

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1980

УДК 541.64:547.47

ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ЛАКТОНАМИ

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

Исследованы кинетика и механизм катионной сополимеризации β -пропиолактона (ПЛ) с ТГФ, инициированной $\text{MeCO}^+\text{SbCl}_6^-$, $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$, $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ и $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ в массе и растворе при 25°. В области $[\text{TGF}] > [\text{TGF}]_p$ ([TGF]_p – равновесная концентрация ТГФ) из-за резкого различия в основностях мономеров образуется практически гомополимер ТГФ. При $[\text{TGF}] < [\text{TGF}]_p$ сополимер обогащен менее основным ПЛ. Это вытекает из особенностей механизма, связанного с затрудненностью одного из перекрестных актов роста цепи и возможностью наращивания звеньев ПЛ в обход этого акта по механизму полимеризации лактонов в присутствии основной добавки. По данным кинетики оценены [TGF]_p как функция [ПЛ]₀ и выявлено влияние диэлектрической постоянной среды на отдельные стадии процесса. Исследование методом ЯМР микроструктуры сополимера, полученного при $[\text{TGF}] < < [\text{TGF}]_p$, показывает, что ТГФ входит в сополимер в виде блоков, состоящих из двух звеньев, что указывает на влияние предпоследнего звена на термодинамику его полимеризации. Сополимеризация ϵ -капролактона (КЛ) с ТГФ осуществляется при близкой активности обоих мономеров. В области $[\text{TGF}] < [\text{TGF}]_p$ ввиду высокой основности КЛ отсутствуют аномалии, наблюдающиеся в системе ПЛ – ТГФ. Вхождение КЛ в сополимер осуществляется, главным образом, за счет перекрестных актов роста цепи.

Катионная сополимеризация гетероциклических кислородсодержащих мономеров изучена в гораздо меньшей степени по сравнению с их гомополимеризацией. Это в немалой степени объясняется сложностью процесса сополимеризации. При интерпретации экспериментальных результатов по сополимеризации необходимо учитывать обратимый характер реакции роста цепи некоторых мономеров, возможность протекания реакций передачи цепи с разрывом, природу активных центров, изменение диэлектрической проницаемости системы в ходе процесса и др. В литературе опубликованы результаты сополимеризации ТГФ с 1,3-диоксоланом (ДОЛ) [1–3], эпихлоргидрином и 3,3'-бисхлорметилоксетаном [4], триоксаном [5], ϵ -капролактоном (КЛ) [6, 7] и β -пропиолактоном (ПЛ) [8]. Как правило, в этих системах рассматривался вопрос об относительной реакционности мономеров с использованием для оценки констант сополимеризации уравнения Майо-Льюиса. Опубликованные данные в ряде случаев носят противоречивый характер. Это может быть обусловлено различием в условиях сополимеризации, что оказывает влияние на равновесную концентрацию ТГФ, являющуюся функцией его исходной концентрации, природы растворителя, температуры и др. [9]. Аналогичная зависимость равновесной концентрации мономера от условий полимеризации обнаружена для ДОЛ [10].

Детальное исследование сополимеризации ТГФ с ПЛ и КЛ, проведенное в настоящей работе, показало, что изменение условий процесса оказывает очень большое влияние и на сам механизм роста цепи при сополиме-

ризации, который в ряде случаев приобретает своеобразные черты и не может быть описан в рамках теории Майо-Льюиса.

ПЛ, КЛ и ТГФ очищали по методикам, опубликованным в работах [11–13] соответственно. Растворители очищали по обычной методике. Синтез $\text{MeCO}^+\text{SbCl}_6^-$ и $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ описан в работе [14]. Оксониевые соли $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ и $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ получали и очищали согласно [15, 16]. Кинетику расхода мономеров и образования сополимера исследовали методом ЯМР ^1H -спектроскопии при 25°. Спектры ЯМР на

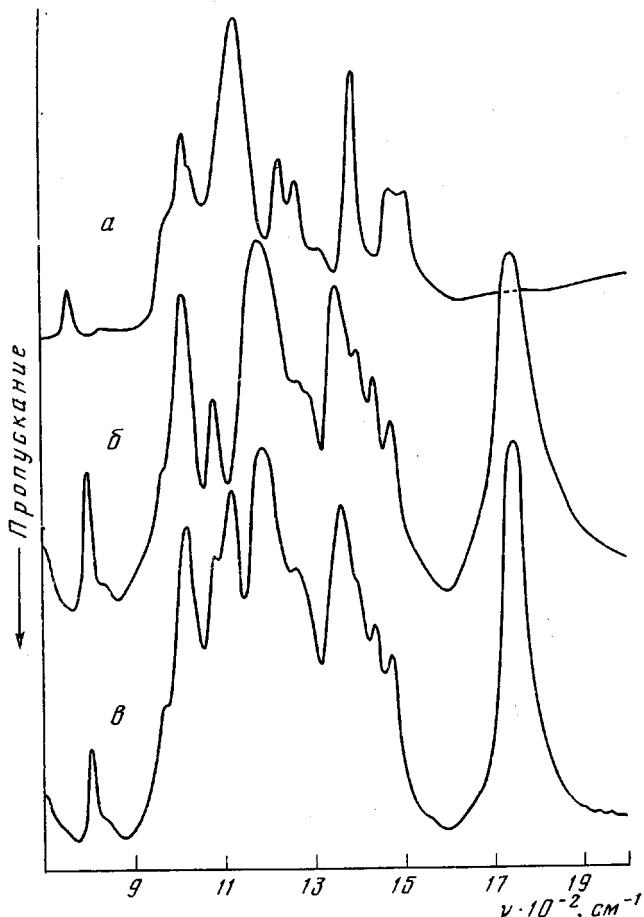


Рис. 1. ИК-спектры гомополимеров ТГФ (а), ПЛ (б) и их сополимера (в)

