

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1979

УДК 541.64:547.473:314

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТОНА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ПРОТОННЫХ КИСЛОТ

Эстрина Г. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А.

Изучены кинетические закономерности полимеризации ϵ -капролактона под действием анилина в присутствии добавок кислот разной силы: уксусной, трифторуксусной, хлористоводородной. Предложена кинетическая схема процесса, определены эффективные константы скорости реакций инициирования и роста цепей. Разность энергии активации стадий инициирования и роста составляет $\sim 0,5$ ккал/моль. Показано, что энергия активации стадии инициирования уменьшается при добавлении в изучаемую систему протонсодержащих кислот.

При изучении полимеризации ϵ -капролактона под действием анилина ранее было установлено, что реакция, протекающая по анионному механизму, имеет участок автоускорения, причиной появления которого является образование концевых карбоксильных групп [1, 2]. Водородная связь между молекулой лактона и концевой карбоксильной группой растворящей макромолекулы, равно как и добавленной протонсодержащей кислотой, вызывает ускорение реакции разрыва лактонного кольца по алкилкислородной связи.

Цель данной работы — выяснение кинетических особенностей и механизма реакции ϵ -капролактона под действием анилина в присутствии добавок разных по силе протонных кислот, а именно уксусной (pK 5), трифторуксусной (pK 0,23) и хлористоводородной (pK — 7).

Подготовка и очистка ϵ -капролактона и анилина описаны в работе [1]. Уксусную кислоту перегоняли на ректификационной колонке с отбором фракции при т. кип. $116 \pm 0,5^\circ$. Трифторуксусную кислоту перегоняли на ректификационной колонке с отбором фракции при т. кип. $72,5^\circ$. Уксуснокислую соль анилина — технический продукт — многократно перекристаллизовывали из этилового спирта, промывали на фильтре Шотта бензолом и эфиrom и сушили в вакууме при 60° .

Кинетику полимеризации изучали хроматографически по методике, описанной в работе [2]. На хроматограмме уксуснокислая соль анилина выходит отдельным пиком, т. е. не диссоциирует в условиях реакции и анализа. Солянокислую соль анилина получали при смешении соляной кислоты с анилином в растворе ацетона. Соль, выпадающую в осадок при комнатной температуре, промывали эфиrom на фильтре и сушили в вакууме при 60° . На хроматограмме солянокислая соль анилина выходит в виде двух пиков — хлористоводородной кислоты и анилина, что позволило измерять расход этих компонентов в отдельности.

Методика спектрального и функционального анализов дана в работе [1].

Из рис. 1 видно, что при полимеризации ϵ -капролактона под действием анилина с добавлением кислот разной силы отсутствуют индукционные периоды, и процесс протекает практически до полного исчерпания анилина и лактона. Кроме того, из рисунка видно, что ни добавляемые кислоты, ни хлористый водород в процессе реакции не расходуются, поэтому с полным основанием можно считать, что полимеризация на ацетат- и трифторацетат-ионах отсутствует.

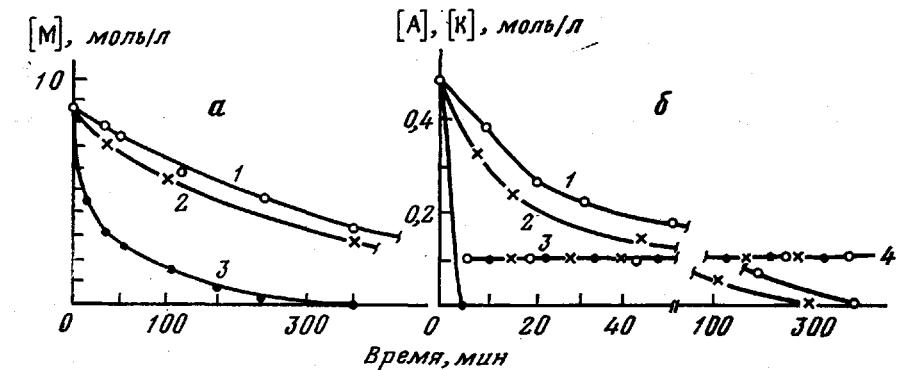


Рис. 1. Кинетические кривые расхода ε -капролактона (a), а также анилина и протонных кислот (б) при 180° и начальных концентрациях, моль/л $[M]_0=8,9$, $[A]_0=0,45$ и $[K]_0=0,1$ для кислот: уксусной (1), хлористоводородной (2), трифторуксусной (3); 4 – зависимость концентрации кислоты от времени

