

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

1978

№ 5

УДК 541.64:547.42

КАТИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β -ПРОПИОЛАКТОНА И 1,3-ДИОКСОЛАНА

*Пахомова Л. К., Берлин Ал. Ал., Морозова И. С.,
Пономаренко А. Т.*

В работе на примере модельной системы β -пропиолактон (ПЛ) – 1,3-диоксолан (ДО) – хлористый метилен (ХМ) в присутствии эфирата трехфтористого бора (ЭТБ) было исследовано влияние различных факторов на кинетику сополимеризации и состав образующихся сополимеров. Исследование состава сополимера в зависимости от времени, концентрации катализатора показало, что в реакции участвуют два типа активных центров, характеризующихся различной реакционной способностью: $r_1 \approx r_2 = 0$ для одного типа и $r_1 = 3; r_2 = 0,1$ – для другого. Обратимость реакции полимеризации ДО оказывает влияние на состав сополимера только при концентрации ДО, близкой к равновесной и большом отношении ДО : ПЛ. Произведены расчеты влияния передачи цепи с разрывом на состав и структуру сополимера. Показано, что в исследуемой системе наличие передачи цепи с разрывом не оказывает заметного влияния на состав и распределение звеньев в сополимере.

Область катионной сополимеризации гетероциклов гораздо менее исследована и разработана теоретически, чем катионная гомополимеризация. Сложность проблемы заключается в том, что в ионной сополимеризации появляется ряд новых факторов: равновесный характер роста одного из сомономеров [1], возможность передачи цепи с разрывом [2], наличие нескольких типов активных центров и их взаимные превращения [3, 4]. Изучение различных систем должно оказаться полезным в решении общих вопросов катионной полимеризации.

В настоящей работе на примере модельной системы β -пропиолактон (ПЛ) – 1,3-диоксолан (ДО) – хлористый метилен (ХМ) в присутствии эфирата трехфтористого бора (ЭТБ) исследовано влияние различных факторов на кинетику сополимеризации и состав образующихся сополимеров.

О составе сополимеров. Для непосредственного наблюдения за реакционной системой по ходу полимеризации был использован метод ЯМР. Значительные различия в химсдвигах мономеров и полимеров (табл. 1) позволили раздельно определить их концентрации.

Нами были исследованы реакционные системы в широком интервале концентраций сомономеров: $[M_1] = [DO] = 1-8$; $[M_2] = [PL] = 1-11,5$ моль/л. Были определены составы сополимеров, полученных при разных соотношениях мономеров в исходной смеси. На рис. 1 представлены экспериментальные данные для разных концентраций катализатора, абсолютных концентраций мономера, глубин превращения и т. д. Все эти точки нельзя описать кривой и вычислить величины относительных реакционных способностей r_1 и r_2 .

Так как процесс гомополимеризации ДО носит обратимый характер, причем из-за малой напряженности диоксоланового цикла равновесные концентрации мономера при нормальных условиях довольно высоки (1 моль/л в блоке и хлористом метилене), то можно было ожидать, что наблюдаемая на рис. 1 картина обусловлена обратимостью присоединения

диоксолана к растущему концу. Для количественного анализа возможных следствий такого явления мы использовали метод расчета, предложенный Лоури [5].

Расчет привел к следующим результатам (рис. 2): 1) обратимый характер реакции присоединения ДО оказывает заметное влияние на состав сополимеров только при концентрациях ДО, близких к равновесным; 2) это влияние тем сильнее, чем больше содержание ДО в исходной смеси.

Таблица 1

**Величины химических сдвигов в мономерах и сополимерах
(Растворитель CH_2Cl_2 , 25°)**

Значение химических сдвигов τ (м.д.) для			
диоксолана и его звеньев		β -пропиолактона и его звеньев	
$-\text{CH}_2-$ (синглет)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (синглет)	$-\text{CH}_2-\text{CO}-$ (триплет)	$-\text{O}-\text{CH}_2-$ (триплет)
5,30	6,30	6,50	5,75
5,35	6,40	7,30	5,60

Приимечание. В первой строке значения для мономера, во второй — для сополимера.

