

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 2

УДК 541.64:547.47

**МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  $\beta$ -ПРОПИОЛАКТОНА  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ**

**Хомяков А. К., Шапелько Н. Н., Людвиг Е. Б.**

Методами кинетики, кондуктометрии и ПМР-спектроскопии исследован механизм полимеризации  $\beta$ -пропиолактона, инициированной *n*-толуолсульфокислотой в хлористом метилене. Кинетический анализ процесса показывает, что он протекает на ионных тройниках  $\sim\text{CO}^+$ ,  $\text{A}^-$ ,  $^+\text{OC}\sim$ , а основная масса растущих концов цепи существует в виде ионных пар, образованных ацильными и оксониевыми ионами. Взаимные переходы различных ионных пар осуществляются при изменении исходной концентрации мономера. Скорость процесса описывается уравнением

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = \frac{Kc^2}{[\text{M}]_0^m},$$

где  $1/2 \leq m \leq 5/2$ .

Изменение эквивалентной электропроводности полимеризующейся системы с концентрацией инициатора характеризуется аномальным ходом, характерным для системы с ионными тройниками. На основании изменения спектра ПМР с изменением концентрации мономера высказано предположение о наличии равновесия между ионной и эфирной формами концов растущих цепей.

Кинетика и механизм катионной полимеризации лактонов существенно зависят от природы растущего конца полимерной цепи. Ранее было показано, что полимеризация  $\beta$ -пропиолактона (ПЛ) в присутствии инициаторов, образующих противоионы  $\text{SbCl}_6^-$ , протекает на свободных ионах при полной диссоциации растущих концов цепи [1–3], а с инициаторами, имеющими анион  $\text{SbF}_6^-$ , — на ионных тройниках при ассоциации основной части растущих концов цепи в ионные пары различной природы [4]. В обоих случаях процесс осуществляли в присутствии симметричных комплексных анионов, обладающих высокой стабильностью в средах средней полярности. Различие в указанных процессах обусловлено, по-видимому, размером анионов: обладающий меньшим ионным радиусом  $\text{SbF}_6^-$  более склонен к ассоциации с катионом, чем более объемистый  $\text{SbCl}_6^-$ .

В связи с этим представляло интерес исследовать механизм процесса в присутствии анионов иного типа, а именно несимметричных и легкополяризуемых анионов сульфокислот. Эти кислоты и их производные вызывают большой интерес исследователей в связи с перспективностью их в качестве инициаторов катионной полимеризации [5–7].

В настоящей работе методами кинетики, кондуктометрии и ПМР-спектроскопии исследован механизм катионной полимеризации ПЛ под действием *n*-толуолсульфокислоты (ТСК)\* и подробно рассмотрена природа растущих концов цепи в этой системе. Ввиду плохой растворимости инициатора и полимера в мономере процесс проводили в растворе хлористого метилена.

\* Метиловый эфир ТСК не активен в инициировании полимеризации ПЛ.