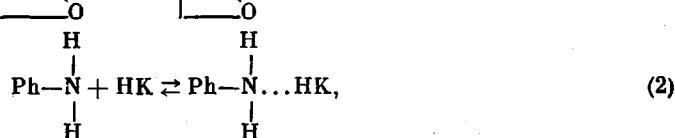
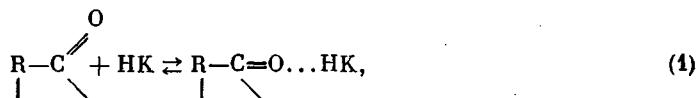
Специальные опыты по полимеризации ε -капролактона с уксусной кислотой в отсутствие анилина показали, что реакция в изучаемых условиях не идет. В то же время полимеризация с трифторуксусной кислотой при температурах $150-180^\circ$ протекает на 2–3 порядка медленнее, чем аналогичные реакции в присутствии анилина. Эти факты позволили пренебречь вкладом катионного процесса в общую скорость полимеризации ε -капролактона, хотя и не исключают ее полностью.

Участие в реакции полимеризации протона кислоты доказано специальными опытами с добавками уксуснокислого, либо солянокислого анилина к ε -капролактону. Оказалось, что в присутствии недиссоциирующей уксуснокислой соли лактон не полимеризуется в отличие от полностью протекающей реакции с солянокислым анилином, который диссоциирует на свободную кислоту и анилин в условиях опыта.

Эти опыты позволили сделать вывод о том, что в реакции принимает участие лишь протон свободной кислоты и что при этом имеет место общий кислотный катализ; кроме того, в реакции инициирования полимеризации принимает участие несвязанный анилин.

В пользу наличия общего кислотного катализа свидетельствует и тот факт, что до соотношения концентраций анилина и кислоты 1 : 1, с увеличением концентрации исходной кислоты в реакционной смеси скорости расхода лактона и анилина линейно растут (рис. 2).

Как и в случае автокатализа [2], в данном случае можно предположить протекание двух конкурирующих реакций: взаимодействие лактона с кислотой с образованием комплекса по типу водородной связи, что облегчает нуклеофильную атаку лактонного цикла и приводит к увеличению скорости реакции, и взаимодействие анилина с кислотой, что, наоборот, исключает нуклеофильную атаку и приводит к замедлению скорости полимеризации



где HK – протонная кислота.

Вклад каждой из приведенных реакций, по-видимому, будет зависеть от кислотности среды, а скорости расхода лактона и анилина должны прохо-

дить через максимум при изменении исходной кислотности среды [3, 4], что и наблюдается для исследуемой системы (рис. 3). Очевидно, что кислотность среды изменяется симбатно концентрации добавляемой в исходную смесь кислоты.

Для подтверждения преобладания анионного механизма полимеризации проведены спектральный и функциональный анализ полимеров, полученных при взаимодействии ε -капролактона с солянокислым анилином. ИК-спектры содержат полосы, соответствующие свободным карбоксильным группам при 1700 cm^{-1} , широкую полосу при $2500-2700\text{ cm}^{-1}$ и широкую полосу поглощения при $3100-3500\text{ cm}^{-1}$.