ядрах ^1H и ^{13}C получали на спектрометрах «JEOL-PS-400» (100 $M\text{Hz}$), «Bruker HX-90» (90 $M\text{Hz}$) и «Bruker WH-270» (270 $M\text{Hz}$). Химические сдвиги ($\delta, \text{м.д.}$) определяли по тетраметилсилану или растворителю, как внутренним стандартам. ИК-спектры снимали в таблетках из КBr на приборе UR-20. Сополимеризацию проводили в массе, хлористом метилене, хлороформе и нитрометане. Дозировку мономеров, растворителя и инициатора проводили в условиях вакуума. Продукт сополимеризации ТГФ и ПЛ откачивали в вакууме от непропреагировавшего ТГФ и растворителя, экстрагировали бензолом и высаживали диэтиловым эфиром. Продукт сополимеризации ТГФ с КЛ после откачивания в вакууме экстрагировали диэтиловым эфиром. Выделенные сополимеры откачивали в вакууме до постоянного веса; состав и структуру сополимеров определяли методом ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C .

Сополимеризацию ТГФ с ПЛ и КЛ проводили под действием $\text{MeCO}^+\text{SbCl}_6^-$, $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$, $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ и $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ в массе и в растворе при 25°.

Сополимеризация ТГФ с ПЛ. Для освобождения от гомополимеров продукт сополимеризации экстрагировали бензолом (ППЛ не должен растворяться), а затем высаживали диэтиловым эфиром (ПТГФ должен остаться в растворе). В большинстве случаев продукты реакции были пол-

Значения химических сдвигов ЯМР-спектров мономеров, полимеров и некоторых соединений в хлористом метилене

Вещество	ПЛ		ППЛ		КЛ		ПКЛ		ТГФ		ПТГФ			
Группа Обозначения на спектре	OCH ₂ <i>a</i>	CH ₂ CO <i>b</i>	OCH ₂ <i>e</i>	CH ₂ CO <i>g</i>	OCH ₂ <i>d</i>	CH ₂ CO <i>e</i>	(CH ₂) ₃ <i>ж</i>	OCH ₂ <i>з</i>	CH ₂ CO <i>u</i>	(CH ₂) ₃ <i>к</i>	OCH ₂ <i>я</i>	(CH ₂) ₂ <i>и</i>	OCH ₂ <i>н</i>	(CH ₂) ₂ <i>о</i>
¹ H δ , м.д	4,28 (т) *	3,50 (т)	4,30 (т)	2,60 (т)	4,25 (м) 68,0	2,61 (м) 33,9	~1,7 (м) 28,6	4,08 (т) 64,2	2,30 (т) 34,2	~1,5 (м) 28,6	3,63 (м) 67,9	1,81 (м) 25,8	3,37 (м) 71,1	1,61 (м) 26,9
¹³ C δ , м.д	58,6	38,6	60,4	33,9										

Вещество	n-Амилацетат			Дибутиловый эфир		Сополимер ПЛ — ТГФ				Сополимер КЛ — ТГФ	
	CH ₃ CO	OCH ₂	OCH ₂ CH ₂	OCH ₂	OCH ₂ CH ₂	блок ППЛ		блок ПТГФ		блок ПКЛ	блок ПТГФ
Группа						OCH ₂ <i>в'</i>	CH ₂ CO <i>г'</i>	COOCH ₂ <i>н'</i>	COOCH ₂ CH ₂ <i>о'</i>	OCH ₂	COOCH ₂
Обозначения на спектре											
¹ H δ , м.д	2,03 (с)	4,05 (т)	—	3,37 (т)	~1,5 (м)	3,63 (т) 66,5	2,50 (т) 35,4	4,07 (м) 64,6	1,67 (м) 25,9	(3,37) (71,1)	(4,05–4,08) (64,2–64,3)
¹³ C δ , м.д	20,5	64,3	28,6	71,1	29,9						

* В скобках указана мультиплетность сигнала: с — синглет, т — триплет, м — мультиплет.