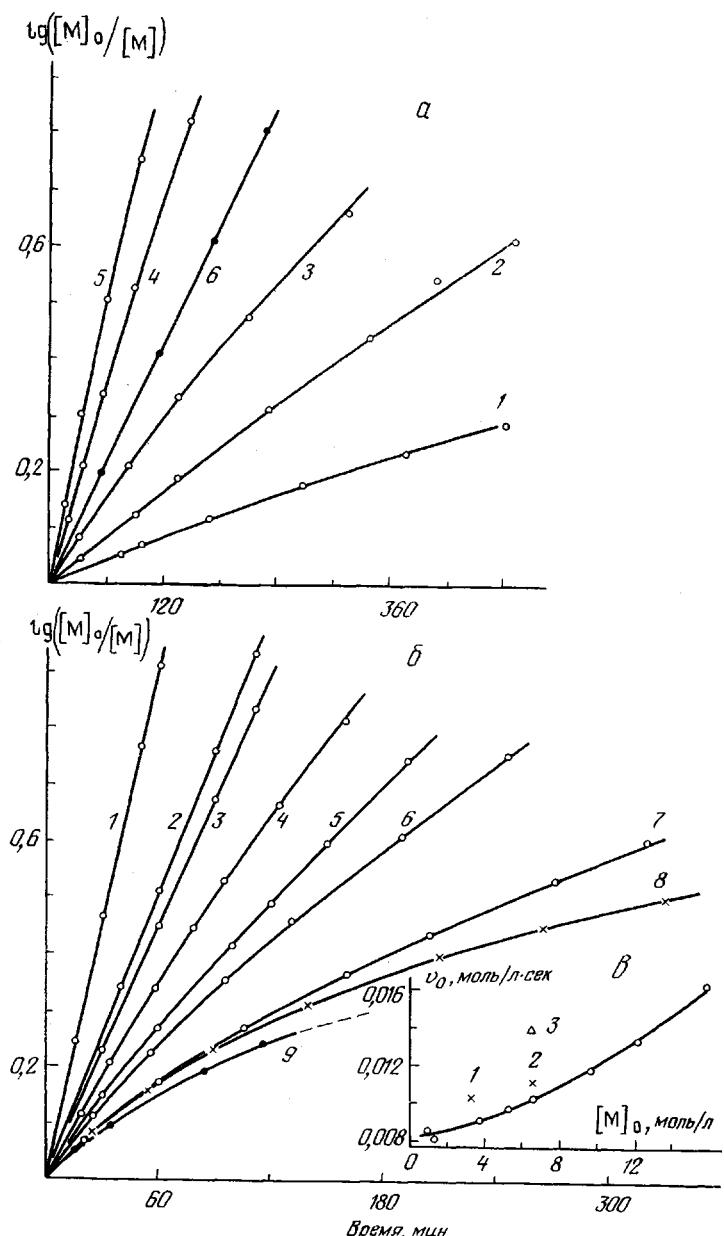


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ПЛ под действием ТСК в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $30^\circ$  (*a* и *б*) и зависимость начальной скорости полимеризации от исходной концентрации мономера (*в*):

*а:*  $[M]_0 = 3,82 \text{ моль}/\text{l}$ ;  $c = 0,04$  (1),  $0,061$  (2),  $0,09$  (3),  $0,13$  (4) и  $0,155$  (5); катализатор  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{HO} + \text{SbCl}_3$ ,  $c = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{l}$ ,  $20^\circ$  (6); *б:*  $c = 0,13 \text{ моль}/\text{l}$ ,  $[M]_0, \text{моль}/\text{l}$ :  $1,40$  (1),  $1,92$  (2),  $2,20$  (3),  $3,82$  (4),  $5,20$  (5),  $6,60$  (6),  $9,75$  (7),  $12,20$  (8) и  $15,9$  (в массе) (9); *в:*  $c = 0,13 \text{ моль}/\text{l}$ ; растворители: нитробензол (1, 2), нитрометан (3)

В качестве инициатора использовали безводную ТСК, откаченную в вакууме в расплавленном состоянии. Методики очистки ПЛ, хлористого метилена и проведения эксперимента приведены в работе [8]. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически. Мономер, растворитель, инициатор, а также добавки воды и тетрабутиламмониевой соли дозировали в вакууме.

$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}^-$ -синтезировали путем взаимодействия  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  с ТСК; продукт реакции перекристаллизовывали, откачивали в вакууме и идентифицировали методом ПМР. Интегральные соотношения сигналов протонов в спектре ПМР точно соответствуют указанной формуле; т. пл.  $\sim 79^\circ$ .

Спектры ПМР снимали на приборах «Bruker» ( $90 \text{ MHz}$ ), «JEOL PS-100» ( $100 \text{ MHz}$ ) и «Сантеса» ( $250 \text{ MHz}$ ). Химические сдвиги ( $\delta$ , м.д.) определяли по тетраметилсилану или растворителю (внутренние стандарты).

Определение электропроводности растворов проводили с помощью кондуктометра E7-4, используя измерительную ячейку с электродами из гладкой платины (постоянная ячейки  $0,019 \text{ cm}^{-1}$ ).

На рис. 1 в полулогарифмических координатах приведены кинетические кривые полимеризации ПЛ под действием ТСК в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при варьировании исходных концентраций инициатора  $c$  и мономера \*. Для сравнения на рисунке показана кривая полимеризации ПЛ с анионом  $\text{SbCl}_6^-$ . Видно, что скорости полимеризации с ТСК сильно понижены по сравнению со скоростями свободнокарбонового процесса.

Зависимость начальных скоростей от исходной концентрации мономера \*\* и уменьшение наклона кривой с конверсией (рис. 1) могли быть следствием чувствительности процесса к изменению диэлектрической проницаемости среды  $\epsilon$ , которое происходит при изменении концентрации мономера в системе (в ПЛ и раствора ППЛ в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $20^\circ$  равны  $44,9$  и  $\sim 9,5$  соответственно). В связи с этим определение кинетических зависимостей, которым подчиняется процесс, т. е. определение функции  $k_{\phi} = f(c, [M]_0)$  в уравнении

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_{\phi} t \quad (1)$$

было выполнено в изодиэлектрических условиях.  $k_{\phi} = \operatorname{tg} \alpha$ , где  $\alpha$  — угол наклона конверсионных кривых в полулогарифмических координатах (рис. 1). Порядок реакции по инициатору, найденный по начальным скоростям процесса в широком диапазоне изменения его концентраций (от  $0,02$  до  $0,4 \text{ моль/л}$ ), равен двум. Этот порядок сохраняется при различных исходных концентрациях мономера и различных температурах (рис. 2). Отклонение от этого порядка при изменении концентрации инициатора в области низких концентраций мономера является следствием конкуренции «гидроксомеханизма» [10] в результате относительно более высокого (по отношению к мономеру) содержания концевых гидроксильных групп в системе.