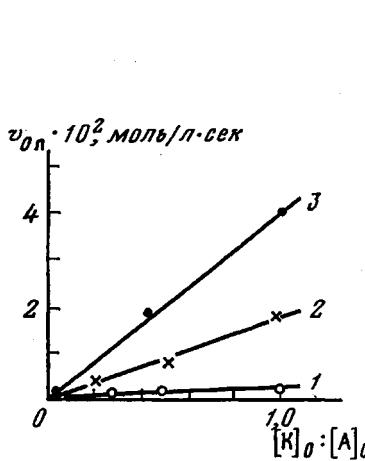


Рис. 2

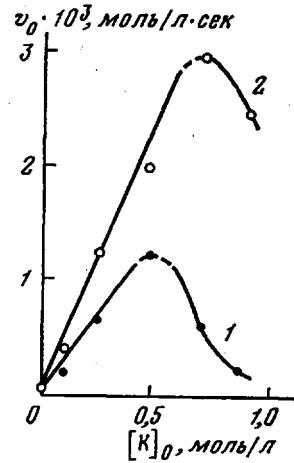


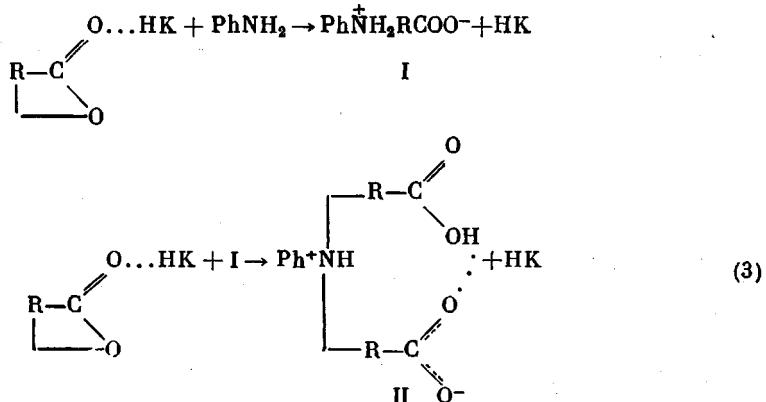
Рис. 3

Рис. 2. Зависимость начальных скоростей расхода ε -капролактона при 180° от соотношения кислоты к анилину при $[A]_0=0,45$ моль/л для кислот: уксусной (1), хлористоводородной (2), трифтормукусной (3)

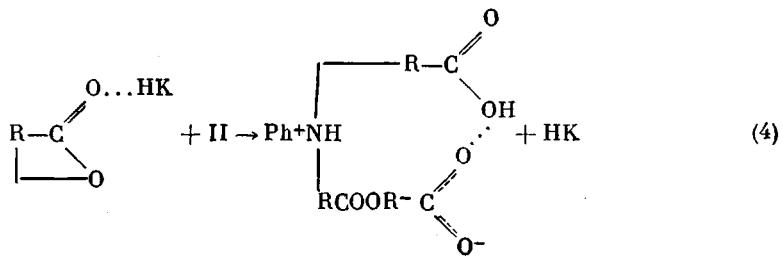
Рис. 3. Зависимость начальных скоростей расхода анилина (1) и ε -капролактона (2) при 180° от концентрации уксусной кислоты в исходной смеси ($[M]_0=8,9$ и $[A]_0=0,45$ моль/л)

Функциональный анализ показал, что макромолекулы содержат по две концевые карбоксильные группы на молекулу.

Таким образом, исходя из вышеизложенного, полимеризацию ε -капролактона можно представить как двухстадийный процесс, протекающий с участием комплексов с кислотой. На стадии инициирования анилин взаимодействует с комплексом лактон — кислота с образованием активных центров полимеризации по схеме



Стадия роста цепи, по-видимому, должна протекать как бимолекулярное взаимодействие активных центров с комплексом лактон — кислота по схеме



Поскольку активный центр (дикислота) имеет активный водород, он может также образовывать комплекс с мономером. Поэтому возможна и автокаталитическая реакция мономолекулярного роста цепи, как это описано в работе [2]. Однако эти реакции протекают значительно медленнее, поэтому ими можно пренебречь при рассмотрении кинетической схемы кис-

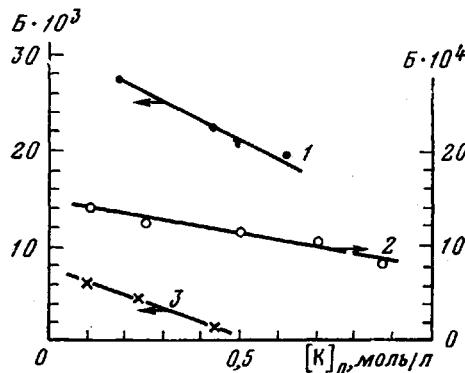
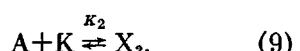
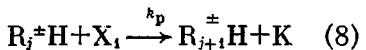
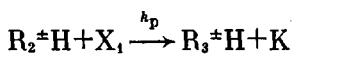
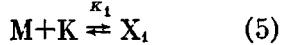