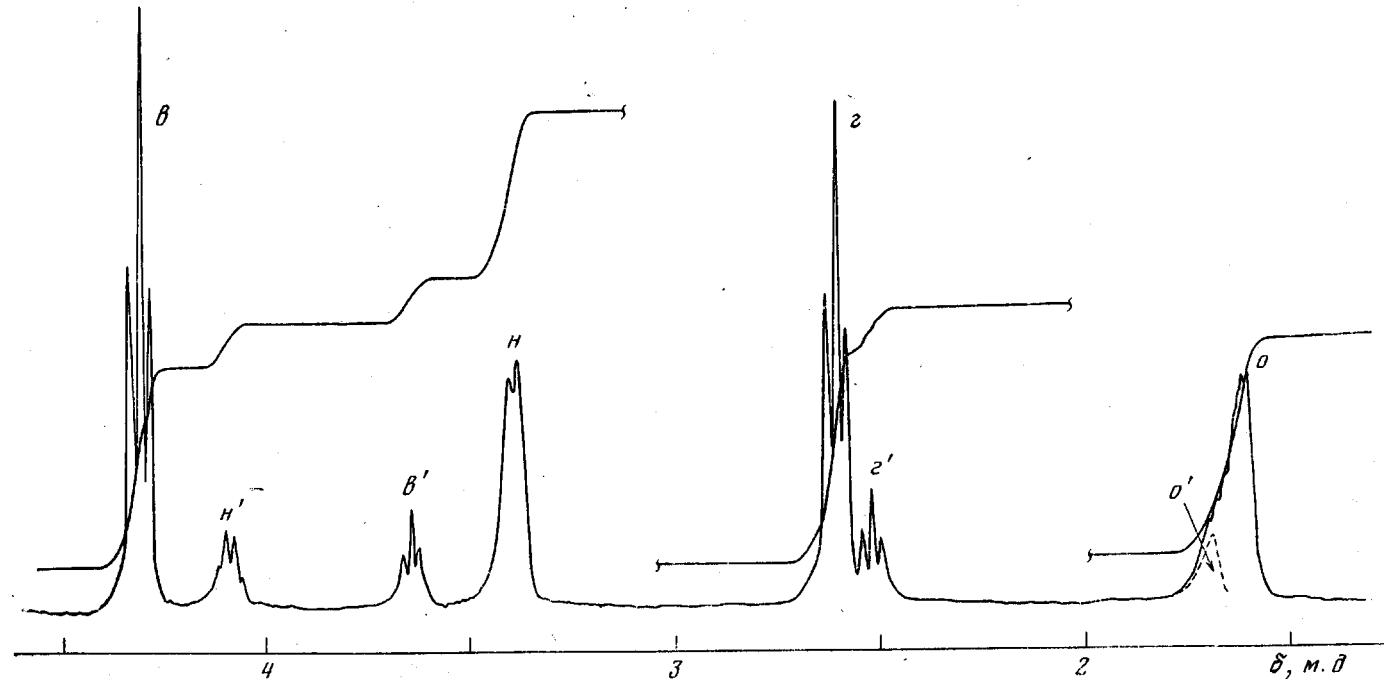


Рис. 2. ЯМР ^1H -спектр (270 $M\text{c}\mu$) сополимера ТГФ с ПЛ в CH_2Cl_2 при 25°. Пояснения в тексте

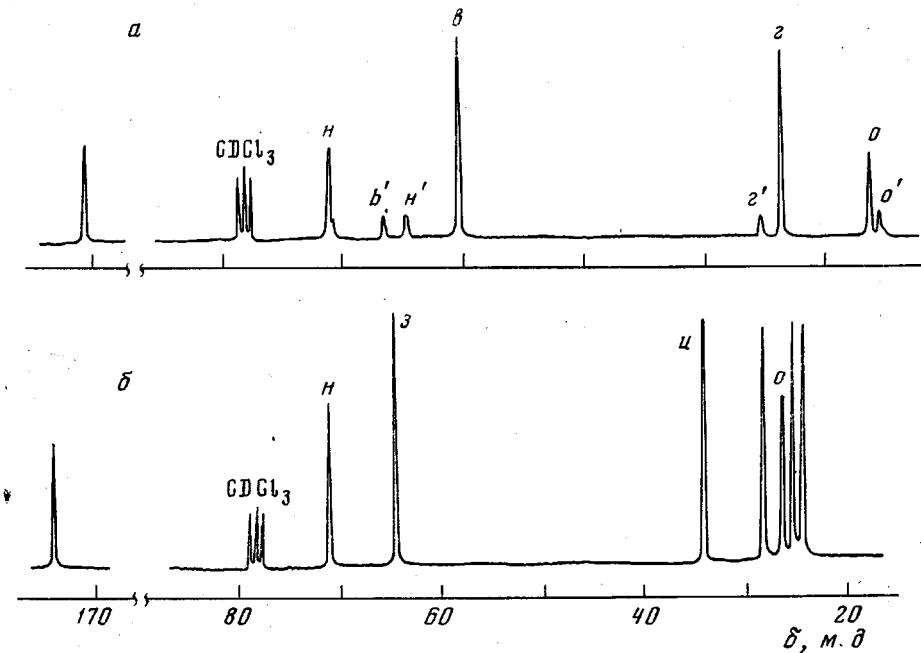
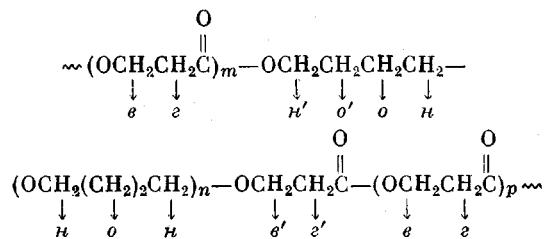


Рис. 3. ЯМР ^{13}C -спектры (22,63 МГц) сополимеров ТГФ с ПЛ (а) и КЛ (б) в CDCl_3 при 25° .

ностью растворимы в бензоле и высаживались эфиром, что свидетельствует об образовании истинного сополимера. ИК-спектры сополимера и гомополимеров приведены на рис. 1.

Основным методом исследования кинетики сополимеризации и структуры сополимера был метод ЯМР-спектроскопии.