\* Аналогичной формы конверсионные кривые получены при проведении процесса в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  и  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ; скорость полимеризации в этих растворителях несколько выше (рис. 1, в).

\*\* Для катионной полимеризации ПЛ при отсутствии ассоциации ионов характерна независимость начальной скорости от концентрации мономера [9].

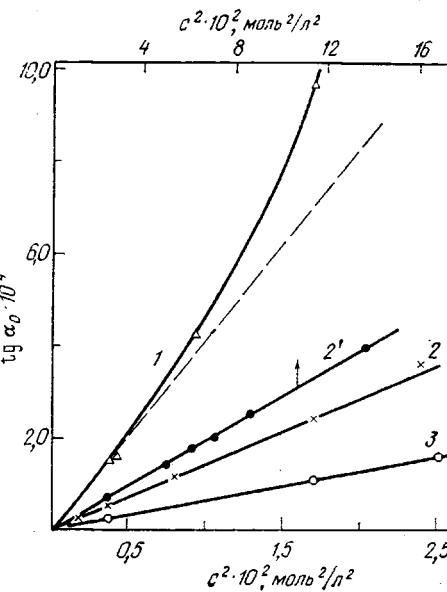


Рис. 2. Зависимость  $\operatorname{tg} \alpha_0$  от  $c^2$ ;  $[M]$ , моль/л: 1,3 (1); 3,82 (2, 2') и 12,2 (3);  $T$ ,  $^\circ\text{C}$ : 10 (2') и 30° (1-3)

Определение порядка реакции по мономеру было выполнено следующим образом. В опытах с различными исходными концентрациями мономера было определено изменение  $k_{\text{эфф}}$  в ходе процесса, т. е. с изменением  $\varepsilon$  по мере исчерпания мономера. Как видно из рис. 3, а, зависимость  $k_{\text{эфф}}$  от  $1/\varepsilon$  изменяется с изменением  $[M]_0$ , причем при высоких  $[M]_0$  она уменьшается в ходе процесса сильнее, чем при низких. Это свидетельствует о том, что механизм процесса зависит от исходной концентрации мономе-

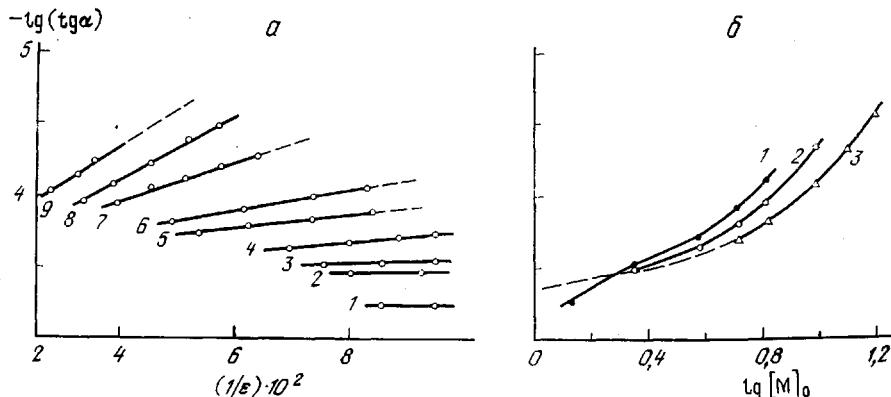


Рис. 3. Зависимость  $-\lg(\tan \alpha)$  от  $1/\varepsilon$  (а) и от  $\lg [M]_0$  (б) при полимеризации ПЛ под действием ТСК при  $30^\circ$ ; а — исходные концентрации мономера и инициатора те же, что и на рис. 1, б; б —  $\varepsilon=11$  (1), 14 (2), 20 (3)

ра. В согласии с этим выводом находится изменение порядка реакции по мономеру с изменением его исходной концентрации. Согласно данным рис. 3, б, изодиэлектрическая зависимость  $k_{\text{эфф}}$  от  $[M]_0$  изменяется от  $k_{\text{эфф}} \sim 1/[M]_0^{1/2}$  при малых до  $k_{\text{эфф}} \sim 1/[M]_0^{5/2}$  при больших концентрациях мономера.