Рис. 4. Экспериментальные зависимости в координатах уравнения (11) $B = V_{0,0}/[A]_0[M]_0[K]_0$ от $[K]_0$ при 180° и $[M]_0 = 8,9$ и $[A]_0 = 0,45 \text{ моль/л}$ для кислот: трифторуксусной (1), уксусной (2), хлористоводородной (3)

тотно-катализируемого процесса. Тогда схему полимеризации можно представить в следующем виде:



где M , A , K и $R_p \pm H$ — ε -капролактон, анилин, кислота и активные центры; X_1 и X_2 — комплексы лактон-кислота и анилин — кислота, с константами равновесия K_1 и K_2 ; k_u и k_p — константы скоростей реакций инициирования и поста цепей.

Учитывая принцип детального равновесия, имеем: $[X_1] = K_1 [M][K]$ и $[X_2] = K_2 [A][K]$. Как показали расчеты, $[X_2]$ довольно большая величина, пренебречь которой не представляется возможным. Исходя из того, что текущие концентрации реагентов имеют выражения $[M] = ([M]_0 - [X_1])$, $[A] = ([A]_0 - [X_2])$ и $[K] = ([K]_0 - [X_1] - [X_2])$, имеем

$$[X_1] = \frac{K_1[M]_0[K]_0}{1+K_1[M]_0+K_2[A]_0} \quad \text{and} \quad [X_2] = \frac{K_2[A]_0[K]_0}{1+K_1[M]_0+K_2[A]_0} \quad (10)$$

Из кинетической схемы (5)–(9) выражение для начальной скорости расхода ε-капролактона, равное $V_{\text{он}} = \left(-\frac{d[M]}{dt}\right)_{t=0} = 2k_u[X_1][A]$, преобразуется с учетом уравнений (10) и имеет вид

$$\frac{V_{\text{ол}}}{[\mathbf{M}]_0 [\mathbf{A}]_0 [\mathbf{K}]_0} = \frac{2k_1 K_1}{1 + K_1 [\mathbf{M}]_0 + K_2 [\mathbf{A}]_0} - \frac{2k_2 K_1 K_2}{(1 + K_1 [\mathbf{M}]_0 + K_2 [\mathbf{A}]_0)^2} [\mathbf{K}]_0 \quad (11)$$

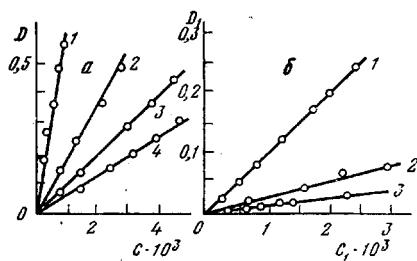


Рис. 5

Рис. 5. Экспериментальные зависимости в координатах уравнений (12) $D = \ln([A]_0/[A]) - C = [K]_0 \int_0^t [M] dt$ (а) и (13) $D_1 = \ln([M]_0/[M]) - 2k_B[B][K]_0 \int_0^t [A] dt - C_1 = [K]_0 \int_0^t ([A]_0 - [A]) dt$ (б) для уксусной кислоты при температурах 180 (1), 150 (2), 134 (3), 118° (4); $[M]_0 = 8,9$; $[A]_0 = 0,45$ и $[K]_0 = 0,45$ моль/л

Рис. 6. Экспериментальные зависимости в координатах уравнений (12) (а) и (13) (б) при 180° для концентраций добавляемых кислот, моль/л: трифторуксусной 0,1 (1); хлористоводородной 0,1 (2); уксусной 0,1; 0,25; 0,45 (3); $[M]_0 = 8,9$ и $[A]_0 = 0,45$ моль/л

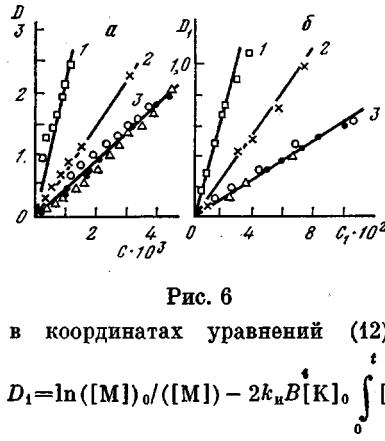


Рис. 6

Уравнение (11) хорошо описывается полученными экспериментальными данными, как это видно из рис. 4. Используя величину угла наклона прямой, полученной в координатах уравнения (11) и отсекаемого отрезка на оси ординат, были определены величины эффективных констант скоростей стадии инициирования $k_{ii} = k_i(K_1/K_2)$, значения которых приведены в таблице.