Поскольку мы работали в области концентраций ДО выше 1 моль/л, равновесный характер реакций присоединения мономера не объясняет экспериментальных данных рис. 1.

Так как один из сомономеров исследуемой системы — ацеталь (ДО), то в процессе сополимеризации образуется продукт с ацетальными связями $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$, атака которых любыми активными центрами приводит к разрыву полимерной цепи [2]. В этом случае реакционная система не будет подчиняться классическому уравнению Майо — Льюиса [6]. Мы провели специально теоретические расчеты, чтобы количественно оценить, какое влияние этот элементарный акт окажет на состав и структуру образующихся сополимеров. Результаты проведенных расчетов сводятся к следующему.

1. Передача цепи с разрывом на полимер мало влияет на состав сополимера

$$\frac{d[\text{M}_1]}{d[\text{M}_2]} = \frac{r_1[\text{M}_1] + r_{\text{a}}r_{\text{n}}[\text{M}_1]_{\text{пол}} + [\text{M}_2]}{r_2[\text{M}_2] + r_{\text{n}}[\text{M}_1]_{\text{пол}} + \text{M}_1} = \frac{(r_1)_{\text{аф}}[\text{M}_1] + [\text{M}_2]}{(r_2)_{\text{аф}}[\text{M}_2] + [\text{M}_1]}$$

В приведенном уравнении все обозначения соответствуют принятым в сополимеризации, а $[\text{M}_1]_{\text{пол}}$ — молекулярное звено одного из сомономеров, на который идет передача цепи с разрывом, $r_{\text{a}} = k_{\text{a}}/k_{21}$ (k_{a} — константа реакции передачи $\text{M}_2 + [\text{M}_1]_{\text{пол}} = \text{M}_1^+$; k_{21} — константа реакции перекрестного роста цепи). Изменение состава сополимеров для различных глубин превращений незначительны и лежат в пределах ошибки определения состава.

2. Чувствительной характеристикой анализа сополимеров является их блочность, которая определяется количеством граничных связей M_2-M_1 в сополимере, образующихся за счет реакций роста и передачи цепи

$$\frac{d[\text{M}_2\text{M}_1]}{dt} = k_{21}[\text{M}_2^+][\text{M}_1] + 2k_{\text{a}}[\text{M}_2^+]([\text{M}_1]_{\text{пол}} - [\text{M}_2\text{M}_1])$$

Скорость реакций расходования мономеров из кинетической схемы сополимеризации

$$-\frac{d[\text{M}_1]}{dt} = k_{11}[\text{M}_1^+][\text{M}_1] + k_{21}[\text{M}_2^+][\text{M}_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{12}[M_1^*][M_2]$$

Преобразование этой системы дифференциальных уравнений приводит к следующему:

$$\frac{d[M_2 M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] + r_n [M_1]_{\text{пол}} + r_n [M_2 M_1]}{r_2 [M_2] + r_n [M_1]_{\text{пол}} + [M_1]}$$

что в безразмерных координатах $\xi = [M_1]/[M_1]_0$; $\eta = [M_2]/[M_2]_0$; $\beta = [M_2]_0/[M_1]_0$; $\varphi = [M_2 M_1]/[M_2]_0$ примет вид

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{\eta}{\xi} \cdot \frac{\xi + r_n(1 - \xi) - r_n \beta \varphi}{\beta \eta + r_1 \xi + r_1 r_n(1 - \xi)}$$

Численное интегрирование полученного уравнения производили на электронно-вычислительной машине БЭСМ-4 при различных начальных условиях.

Результаты расчетов по изменению блочности сополимера, когда в системе протекает реакция передачи цепи с разрывом, сводятся к следующему.

Состав исходной смеси мало влияет на изменение блочности, причем максимум приходится на эквимольное соотношение мономеров — рис. 3 (на всех рисунках φ^n — блочность, когда есть передача цепи, $\varphi^{0/n}$ — блочность, когда передача цепи на полимер не протекает).