Таким образом, процесс полимеризации в данной системе описывается уравнением

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{Kc^2}{[M]_0^m} t, \quad (2)$$

где  $1/2 \leq m \leq 5/2$ .

Эта зависимость была дополнительно подтверждена данными об изменении скорости полимеризации при разбавлении системы растворителем

Таблица 1

Изменение скорости полимеризации при разбавлении системы

Растворитель	Концентрация, моль/л				Отношение скоростей	
	до разбавления		после разбавления		теоретиче-ское	экспери-ментальное
	[M] <sub>0</sub>	c	[M] <sub>0</sub>	c		
Смесь ПЛ — $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	3,80	0,105	3,80	0,05	4,41	4,6
	5,18	0,126	2,87	0,07	3,28	3,3*

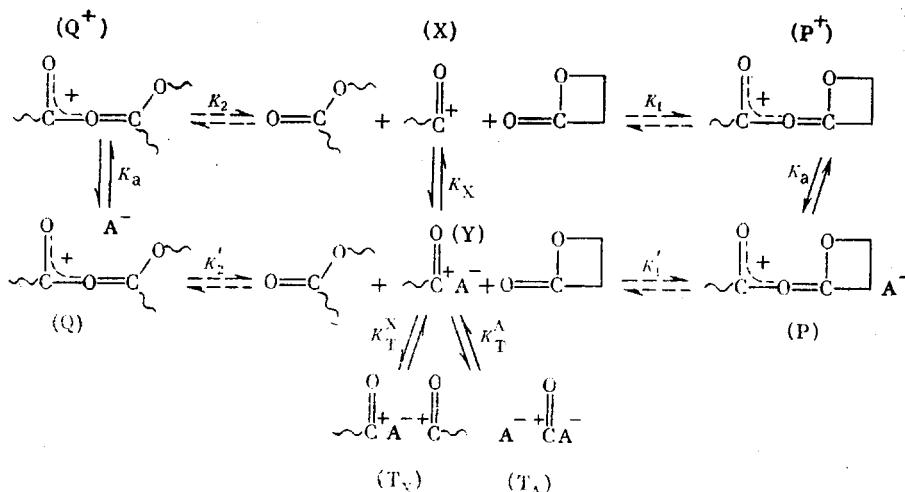
\* С учетом изменения  $\varepsilon$  системы.

или смесью мономер — растворитель (табл. 1). Найденные изменения скорости соответствуют рассчитанным по формуле  $V \approx c^2/[M]_0^m$ , где  $m \approx 1$ , для области  $[M]_0 = 3-5$  моль/л (рис. 3, б).

Можно с достаточным основанием считать, что найденные зависимости характеризуют стадию роста цепи и не связаны со вкладом в кинетику

процесса медленной стадии инициирования. В пользу этого свидетельствует тот факт, что проводимость системы резко и быстро возрастает в первые минуты после введения инициатора, после чего постепенно уменьшается с ростом вязкости и понижением  $\epsilon$  среды по мере накопления полимера. Вывод о быстром инициировании подтверждается отсутствием нарастания скорости полимеризации во времени и тем, что инициирование полимеризации ПЛ другими протонсодержащими инициаторами — диалкилоксониевыми солями [1, 11] — осуществляется практически мгновенно.

Более высокий по сравнению с единицей порядок реакции по инициатору указывает на то, что активными центрами полимеризации являются частицы более высокой степени агрегации, чем основная масса присутствующих в системе ионных концов цепи. Принимая во внимание низкие скорости полимеризации и невысокие значения проводимости системы, можно было предположить, что рост цепи осуществляется на ионных тройниках  $\sim\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}^+, \text{A}^-, +\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}^-(T_x)$  при существовании основной части растущих концов цепи в виде ионных пар. Общая схема возможных равновесий в системе может быть представлена следующим образом.



Ранее [4] было показано, что в том случае, когда полимеризация проходит на ионных тройниках  $T_x$ , а основная часть растущих концов цепи представляет собой ионные пары  $Y$ , процесс описывается уравнением\*

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p^r [T_x] t = k_p^r \frac{K_t^x c^{1/2} (1 + K_t^A c)^{1/2}}{(K_x K_i)^{1/2} [M]_0^{1/2}} t,$$

где  $k_p^r$  — константа скорости роста цепи на ионных тройниках. В случае, если основная часть растущих концов цепи существует в виде ионных пар  $P$  (или  $Q$ )

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p^r \frac{K_t^x K_x c^{1/2} (K_a K_i [M]_0 + K_t^A K_x c)^{1/2}}{K_a^2 K_i^{1/2} [M]_0^{5/2}} t$$

При  $K_t^A c \gg 1$  и  $K_t^A K_x c \gg K_a K_i [M]_0$  получаем выражения (3) и (4)

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p^r \frac{K_t^x (K_t^A)^{1/2} c^2}{(K_x K_i)^{1/2} [M]_0^{1/2}} t, \quad (3)$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p^r \frac{K_t^x K_x^2 K_t^A c^2}{K_a^2 K_i^{1/2} [M]_0^{5/2}} t, \quad (4)$$

\* Уравнение относится к полимеризации ПЛ, для которой  $K_i = K_2$ .