Для интерпретации спектров полимеризующихся систем использовали приведенные в таблице значения химических сдвигов сигналов мономеров, полимеров и некоторых соединений, моделирующих перекрестные акты роста цепи. Как видно из рис. 2, в ЯМР ^1H -спектре образующегося сополимера присутствуют сигналы, имеющие химические сдвиги гомополимеров ПЛ (4,30 и 2,60 м.д) и ТГФ (3,37 и 1,61 м.д), а также четыре новых сигнала одинаковой интенсивности (4,07, 3,63, 2,50 и 1,67 м.д). Химические сдвиги новых сигналов с учетом данных таблицы следует отнести к протонам, соответствующим перекрестным актам роста цепи (η' , σ' , δ' , ε')



Сигналы, относящиеся к перекрестным актам в ЯМР ^{13}C -спектрах сополимера (рис. 3, а и таблица). Наличие перекрестных актов подтверждает образование истинного сополимера.

Кинетику расхода сополимеров исследовали путем интегрирования сигналов ЯМР-Н-спектров, используя следующие соотношения интенсивностей сигналов: для ПЛ — $\varepsilon/(a+\varepsilon)$; для КЛ — $u/(u+e)$; для ТГФ — $o/(o+m)$ и $n/(n+l)$ в случае сополимеризации с ПЛ и КЛ соответственно. На рис. 4 приведены кинетические кривые расхода ТГФ и ПЛ в ходе со-

полимеризации при различных исходных концентрациях сомономеров. Как видно из рис. 4, а, при исходных концентрациях ТГФ выше равновесной ($[ТГФ]_0$) процесс можно условно разделить на две стадии. На первой стадии происходит быстрая полимеризация ТГФ; ПЛ в этот период практически не расходуется. На второй стадии, начинающейся после уменьшения концентрации ТГФ до равновесной величины, скорость расхода ТГФ существенно уменьшается (излом на конверсионной кривой) и одновременно начинает полимеризоваться ПЛ. Увеличение исходной концен-

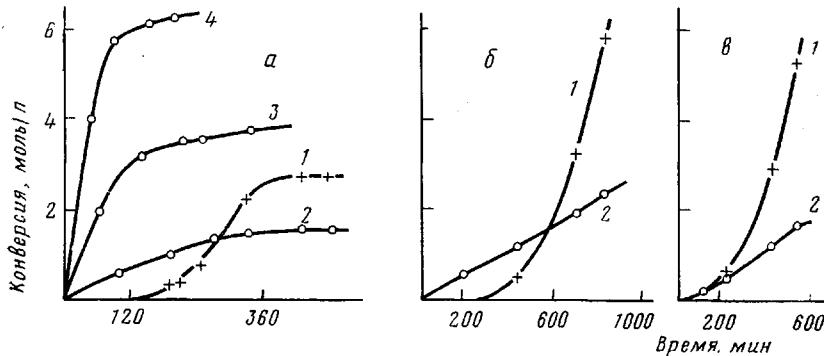


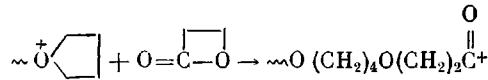
Рис. 4. Кинетические кривые сополимеризации ТГФ с ПЛ под действием $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ в CH_2Cl_2 при 25° :

а — $[\text{ПЛ}]_0=2,80$ (1), $[\text{TГФ}]_0=4,76$ (2), 7,80 (3) и 10,10 моль/л (4); концентрация катализатора $c=3,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л; б, в — $[\text{ПЛ}]_0=12,10$; $[\text{TГФ}]_0=2,90$ (б) и 1,90 моль/л (в); $c=3 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 1 — ПЛ, 2 — ТГФ

трации ТГФ (при той же концентрации ПЛ) проявляется лишь в увеличении скорости его полимеризации на первой стадии.

При исходных концентрациях ТГФ ниже равновесной (вторая стадия процесса при $[\text{TГФ}]_0 > [\text{TГФ}]_p$ и весь процесс при $[\text{TГФ}]_0 < [\text{TГФ}]_p$) оба мономера расходуются одновременно, причем скорость расхода ПЛ выше скорости расхода ТГФ (рис. 4, в и 5).

Рассмотрим обе стадии сополимеризации более подробно. Преимущественная полимеризация ТГФ при концентрациях выше равновесной, практически приводящая к образованию его гомополимера, обусловлена значительной разницей в основностях обоих мономеров ($pK_b = 5,00$ и 10,06 для ТГФ и ПЛ соответственно [8]) и связанной с ней затрудненностью протекания одного из перекрестных актов роста цепи



Соотношение основностей ТГФ и карбонильной группы ПЛ, оцененное по константам равновесия обратимой реакции их с ацильным ионом [17], составляет $K_{\text{TГФ}/\text{ПЛ}} \approx 17$. Благодаря наличию сопряжения в сложноэфирной группе лактона это отношение для эфирного кислорода ПЛ будет еще больше. Указанный перекрестный акт роста цепи был ранее подробно исследован нами на модельной реакции триэтилоксониевых солей с ПЛ [18]. Было показано, что она протекает с небольшой скоростью, существенно зависящей от диэлектрической постоянной среды и степени ионной диссоциации оксониевой соли.