Когда произведение $r_1 r_2 = 1$, влияние передачи цепи тем сильнее, чем больше r_1 , т. е. чем «охотнее» мономер M_1 (в нашем случае это диоксолан) присоединяет свой же мономер, чем сомономер. Эта зависимость для исходной смеси мономеров 1 : 1 изображена на рис. 4.

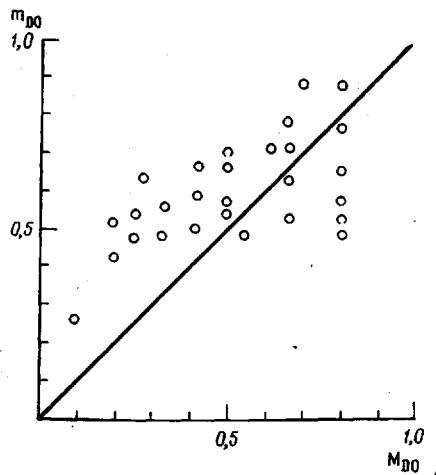


Рис. 1

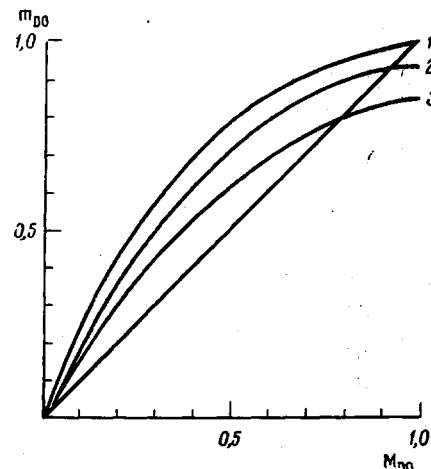


Рис. 2

Рис. 1. Состав сополимеров при различных условиях реакции

Рис. 2. Кривые состава сополимеров, рассчитанные с учетом обратимой реакции роста диоксолана: 1 — по формуле Майо-Льюиса, 2 — $[ДО] = 4$ моль/л, 3 — $[ДО] = 1$ моль/л (для кривых 2 и 3 — $[ДО]_{\text{равн}} = 1$ моль/л)

Абсолютное значение константы передачи оказывает влияние на блочность образующегося сополимера только до величины $r_n = 1$. При $r_n > 1$ она не зависит от r_n , а при $r_n \leq 1$ изменение блочности тем сильнее, чем больше r_n (рис. 5). Из этого рисунка видно, что даже слабая передача ($r_n = 0,02$) изменяет величину блочности вдвое для 50%-ного превращения.

Таким образом, количественный анализ кинетической схемы сополимеризации с учетом реакций передачи цепи с разрывом приводит к выво-

ду, что в реальных полимерных системах передача цепи на полимер слабо влияет на состав сополимера. Это означает, что экспериментальные данные (рис. 1) нельзя объяснить протеканием в исследуемой системе реакции передачи цепи на ацетальную связь диоксолановых звеньев в сополимере.

Разброс точек на кривой состава (рис. 1) может быть обусловлен наличием в исследуемой системе нескольких типов активных центров раз-

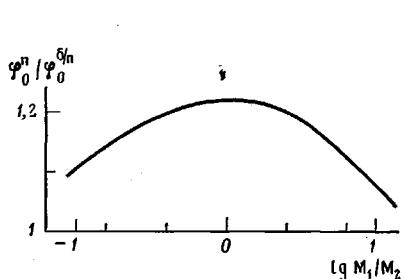


Рис. 3

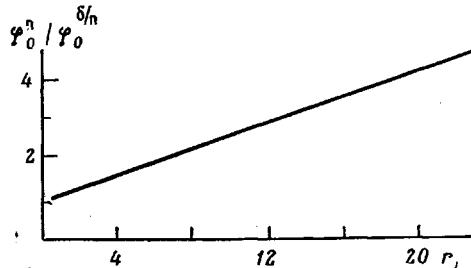


Рис. 4

Рис. 3. Изменение блочности сополимеров в зависимости от состава исходной смеси

Рис. 4. Влияние передачи цепи с разрывом на изменение блочности сополимеров для разных значений r_1 ($r_1 \cdot r_2 = 1$, соотношение ДО : ПЛ равномольное)