которые согласуются с найденными экспериментально зависимостями в двух крайних состояниях — при малых и при больших  $[M]_0$ . Кинетику процесса в области средних значений  $[M]_0$  можно рассматривать как наложение двух указанных механизмов.

Таким образом, кинетический анализ процесса полимеризации ПЛ, инициированной ТСК, показывает, что он характеризуется быстрым инициированием и ростом цепи на ионных тройниках при существовании

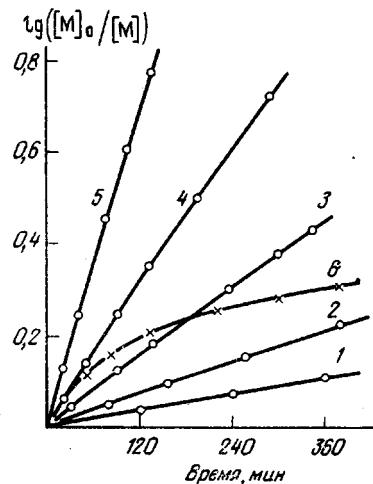


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ПЛ под действием ТСК в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при температурах 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) и 75° (6);  $[M]_0 = 3,82 \text{ моль/л}$ ,  $c = 0,065$  (1-5) и  $0,019 \text{ моль/л}$  (6)

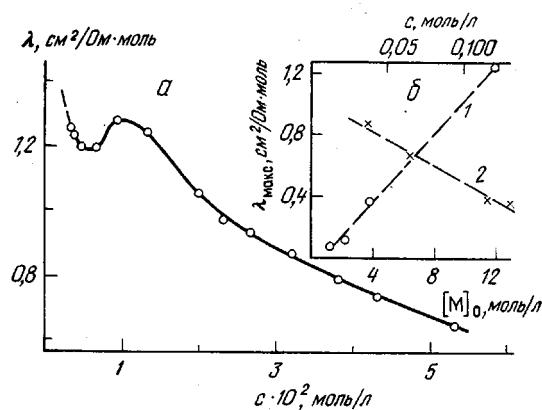


Рис. 5. а – Изменение мольной электропроводности  $\lambda$  системы ПЛ – ТСК –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при разбавлении смесью мономер – растворитель, 25°,  $[M]_0 = 3,82 \text{ моль/л}$ ; б – зависимость  $\lambda_{\max}$  от исходных концентраций мономера при  $c = 0,115 \text{ моль/л}$  (1); инициатора при  $[M]_0 = 3,82 \text{ моль/л}$  (2)

основной части растущих концов цепи в виде совокупности ионных пар  $Y$  и  $(P+Q)$ , соотношение между которыми изменяется при варьировании исходной концентрации мономера  $Y \rightarrow P+Q$  и его конверсии  $P \rightarrow Q$ .

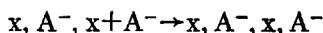
В согласии с этим выводом находится и факт изменения эффективной энергии активации процесса  $E_{\text{eff}}$  при изменении исходной концентрации мономера. Оценка  $E_{\text{eff}}$  по данным о температурной зависимости начальных скоростей процесса в интервале 10–50° (рис. 4) приводит к значениям  $58,5 \pm 2,0$  и  $51,0 \pm 2,0 \text{ кДж/моль}$  при  $[M]_0 = 3,82$  и  $12,20 \text{ моль/л}$  соответственно \*.

Наличие ионных тройников в системе хорошо иллюстрируется аномальным изменением мольной электропроводности системы с разведением (рис. 5). Результаты получены в начальной стадии процесса, когда вязкость системы близка к вязкости смеси мономер – растворитель. Данные, приведенные на рис. 5, б, в сочетании с кинетическими результатами показывают, что прямая корреляция между влиянием концентрации компонентов на электропроводность системы и скорость полимеризации отсутствует. Отсюда следует, что активные центры не являются основными токопроводящими частицами в системе, а изменение проводимости системы связано главным образом с процессами, происходящими с участием анионных тройников.

