $[M]_0 = 3,82$ (1) и $7,40$ моль/л (2)

Рис. 4. Зависимость $\operatorname{tg} \alpha / (c_0 - c)$ от $1/[M]_0$ при 20° , хлористый метилен; $c_0 = 0,615 \cdot 10^{-2}$ моль/л

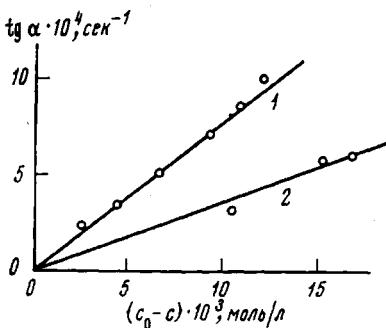


Рис. 3

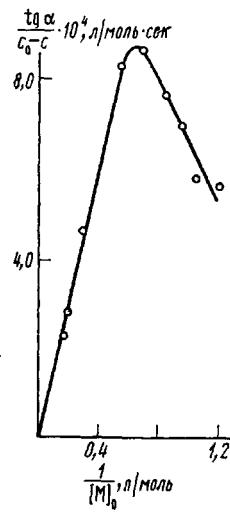


Рис. 4

новании кинетических данных, полученных при вариации концентраций мономера и инициатора (рис. 2) с учетом данных о полноте превращения инициатора (рис. 1). На рис. 3 и 4 приведены зависимости $\operatorname{tg} \alpha$ от $(c_0 - c)$ и $\operatorname{tg} \alpha / (c_0 - c)$ от $1/[M]_0$. Из тангенсов углов наклона прямых рис. 3 и 4 была найдена константа $k_p/K_i = 0,26 \text{ сек}^{-1}$ при 20° . Температурная зависимость константы k_p/K_i была исследована в интервале температур $10-35^\circ$ при двух исходных концентрациях мономера ($[M]_0 = 6,15$ и $3,82$ моль/л), т. е. при условиях полного и неполного превращения исходного инициатора. Полученные результаты в аррениусовских координатах представляют собой прямую линию; рассчитанная энергия активации полимеризации составляет $24,8 \text{ ккал/моль}$.

Как видно из рис. 4, постоянство константы не соблюдается в области малых концентраций мономера, для которой характерно уменьшение константы по мере уменьшения $[M]_0$. Это явление было обнаружено нами ранее при полимеризации ПЛ и ε -капролактона под действием оксониевых солей с противоионом SbCl_6^- [4, 5]. Природа его не вполне ясна и ее выявление требует специального исследования. Можно полагать, что оно связано с изменением природы растущего конца цепи при изменении диэлектрической постоянной среды.

Дальнейшая информация о процессе может быть получена при рассмотрении индукционного периода.

На рис. 5 приведены зависимости индукционного периода от концентраций компонентов — увеличение с ростом концентрации мономера и уменьшение (близкое к обратной пропорциональности) с увеличением концентрации инициатора. Эти зависимости не тривиальны и требуют специальной трактовки.

Согласно вышеприведенной схеме, индукционный период связан с протеканием двух реакций — реакции гидридного переноса (1) с образованием промежуточного иона (A) и реакции этого иона с мономером (2) с образованием активного центра.

Для оценки константы гидридного переноса реакция (1) была изучена в области концентраций мономера и инициатора, обеспечивающих полноту превращения тритиалиевой соли (рис. 1).

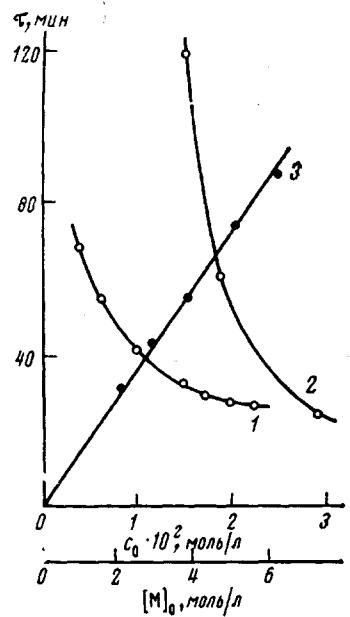


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость индукционного периода τ от исходных концентраций инициатора при $[M]_0 = 3,82$ (1) и $7,4$ моль/л (2) и мономера при $c_0 = 0,615$ моль/л (3)

Рис. 6. Кинетика реакции гидридного переноса $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ с ПЛ в хлористом метилене при 20° ; $c_0 = 4,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M]_0 = 5$ (1), $6,5$ (2) и $8,5$ моль/л (3)

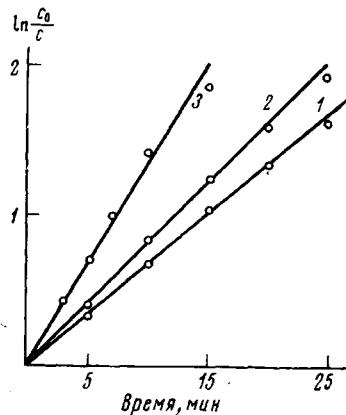


Рис. 6

При малых степенях полимеризации, соответствующих индукционному периоду, эта константа может быть оценена из полулогарифмической зависимости

$$\ln \frac{c_0}{c} = k_H [M_0] t$$

Данные УФ-спектров по изменению во времени концентрации инициатора в соответствующих координатах приведены на рис. 6. Рассчитанное на основании этих данных значение константы реакции гидридного перехода сопоставлено в таблице со значениями аналогичных констант для других мономеров.