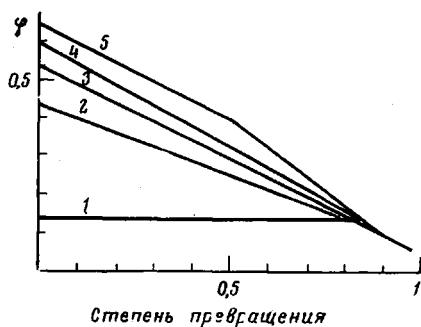


Рис. 5

Рис. 5. Изменение блочности сополимеров с глубиной превращения в зависимости от величины константы передачи цепи. Значения r_1 : 1 - 0; 2 - 0,02; 3 - 0,05; 4 - 0,1; 5 - 0,5; 2; 5; 10

Рис. 6. Кинетические кривые превращения в полимер диоксолана (1) и лактона (2) при их сополимеризации. $[ДО] = 4$, $[ПЛ] = 4$, $[ЭТБ] = 10^{-2}$ моль/л, CH_2Cl_2

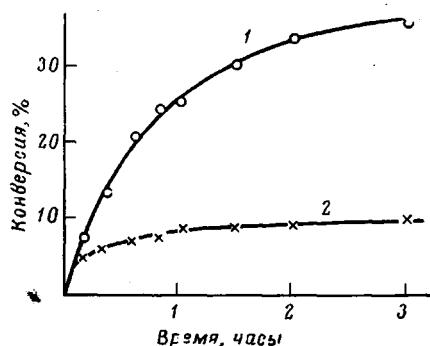


Рис. 6

личной реакционной способности или изменением природы активного центра по ходу процесса сополимеризации [3, 4]. Этот случай представляет для нас особый интерес, так как в гомополимеризации ПЛ предполагается наличие двух типов активных центров с различающейся реакционной способностью [7]. Для выяснения этого вопроса было проведено кинетическое исследование системы. На рис. 6 приведены кинетические кривые превращения ДО и ПЛ в полимер при сополимеризации. На кривых отчетливо проявляются две стадии: первая быстрая («скакоч»), которая завершается за 20–30 мин. независимо от исходных условий (концентраций сомономеров и катализатора) и вторая – медленная. Кроме того, видно, что состав сополимера меняется по ходу процесса. Такой характер кривых показывает, что в системе происходит превращение активных центров: либо гибель, либо превращение в менее активные. Аналогичную картину мы наблюдали в гомополимеризации ПЛ [7]. Если в реакции сополимеризации, так же как и в гомополимеризации ПЛ, участ-

вует два типа активных центров различной реакционной способности, то это должно отразиться на составе сополимеров, т. е. разные активные центры будут образовывать сополимеры разного состава. В связи с этим было исследовано изменение состава сополимера по ходу реакции. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Такое изменение состава не находит объяснения в рамках обычной теории сополимеризации, согласно которой состав сополимера на больших глубинах превращения приближается к составу исходной смеси. Из при-

Таблица 2
Изменение состава сополимера в процессе сополимеризации
 CH_2Cl_2 ($[\text{ДО}] = 4 \text{ моль/л}$)

Содержание ДО в исходной смеси, мол. доля	Содержание звеньев ДО в сополимерах (мол. доля) при продолжительности процесса, мин.						
	5	10	15	20	30	60	120
0,26	0,5	0,6	0,62	0,65	0,68	0,68	0,68
0,5	0,55	0,60	0,66	0,69	0,72	0,75	0,79
0,8	0,5	0,54	0,59	0,63	0,67	0,78	0,81

веденных в табл. 2 данных можно сделать заключение о том, что состав сополимера на начальных стадиях процесса не зависит от состава исходной смеси и что по ходу процесса сополимер обогащается диоксоланом.