Подтверждением предложенного механизма роста цепи на катионных тройниках являются кинетические опыты в присутствии соли  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{CH}_3^-$ .

\* При более высоких температурах процесс протекает с гибелью активных центров и останавливается до полного исчерпания мономера (кривая 6, рис. 4).

$\cdot C_6H_4SO_2O^-$ , имеющей анион, одинаковый с анионом растущих концов цепи. Из рис. 6, б видно, что введение соли приводит к уменьшению скорости полимеризации, которое может быть обусловлено понижением концентрации катионных тройников в системе либо в результате уменьшения концентрации свободных ацилиевых ионов, либо за счет реакции



Образование более сложных агломератов, чем тройники, постулировано в ряде работ для объяснения правой ветви кривых зависимости  $\lambda$  от  $c$ , аналогичных кривой, приведенной на рис. 5 [12].

Данные о влиянии воды на процесс приведены на рис. 6, а. Следует отметить, что кинетика процесса в присутствии воды не зависит от того,

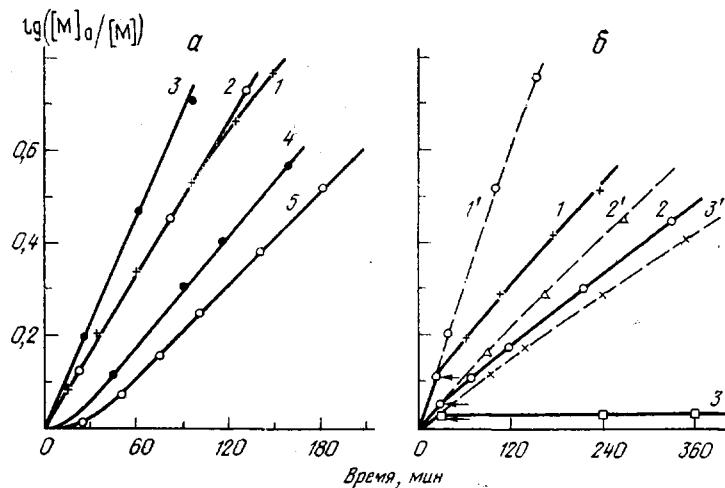


Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации ПЛ под действием ТСК в растворе  $CH_2Cl_2$  при  $30^\circ$  в присутствии добавок воды (а) и  $Bu_4N^+CH_3C_6H_4SO_2O^-$  (б); стрелкой отмечен момент введения добавки: 1'-3' — в отсутствие добавки

а —  $[M]_0=3,82$ ,  $c=0,13$  моль/л,  $[H_2O]=0$  (1), 0,09 (2), 0,25 (3), 0,52 (4) и 0,60 моль/л (5); б —  $[M]_0=3,82$ ;  $c=0,13$  моль/л и  $[Bu_4N^+A^-]=0,021$  моль/л (1');  $c=0,081$  моль/л и  $[Bu_4N^+A^-]=0,0047$  моль/л (2');  $c=0,061$  моль/л и  $[Bu_4N^+A^-]=0,034$  моль/л (3')

вводится ли она до или после инициирования. Найденное методом ПМР содержание концевых гидроксильных групп в полимерах ( $HO-\underline{CH}_2-\cdots$ :  $\delta=3,80$  м.д. [10]) полностью соответствует количеству введенной в систему воды.

Дополнительная информация о равновесиях между различными формами растущих концов цепи была получена с помощью метода ПМР. Группа  $CH_3-\underset{\text{芳香族}}{\text{---}}-SO_2O^-$  проявляется в спектре ПМР в виде трех групп сигналов, лежащих в областях  $\delta \approx 7,7$  ( $\alpha$ -CH), 7,3 ( $\mu$ -CH) и 2,3 м.д. ( $CH_3$ ) [13]. Анализ химических сдвигов сигналов протонов *n*-толуолсульфогруппы в различных соединениях (табл. 2) показывает, что расстояние  $\Delta\delta=\delta_{\alpha-\text{CH}}-\delta_{\mu-\text{CH}}$  изменяется в зависимости от степени ионности сульфогруппы (от 0,54 для аниона  $CH_3C_6H_4SO_2O^-$  до ~0,4 м.д. для соединений, в которых эта группа образует ковалентную связь). На рис. 7, б приведен ПМР-спектр этой группы в полимеризующейся системе ПЛ — ТСК —  $CH_2Cl_2$ , который характеризуется наличием двух групп сигналов. Меньшая группа сигналов, сдвинутая в область более слабых полей, уменьшается с понижением концентрации мономера (т. е. в среды) как по ходу полимеризации, так и при варьировании его исходных концентраций; при этом соответственно возрастает вторая группа сигналов. Учитывая, что