Таким образом, на первой стадии сополимеризации осуществляется гомополимеризация ТГФ, изредка нарушающаяся вхождением одиничных звеньев ПЛ. Расход ПЛ до исчерпания в системе «активного» ТГФ

$([TGF]_0 - [TGF]_p)$ практически не наблюдается (рис. 4, а) *. Эта особенность процесса дает возможность оценить $[TGF]_p$, соответствующие различным составам мономерной смеси, как концентрации ТГФ в системе к моменту начала полимеризации ПЛ. Известно, что равновесная концентрация мономера определяется молекулярными взаимодействиями ком-

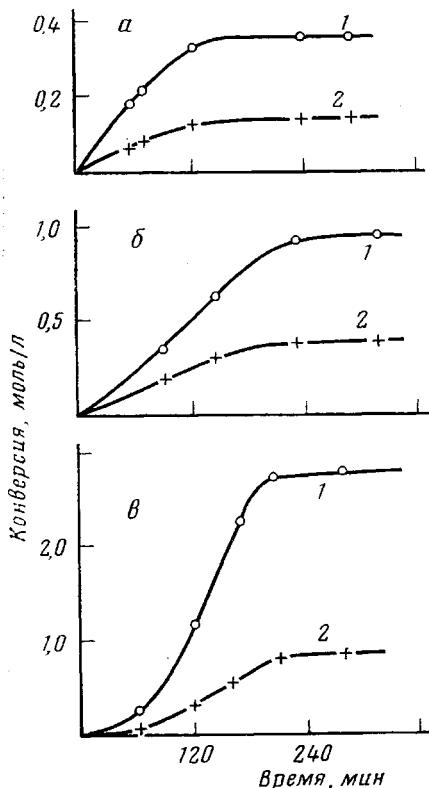


Рис. 5

Рис. 5. Кинетические кривые сополимеризации ТГФ с ПЛ под действием $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ в CH_2Cl_2 при 25° при эквимольном соотношении мономеров; $[\text{ПЛ}]_0 = [\text{TГФ}]_0 = 0,35$ (а), $0,95$ (б) и $2,70$ моль/л (в); $c = 3,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 1 – ПЛ, 2 – ТГФ

Рис. 6. Зависимость $[TGF]_p$ от $[TGF]_0$ при $[\text{ПЛ}]_0 = 2,80$ моль/л (а) и от $[\text{ПЛ}]_0$ (б) при сополимеризации в CH_2Cl_2 при 25° (а, б1) и 40° (б2); А – $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$, В – $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$, В – $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$

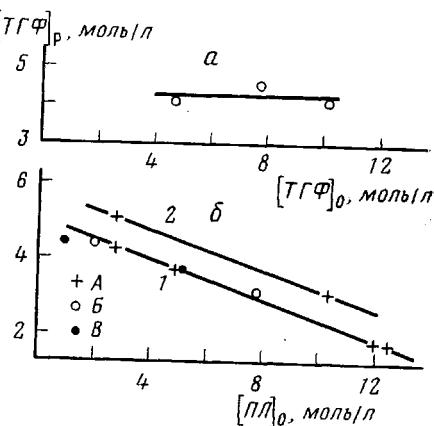


Рис. 6

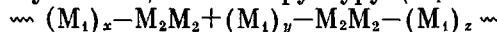
понентов системы. Это приводит к зависимости ее от состава системы, в частности от концентрации мономера. Такие зависимости наблюдали ранее при гомополимеризации ТГФ [9] и ДОЛ [10] в различных растворителях. Можно было полагать, что в рассматриваемой системе ТГФ – ПЛ – CH_2Cl_2 $[TGF]_p$ также должна быть функцией ее состава. На рис. 6 приведены зависимости $[TGF]_p$, найденной указанным выше способом, от концентраций обоих сомономеров. Как видно, $[TGF]_p$ практически не зависит от концентрации ТГФ, но сильно изменяется при вариации более полярного мономера – ПЛ.

Вторая стадия сополимеризации, а также сополимеризация при $[TGF]_0 < [TGF]_p$ характеризуются иными кинетическими закономерностями, позволяющими выявить специфику второго перекрестного акта роста цепи. На основании существующих представлений можно было ожидать, что при концентрации ниже равновесной более основный ТГФ будет расходоваться в соотношении ТГФ : ПЛ = 1 : 1 с образованием чередующегося сополимера. Полученные кинетические результаты, однако, показы-

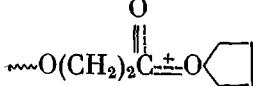
*Аналогичный результат был получен нами при исследовании сополимеризации ПЛ с оксациклогубтаном ($pK_b = 3,13$ [8]). Методом ЯМР ^1H -спектроскопии найдено, что в начале процесса происходит очень быстрая и полная гомополимеризация оксациклогубтана, после чего начинается полимеризация ПЛ; в результате образуется блок-сополимер типа АБ.

вают, что продукт реакции, образующийся на этой стадии, сильно обогащен менее основным ПЛ.