Можно предположить, что новые активные центры, образующиеся на второй стадии, оказываются более реакционноспособными для полимеризации диоксолана, что и обусловливает обогащение сополимера этим мономером. Исходя из этих соображений, мы определили составы сополимеров на начальной и на второй (т. е. после «скачка») стадиях процесса для смесей с разным исходным соотношением мономеров. Результаты приведены на рис. 7. Постоянный состав сополимера, равный примерно 0,5, свидетельствует об образовании на этой стадии процесса чередующегося сополимера, т. е. реакционная способность активных центров в начальном сополимеризации характеризуется параметрами $r_1 \approx r_2 = 0$.

Величины относительных реакционных способностей активных центров второй стадии были определены методом Файнемана-Росса по точкам рис. 7 и оказались равными: $r_1 \approx 3$; $r_2 \approx 0,1$ (сплошная линия соответствует теоретической кривой состава, рассчитанной для системы с такими параметрами сополимеризации).

Анализ кривых состава, приведенных на рис. 7, позволяет предположить определенную зависимость состава сополимера от концентрации катализатора, а именно: 1) с увеличением доли диоксолана в исходной смеси состав сополимера должен сильнее зависеть от исходной концентрации катализатора, если при изменении концентрации катализатора меняется соотношение между количеством различных активных центров, что можно предполагать из данных гомополимеризации лактона; 2) в области пересечения прямой 1 и кривой 2 ($M_{\text{ДО}} \sim 0,2$) можно ожидать независимости состава сополимера от концентрации катализатора, так как на активных центрах обоих типов получаются сополимеры примерно одинакового состава.

Эти предположения подтверждаются экспериментальными данными, приведенными в табл. 3.

Суммируя изложенное, можно сделать вывод: в сополимеризации ДО и ПЛ, катализируемой эфиратом BF_3 , участвуют по крайней мере два типа активных центров, характеризующихся различной реакционной способностью.

Кинетические особенности полимеризации 1,3-диоксолана в присутствии β -пропиолактона. 1,3-Диоксолан — мономер, катионная полимеризация которого в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ наиболее изучена и, хотя многие вопросы инициирования и механизма полимеризации являются дискуссионными, можно считать установленным, что, во-первых, даже в условиях тщательной очистки и осушки реагентов процесс протекает с индукционным периодом, во-вторых, малая эффективность катализатора обусловлена обратимым характером перехода активных ионных форм в неактивные молекулярные формы, причем за счет легкого распада анионов равновесие сдвинуто в сторону образования неактивных форм, что подтверждается низкими значениями электропроводности полимеризационной системы.

Состав сополимеров в зависимости от концентрации катализатора

Содержание ДО в исходной смеси, мол. доля	Содержание звеньев ДО в сополимере (мол. доля) при концентрации катализатора ЭТБ $\cdot 10^2$ моль/л			
	1	2	4	6
0,26	0,62	0,6	—	0,56
0,67	0,5	0,62	0,8	—

сионными, можно считать установленным, что, во-первых, даже в условиях тщательной очистки и осушки реагентов процесс протекает с индукционным периодом, во-вторых, малая эффективность катализатора обусловлена обратимым характером перехода активных ионных форм в неактивные молекулярные формы, причем за счет легкого распада анионов равновесие сдвинуто в сторону образования неактивных форм, что подтверждается низкими значениями электропроводности полимеризационной системы.

Рис. 7. Кривые состава сополимеров, полученных на начальной (1) и второй (2) стадиях полимеризации

Рис. 8. Кинетические кривые полимеризации диоксолана в присутствии ПЛ

[ДО] = 4; [ЭТБ] = $2 \cdot 10^{-2}$; [ПЛ]: 1 — 6;
2 — 1,3; 3 — 2,0; 4 — 2,7; 5 — 4,0; 6 —
5,7; 7 — 8,0 моль/л