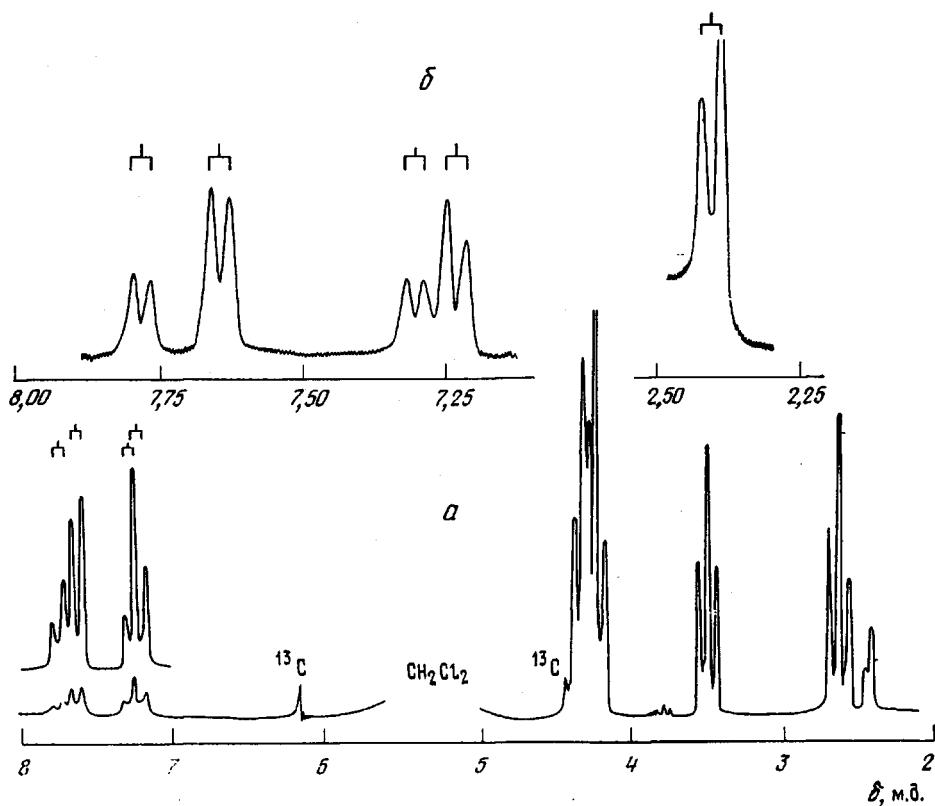


Рис. 7. ПМР-спектры системы ПП - ТСК -  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при рабочей частоте 100 (а) и 250 МГц (б) через 50 мин. после начала полимеризации, 28°;  $[M]_0=3,82$  моль/л,  $c=0,13$  моль/л.

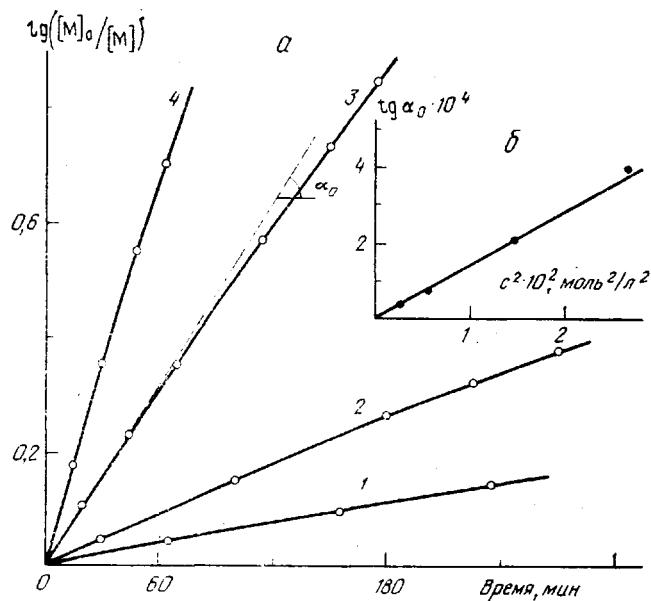


Рис. 8. а - Кинетические кривые полимеризации ПП под действием  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$  в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 30°;  $[M]_0=3,23$  моль/л;  $c=0,054$  (1), 0,077 (2), 0,118 (3) и 0,168 моль/л (4); б - зависимость  $\tg \alpha_0$  от  $c^2$ .