Дополнительные данные о структуре сополимера были получены методом ЯМР ^1H -спектроскопии. Обнаружено, что при $[\text{TGF}] < [\text{TGF}]_p$ независимо от соотношения мономеров в исходной смеси, природы растворителя и инициатора отношение интенсивностей сигналов $n : n'$ (рис. 2) не изменяется и составляет во всех случаях 3 : 1, тогда как отношение интенсивностей сигналов $v : v'$ увеличивается с повышением исходной концентрации ПЛ. Интенсивности сигналов n' , v' , g' и o' (считали как разность интегралов сигналов o и n) от обоих перекрестных актов роста в спектрах всех сополимеров одинаковы. Эти результаты показывают, что все сополимеры, полученные при $[\text{TGF}] < [\text{TGF}]_p$, содержат блоки, состоящие только из двух звеньев ТГФ. Величина блока ПЛ при этом определяется содержанием ПЛ в исходной смеси. Таким образом, сополимеры, полученные в этих условиях, имеют структуру $(M_1 - \text{ПЛ}; M_2 - \text{TGF})$



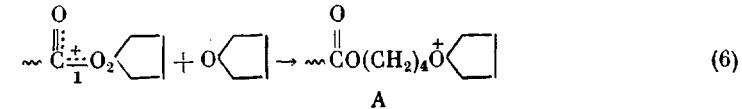
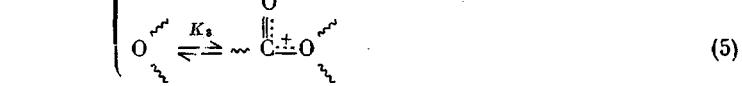
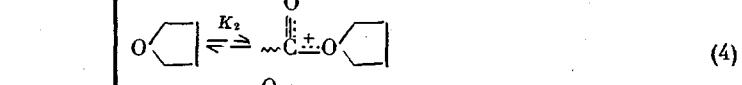
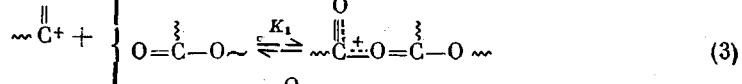
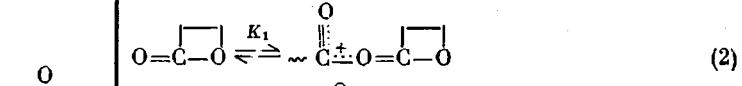
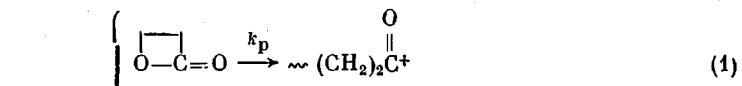
Образование блока ТГФ, состоящего из двух звеньев, является, по-видимому, следствием влияния предпоследнего звена, благодаря которому термодинамические характеристики присоединения ТГФ к иону



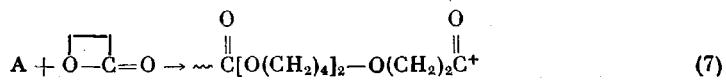
отличаются от этих характеристик в случае

присоединения к иону $\sim O(\text{CH}_2)_4 \overset{+}{O} \square$. Вследствие того, что блоки ТГФ состоят из двух звеньев, число перекрестных актов роста цепи оказывается еще меньше, чем можно ожидать на основании кинетических данных о расходе сомономеров.

Рассмотрим причины аномально низкой скорости вхождения ТГФ в сополимер при $[\text{TGF}] < [\text{TGF}]_p$. Схема процесса в этой области включает следующие реакции:



A



Естественно считать, что лимитирующей стадией образования блока ТГФ является реакция (6). Ацилоксониевый ион, участвующий в этой реакции, из-за различия в природе заместителей имеет несимметричное

строение. Нарушение гибридизации в таком ионе приводит к упрочнению связи 2 и ослаблению связи 1 по сравнению с ионом $\sim(\text{CH}_2)_4-\text{O}\square$. Результатом этого является уменьшение реакционности такого иона в направлении раскрытия связи 2, т. е. уменьшение скорости расхода ТГФ.

По отношению к лактону ТГФ и его блоки в сополимере играют роль основной добавки и можно полагать, что вхождение ПЛ в сополимер подчиняется закономерностям, характерным для полимеризации лактонов в присутствии таких добавок [17], т. е. описывается уравнением

$$-\frac{d[\text{ПЛ}]}{dt} = \frac{k_p c[\text{ПЛ}]}{K_1[\text{ПЛ}]_0 + K_2[\text{ТГФ}] + K_3[\text{блокТГФ}]} \quad (\text{I})$$

Ориентировочная оценка скоростей расхода ПЛ по уравнению (I) с учетом данных об основностях ТГФ и диэтилового эфира (модель блока ТГФ) ($\Delta v_{\text{ТГФ}}=90$, $\Delta v_{\text{Et}_2\text{O}}=78$, где Δv — величина сдвига частот О—D дегидрированного метанола в ИК-спектре в присутствии соответствующего эфира [19]) приводит к величинам, наблюдаемым на опыте.

Таким образом, рост блоков ПЛ осуществляется по «лактоновому» механизму в присутствии основной добавки [17], а образование блока ТГФ, состоящего только из двух звеньев, лимитируется низкой скоростью взаимодействия ТГФ с ацилосониевым ионом.

Следует отметить еще одну существенную особенность процесса — чувствительность его к диэлектрической проницаемости среды ϵ , которая сильно изменяется при изменении концентрации ПЛ ($\epsilon_{\text{ПЛ}}^{20}=44,0$, $\epsilon_{\text{ТГФ}}^{20}=7,6$, $\epsilon_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}^{20}=9,1$). Это проявляется в увеличении скорости реакции (7) с уменьшением ϵ как в ходе процесса (рис. 4, a, кривая 1), так и с изменением исходной концентрации ПЛ (рис. 4, в и 5, в).