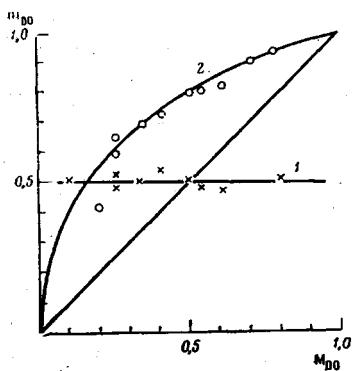


Рис. 7

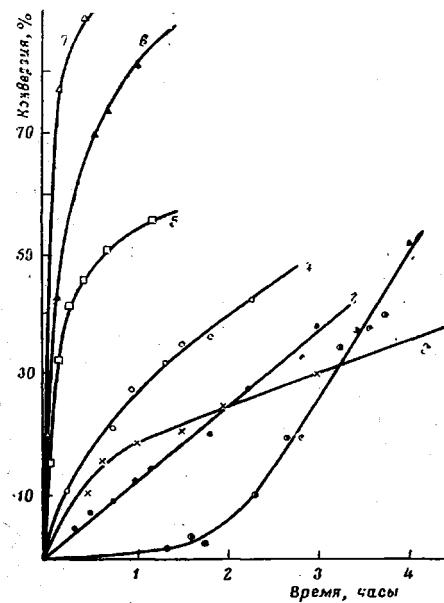


Рис. 8

Картина существенно меняется при введении в систему β -ПЛ. Уже небольшие добавки этого мономера снимают индукционный период и существенно влияют на кинетику превращения диоксолана в полимер (рис. 8). Уменьшение скорости полимеризации диоксолана в случае малых добавок лактона и резкое увеличение скорости при больших количествах лактона в исходной смеси указывает на изменение структуры активных центров. Добавление β -пропиолактона в систему на любой стадии процесса — в начале, в индукционном периоде или после него приводит к увеличению скорости инициирования и ускорению полимеризации диок-

солана (рис. 9). Изучение электропроводности реакционной системы *G* при концентрации катализатора в $\text{CH}_2\text{Cl}_2=10^{-2}$ моль/л показывает, что с увеличением количества ПЛ растет доля ионных частиц в системе симбатно возрастанию скорости реакции.

[ПЛ], моль/л	0	1	2	4	16
[ДО], моль/л	14	4	4	4	0
$G \cdot 10^2$, ом $^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	0,3	12	31	81	200

Если в формировании активных центров первой стадии сополимеризации, так же как и в гомополимеризации ПЛ, принимают участие гидроксилодержащие вещества [7], то при сополимеризации ДО и ПЛ в присутствии метанола должны образовываться чередующиеся сополимеры.

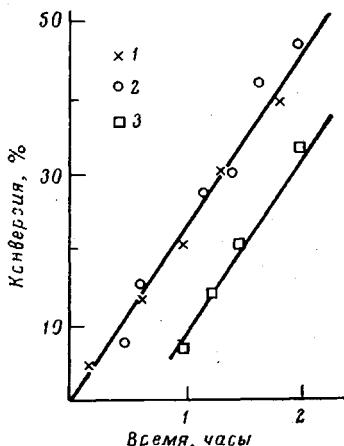


Рис. 9

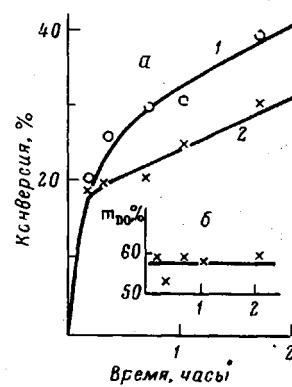


Рис. 10

Рис. 9. Влияние ПЛ на полимеризацию ДО

[ДО]=4; [ПЛ]=1,33; [ЭТБ]= $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; ПЛ добавлен в исходную смесь (1), через 15 мин. (2) и через 1 час после введения катализатора (3)

Рис. 10. Сополимеризация ДО и ПЛ в присутствии метанола
[ДО]=4; [CH_3OH]= $2 \cdot 10^{-2}$; [ЭТБ]= $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; а — кинетические кривые (1 — ДО; 2 — ПЛ), б — содержание звеньев ДО в сополимере

На рис. 10, а приведены кинетические кривые превращения ДО и ПЛ в полимер, когда в исходную систему введен метанол. Из кривых, а также из рис. 10, б видно, что в течение всего процесса образуется сополимер, по составу близкий к чередующемуся.