основная часть растущих концов цепи существует в виде ионных пар, можно полагать, что наблюдаемые сдвиги связаны с наличием еще одного равновесия в системе, а именно равновесия между ионными парами и эфирной ковалентной формой. В пользу этого предположения свидетельствует изменение разности ( $\delta_{o-\text{CH}} - \delta_{m-\text{CH}}$ ) от 0,48 до 0,41 м.д. при переходе от меньшей к большей группе сигналов и взаимное расположение этих сигналов (сигналы ионной формы толуолсульфогруппы сдвинуты в область более слабых полей).

Таблица 2

**Химические сдвиги сигналов протонов толуолсульфогруппы в различных системах**

Система	Толуолсульфогруппа			$\Delta\delta = (\delta_{o-\text{CH}} - \delta_{m-\text{CH}})$
	$\delta_{\text{CH}_3}$	$\delta_{m-\text{CH}}$	$\delta_{o-\text{CH}}$	
Метиловый эфир ТСК	2,35	7,33	7,72	0,39
TCK – $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,40	7,31	7,72	0,41
TCK – $\text{Et}_2\text{O}$	2,38	7,24	7,68	0,44
TCK – ПЛ (3,84 моль/л) – $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,39	7,23	7,64	0,41
	2,42 *	7,30 *	7,78 *	0,48
( $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}^-$ ) – $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,29	7,04	7,58	0,54
Анион $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}^-$	2,32 **	7,20 **	7,74 **	0,54

\* Исчезает в конце процесса. \*\* Данные работы [14].

Предварительные результаты полимеризации ПЛ под действием метансульфокислоты (рис. 8) свидетельствуют о том, что в этой системе, по-видимому, имеет место аналогичный механизм процесса.

Обнаруженная в настоящей работе высокая склонность анионов ТСК к ассоциации с катионом, проявляющаяся в образовании ионных тройников уже в средах средней полярности, может быть причиной высоких порядков реакции по инициатору, которые наблюдаются при полимеризации стирола, инициированной  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$  [7].

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

Поступила в редакцию  
17 II 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 201, 877, 1971.
2. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, А. Т. Гореликов, Н. Н. Шапелько, Высокомолек. соед., A19, 867, 1977.
3. Б. Г. Беленькая, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., A20, 565, 1978.
4. Е. Б. Людвиг, Б. Г. Беленькая, Докл. АН СССР, 235, 1099, 1977.
5. S. Kobayashi, H. Danda, T. Saegusa, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 3244, 1973.
6. T. Masuda, M. Savamoto, T. Higashimura, Makromolek. Chem., 177, 2981, 1976.
7. M. Chmelir, N. Cardona, C. V. Schulz, Makromolek. Chem., 178, 169, 1977.
8. А. К. Хомяков, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973.
9. A. K. Khotyakov, G. S. Sanina, E. B. Lyudvig, J. Polymer Sci., C 42, 289, 1973.
10. А. К. Хомяков, А. Т. Гореликов, Н. Н. Шапелько, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., A18, 1699, 1976.
11. Б. Г. Беленькая, Е. Б. Людвиг, А. Т. Гореликов, Н. Н. Шапелько, Докл. АН СССР, 224, 588, 1975.
12. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, «Химия», 1976, стр. 104.
13. T. Saegusa, Makromolek. Chem., 175, 1199, 1974.
14. T. Saegusa, H. Ikeda, H. Fujii, Polymer J., 3, 176, 1972.

THE MECHANISM OF  $\beta$ -PROPIOLACTONE POLYMERIZATION  
UNDER THE ACTION OF *p*-TOLUENESULFOACID

*Khomjakov A. K., Shapet'ko N. N., Lyudvig E. B.*

S u m m a r y

The mechanism of  $\beta$ -propiolactone polymerization initiated by *p*-toluenesulfoacid in methylene chloride is studied using the methods of kinetics, conductometry and PMR-spectroscopy. The kinetic analysis of the process shows that it takes place on ionic T-branches  $\sim \overset{\text{O}}{\underset{\sim}{\text{C}}}^+, \overset{\text{O}}{\underset{\sim}{\text{A}}}^-, \overset{\text{O}}{\underset{\sim}{\text{C}}}^-$  and the bulk of the growing chain ends exists in the form of ionic pairs formed with acylic and oxonium ions. Reciprocal transitions of different ionic pairs occur when varying the initial monomer concentration. The process rate is described by the equation

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = \frac{k t c^2}{M_0^m},$$

where  $1/2 \leq m \leq 5/2$ . Variation in the equivalent electrical conductivity of the polymerizable system along with the initiator concentration is characterized with anomalous variation that is characteristic for the systems with ionic T-branches. Using the variation of PMR spectrum with the monomer concentration, it is proposed that there is balance between ionic and etheric forms of the growing chain ends.

---