При малых исходных концентрациях ПЛ (<2 моль/л) скорости расхода обоих сомономеров понижены, а скорость расхода ТГФ по отношению к расходу ПЛ повышена (рис. 4, в и 5). Эта особенность процесса связана, очевидно, с появлением в области малых концентраций ПЛ ионной ассоциации (отмечавшейся ранее при гомополимеризации ПЛ [20]) и возможным переходом на механизм роста цепи на ионных тройниках. Благодаря этой ассоциации уменьшается скорость расхода ПЛ в обход перекрестного роста, что и приводит к наблюдаемым отклонениям.

Поскольку вхождение ТГФ в сополимер при $[\text{ТГФ}] < [\text{ТГФ}]_p$ возможно только в присутствии ПЛ, а скорость расхода последнего значительно выше, ТГФ не расходуется полностью в процессе; его предельная конверсия определяется соотношением мономеров и температурой, но мало зависит от природы растворителя (рис. 7).

По данным ЯМР ^1H -спектроскопии по окончании процесса в системе присутствуют «живые» полимерные оксониевые ионы $\sim\text{O}(\text{CH}_2)_4-\text{O}\square$ и непрореагировавший ТГФ.

Обнаруженные аномалии процесса сополимеризации при $[\text{ТГФ}] < [\text{ТГФ}]_p$ связаны с различием в строении мономеров, приводящем к затрудненности обоих перекрестных актов роста цепи, и возможностью наращивания звеньев ПЛ по механизму полимеризации лактонов в присутствии основной добавки. Это обстоятельство приводит к обращению относительной реакционной способности мономеров при переходе из области $c[\text{ТГФ}] > [\text{ТГФ}]_p$ в область с $c[\text{ТГФ}] < [\text{ТГФ}]_p$.

Рассмотренный механизм сополимеризации имеет, по-видимому, более общий характер и может быть использован, например, для интерпретации аналогичных кинетических особенностей в случае сополимеризации ТГФ и ДОЛ [1–3].

Предложенный механизм сополимеризации позволяет объяснить различие в поведении систем ТГФ — ПЛ — CH_2Cl_2 и ТГФ — КЛ — CH_2Cl_2 .

Сополимеризация ТГФ с КЛ. На рис. 8 приведены кинетические кривые расхода ТГФ и КЛ при сополимеризации под действием $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$. Видно, что при $[\text{TГФ}] > [\text{TГФ}]_p$, (кривая 3) вхождение ТГФ в сополимер происходит со скоростью, соизмеримой со скоростью расхода КЛ (с учетом исходного соотношения мономеров). Оценка основностей КЛ и ТГФ в соответствии с данными работы [18] дает отношение $K_{\text{КЛ}}/K_{\text{TГФ}} \approx 30$, которое характеризует относительную основность карбонильной группы КЛ

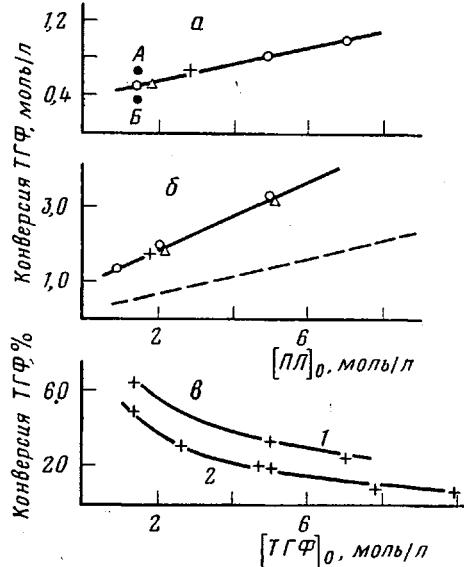


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость конверсии ТГФ от $[\text{ПЛ}]_0$ (а, б) и $[\text{TГФ}]_0$ (в) при сополимеризации в CH_2Cl_2 при 25°; $[\text{TГФ}]_0=1,40$ (А в MeNO_2 , Б в C_6H_6) (а) и 5,0 моль/л, пунктир — $[\text{TГФ}]_p$ (б); в — $[\text{ПЛ}]_0=5,0$ (1) и 2,8 моль/л (2); конверсия ТГФ при $[\text{TГФ}]_0 > 4$ моль/л рассчитана с учетом $[\text{TГФ}]_p$ (см. рис. 6)

Рис. 8. Кинетические кривые сополимеризации КЛ с ТГФ под действием $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$ в CH_2Cl_2 при 25°; $[\text{КЛ}]_0=2,80$ (1), $[\text{TГФ}]_0=2,80$ (1), 3,94 (2) и 7,67 моль/л (3); $c=8,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

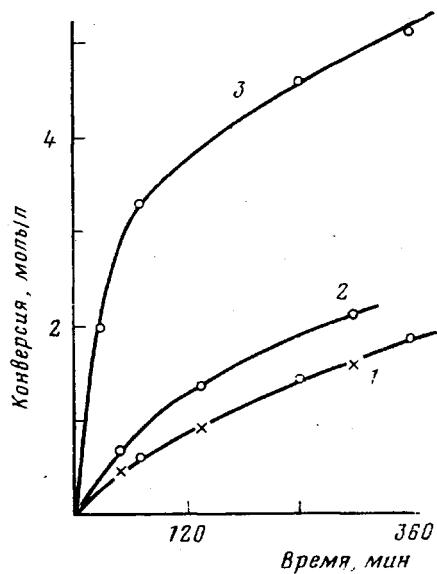
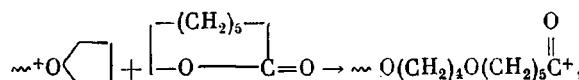


Рис. 8

по сравнению с ТГФ. Благодаря наличию сильного сопряжения в сложноэфирной группе лактона (цикл мало напряжен) основность эфирного кислорода, определяющая относительную активность КЛ в сополимеризации, должна быть значительно ниже. Не сильно отличающиеся активности ТГФ и КЛ, наблюдаемые в этой системе, хорошо согласуются с этим выводом.