Таким образом, совокупность всех изложенных экспериментальных данных указывает на то, что при катионной сополимеризации ДО и ПЛ в присутствии кислот Льюиса (аналогичные закономерности получены при сополимеризации ДО и ПЛ на SnCl_4 в CH_2Cl_2 и на ЭТБ в бензоле) в реакции участвуют по крайней мере два типа активных центров, характеризующихся различной реакционной способностью.

β -Пропиолактон фирмы «Schuchardt» предварительно высушивали гидридом кальция, после чего перегоняли в токе аргона, пропущенного через систему колонок с осушителями при пониженном давлении. Отбирали фракцию с т. кип. $51^\circ/10$ тор или $33-34^\circ/5$ тор. В дальнейшем мономер хранили в герметичном боксе в атмосфере освещенного аргона над гидридом кальция. Чистоту продукта контролировали рефрактометрией (n_D^{20} 1,4113) и газовой хроматографией (хроматограф Perkin-Elmer с катараметром в качестве детектора, газ-носитель Не, НД-дизофтальат и силиконовое масло DC-200).

1,3-Диоксолан сушили над Na -проволокой, перегоняли на колонке и хранили над Na . Содержание воды (по Фишеру) $\sim 10^{-3}\%$. Хлористый метилен очищали обычным способом [8]. Контроль чистоты осуществляли хроматографически.

Метиловый спирт перегоняли над безводным MgSO_4 .

Эфират BF_3 сушили P_2O_5 , перемораживали на вакуумной установке в специальный сосуд, который вскрывали внутри бокса.

Приготовление рабочих растворов катализатора, все операции по наполнению ампул и собственно процесс полимеризации проводили в герметичном боксе в атмосфере осущененного аргона.

За кинетикой расходования мономера и накопления полимера следили методом ЯМР (спектрометр JEOL-C-3H-60 с рабочей частотой 60 MHz) и хроматографически по расходу диоксолана (хроматограф ХЛ-З, НД-скувалан).

Состав сополимеров определяли независимо методами ИК-(EPI-S₂) и ЯМР-(JEOL-3H-60 с рабочей частотой 60 MHz и Tesla с рабочей частотой 80 MHz) спектроскопии.

Измерение электропроводности реакционных систем осуществляли с помощью измерителя комплексной проводимости ИКП-1М, рабочая частота 5 $\text{k}\Gamma\text{ц}$. Для проведения измерений применяли ячейки с платиновыми электродами ($K_1=0,168 \text{ см}^{-1}$ и $K_2=0,888 \text{ см}^{-1}$).

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
30 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Харитонова, Г. В. Ракова, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A9, 2586, 1967.
2. Н. С. Ениколопян, J. Polymer Sci., 58, 1301, 1962.
3. K. Ito, T. Inoue, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., 139, 153, 1970.
4. K. Toda, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromolek. Chem., 102, 47, 1966.
5. G. G. Lowry, J. Polymer Sci., 42, 463, 1960.
6. О. А. Плечова, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 166, 905, 1966.
7. Л. К. Пахомова, И. С. Морозова, А. А. Берлин, М. А. Маркевич, А. Т. Пономаренко, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 212, 410, 1973.
8. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.

CATIONIC COPOLYMERIZATION OF β -PROPIOLACTONE AND 1,3-DIOXOLANE

Pakhomova L. K., Berlin Al. Al., Morozova I. S., Ponomarenko A. T.

Summary

A study has been made of the influence of various factors on the copolymerization kinetics and composition of the copolymers formed in a model system β -propiolactone (PL) — 1,3-dioxolane (DO) — methylene chloride — boron trifluoride etherate. It has been found that there are two kinds of active centers with different reactivity participating in the reaction: one kind with $r_1 \approx r_2 \approx 0$ and the other with $r_1=3$, $r_2=0,1$. The reversibility of the polymerization reaction of DO affects the polymer composition only at nearly equilibrium DO concentration and a large DO/PL ratio. The influence of the chain transfer with rupture on the composition and structure of copolymer has been estimated. In the system studied the presence of chain transfer with rupture has no marked effect on the composition and the unit distribution in copolymer.