Константы гидридного переноса k_H некоторых кислородсодержащих циклов с тритиалиевыми солями

Мономер	k_H , л/моль·сек	T, °C	Ссылка
ТГФ	$6,3 \cdot 10^{-3}$	25	[6, 7]
	$2,4 \cdot 10^{-2}$	20	[8]
1,3-Диоксолан	$1,2 \cdot 10^{-3}$	25	[7]
	$9,0 \cdot 10^{-3}$	20	[8]
ПЛ Триоксан	$2,3 \cdot 10^{-4}$	20	Настоящая работа
	$\sim 10^{-5}$	20	[8]

Следует обратить внимание на то, что значение константы сохраняется при вариации концентрации мономера от 5 до 8,5 моль/л, что соответствует изменению диэлектрической постоянной среды от 20 до 27. Это свидетельствует об отсутствии заметного влияния диэлектрической постоянной среды на рассматриваемую реакцию. Рассмотрим реакцию (2). На рис. 7 уменьшение концентрации инициатора в течение индукционного периода, оцененное с помощью УФ-спектров, сопоставлено с нарастанием концентрации растущих концов полимерной цепи, рассчитанным из дилатометрических

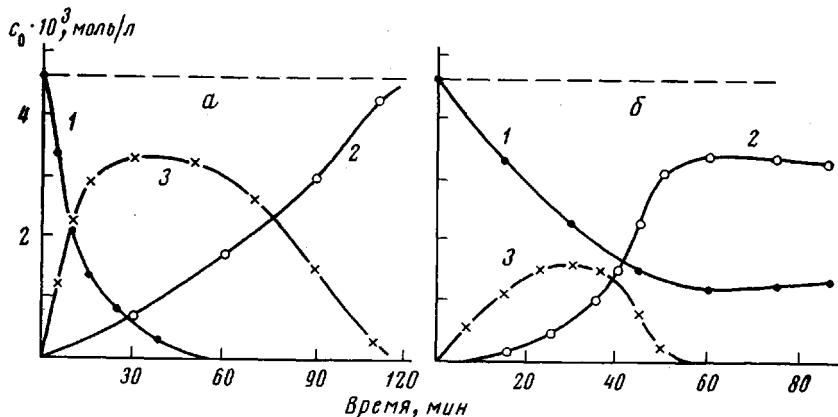


Рис. 7. Кинетика расхода тритильных катионов (1) и образование растущих концов полимерной цепи (2) при полимеризации ПЛ под действием $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ при 25° в хлористом метилене; $c_0=4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M]_0=6,5$ (а) и $3,82$ моль/л (б); 3 — накопление и расход промежуточного продукта А

данных для различных исходных концентраций мономера. Как видно из рис. 7, по мере увеличения концентрации мономера роль предполагаемого промежуточного продукта А в определении величины индукционного периода резко возрастает, что связано с уменьшением скорости его расхода с ростом концентрации мономера. По-видимому, частично этим обусловлено увеличение индукционного периода при повышении концентрации мономера (рис. 5).

При проведении полимеризации в присутствии небольших добавок ($\sim 0,1$ моль/л) 1,3-диоксолана и ТГФ индукционный период соответственно уменьшается или увеличивается, однако скорость полимеризации на стационарном участке практически не изменяется. В случае добавок окиси этилена такой же концентрации полимеризация протекает с очень большим индукционным периодом.

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

Поступила в редакцию
19 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, А. Т. Гореликов, Н. Н. Шапелько, Высокомолек. соед., А18, 1053, 1976.
2. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, А. Т. Гореликов, Н. Н. Шапелько, Высокомолек. соед., А18, 1699, 1976.
3. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 201, 877, 1971.
4. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 211, 126, 1973.
5. Е. В. Ludwig, B. G. Belenkaya, J. Macromol. Sci., A8, 819, 1974.
6. A. Ledwith, Addition and Condensation Polymer Processess, Washington, 1969, p. 317.
7. St. Penczek, Makromolek. Chem., 175, 1217, 1974.
8. Ю. Н. Смирнов, В. П. Волков, Э. Ф. Олейник, Б. А. Комаров, Б. Н. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А16, 735, 1974.