Кинетические параметры реакции полимеризации ε-капролактона под действием анилина в присутствии добавок протонных кислот ($[M]_0 = 8,9$; $[A]_0 = 0,45$ моль/л)

Кислота	$[K]_0$, моль/л	T, °C	$V_0 \cdot 10^3$, моль/л·сек	$k_{ii} \cdot 10^4$	$k_{pe} \cdot 10^4$	k_{ii}/k_p
				$\text{л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$		
Уксусная	0,45	180	2,0	0,35	0,33	1,06
	0,25	180	1,2	0,35	0,33	1,06
	0,11	180	0,50	0,35	0,33	1,06
	0,45	150	1,4	0,16	0,15	1,06
	0,45	134	0,95	0,10	0,07	1,43
	0,45	118	0,64	0,07	0,04	1,75
Хлористоводородная	0,43	180	8,0	0,76	0,71	1,07
	0,23	180	3,5	0,76	0,71	1,07
	0,10	180	2,7	0,76	0,71	1,07
Трифторуксусная	0,43	180	20,0	2,56	1,25	2,05
	0,18	180	36,3	2,56	1,25	2,05

Из кинетической схемы (5)–(9) уравнения текущих скоростей расхода анилина и ε-капролактона после интегрирования имеют следующий вид:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_i B [K]_0 \int_0^t [M] dt, \quad (12)$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} - 2k_p B [K]_0 \int_0^t [A] dt = 2k_p B [K]_0 \int_0^t ([A]_0 - [A]) dt, \quad (13)$$

где $B = \frac{K_1}{1 + K_1[M]_0 + K_2[A]_0}$.

Сопоставление выражений (12) и (13) с кинетическими данными по расходу ϵ -капролактона и анилина приведены на рис. 5 и 6.

Как видно из рисунков, уравнения (12) и (13) хорошо согласуются с экспериментальными данными для изученных кислот при разных температурах. Из углов наклона прямых в координатах уравнений (12) и (13) были определены эффективные константы скоростей реакций роста цепей $k_{p\alpha} = k_p (K_1/K_2)$, значения которых приведены в таблице.

Кроме того, в таблице приведены величины начальных скоростей реакции расхода ϵ -капролактона и соотношение истинных констант скоростей стадий инициирования и сорта цепей.

Разность энергий активации для стадий инициирования и роста цепей ($E_i - E_p$) составляет $\sim 0,5 \pm 0,04$ ккал/моль, тогда как аналогичная величина для процесса без специально введенных добавок кислот составляет ~ 6 ккал/моль [2].

Подобное уменьшение величины разности $E_i - E_p$ связано, по всей вероятности, со снижением величины энергии активации стадии инициирования E_i для кислотно-катализируемого процесса. Последняя становится соизмеримой с E_p .

Таким образом, тот факт, что полученные кинетические закономерности качественно согласуются с данными работы [2], а экспериментальные данные хорошо описываются кинетической схемой (5)–(9), позволяет считать, что механизм полимеризации ϵ -капролактона под действием анилина, предложенный в работах [1, 2], подтверждается при изучении механизма полимеризации с добавками кислот разной силы.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Эстриня, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A18, 2438, 1976.
2. Г. А. Эстриня, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A21, 782, 1979.
3. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», 1972, стр. 431.
4. Н. К. Hall, Macromolecules, 2, 488, 1969.

THE KINETICS AND MECHANISM OF ϵ -CAPROLACTONE ANIONIC POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF PROTONIC ACID ADDITIVES

Estrina G. A., Davtyan S. P., Rozenberg B. A.

Summary

The kinetic regularities of ϵ -caprolactone polymerization under the action of anilin and in presence of additives of acids of different strength: acetic, trifluoroacetic and hydrochloric have been studied. A kinetic scheme of the process is presented, the effective constants of the initiation and propagation rates are determined. The difference between activation energies for the initiation and propagation stages is $\sim 0,5$ kcal/mole. It is shown that the activation energy of initiation stage decreases by adding proton-containing acids into system under study.