Оценка скоростей расхода КЛ в сополимеризации (рис. 8) показывает, что они значительно превышают те скорости, которые можно ожидать при росте цепи по «лактоновому» механизму [21]. Очевидно, что вхождение КЛ в сополимер происходит, главным образом, за счет перекрестных актов роста цепи



которые благодаря высокой основности КЛ осуществляются с большой скоростью, что находится в согласии с практически мгновенным инициированием полимеризации КЛ с триэтилоксониевыми солями. При $[\text{TГФ}] < [\text{TГФ}]_p$ скорости расхода обоих мономеров близки. В отличие от ПЛ высокая основность КЛ позволяет ему успешно конкурировать с ТГФ в реакции (6). Ввиду небольшого различия в химических сдвигах сигналов протонов полимеров ТГФ и КЛ и протонов, относящихся к перекрест-

ным актам роста цепи (таблица), прямое определение микроструктуры сополимера методом ЯМР-спектроскопии в этой системе невозможно.

Повышение температуры сополимеризации при $[ТГФ] < [THF]$, приводит в обеих системах к обогащению образующихся сополимеров лактонами. К аналогичному эффекту приводит введение в систему добавок воды; в этом случае процесс протекает с индукционным периодом.

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

Поступила в редакцию
2 VII 1979

Литература

1. А. И. Ефремова, Т. И. Пономарева, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 190, 872, 1970.
2. Y. Yamashita, S. Kozawa, K. Chiba, M. Okada, Makromolek. Chem., 135, 75, 1970.
3. Е. Б. Людвиг, З. Н. Нысенко, А. К. Хомяков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 186, 1351, 1969.
4. A. Ishigaki, T. Shoho, Y. Hachihama, Makromolek. Chem., 79, 170, 1964.
5. M. B. Price, F. B. McAndren, Polymer Preprints, 7, 207, 1966.
6. Y. Yamashita, K. Ito, K. Chiba, S. Kozawa, Polym. J., 3, 389, 1971.
7. Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A15, 1982, 1973.
8. Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okada, S. Iwatsuki, J. Polymer Sci., A4, 2121, 1966.
9. S. Penczek, K. Matyjaszewski, J. Polymer Sci., C56, 255, 1976.
10. Л. И. Кузуб, М. А. Маркевич, А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A10, 2007, 1968.
11. А. К. Хомяков, Г. С. Санина, Е. В. Людвиг, J. Polymer Sci., C42, 289, 1973.
12. Е. В. Людвиг, В. Г. Беленская, J. Macromolec. Sci., A8, 819, 1974.
13. S. Kobayashi, T. Ashida, T. Saegusa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1233, 1974.
14. А. К. Хомяков, А. Т. Гореликов, Н. Н. Шапелько, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., A18, 1699, 1976.
15. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willang, J. Prakt. Chem., 154, 83, 1939.
16. Б. Г. Беленькая, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., A21, 1252, 1979.
17. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., B15, 698, 1973.
18. А. К. Хомяков, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., A21, 2333, 1979.
19. T. Kagiya, J. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 767, 1968.
20. Б. Г. Беленькая, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., A20, 565, 1978.
21. Б. Г. Беленькая, А. И. Левенко, Е. Б. Людвиг, Высокомолек. соед., A20, 559, 1978.

FEATURES OF THE COPOLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN WITH LACTONES

Khomakov A. K., Lyudvig Ye. B., Shapet'ko N. I.

Summary

The kinetics and mechanism of cationic copolymerization of β -propiolactone (PL) with THF initiated by $\text{MeCO}^+\text{SbCl}_6^-$, $\text{Et}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ and $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ in bulk and in solution at 25° have been studied. In the range $[\text{THF}] > [\text{THF}]_{\text{eq}}$ as a result of the sharp difference in monomers basicities mainly homopolymer of THF is formed, while at $[\text{THF}] < [\text{THF}]_{\text{eq}}$ the copolymer is enriched by less basical PL. This result is related with the barriers existed in one of the chain cross-propagation step. $[\text{THF}]_{\text{eq}}$ as a function of $[\text{PL}]_0$ is evaluated, and the effect of the inductive capacity of the medium is shown. It has been found by NMR study that at $[\text{THF}] < [\text{THF}]_{\text{eq}}$ THF is incorporated into copolymer as two-units blocks, this fact reveals the effect of the penultimate units. ϵ -caprolactone is copolymerized with THF at like reactivities of the monomers. In the range $[\text{THF}] < [\text{THF}]_{\text{eq}}$ the anomalies observed in the PL/THF system are absent because of the high basicity of ϵ -caprolactone. The incorporation of ϵ -caprolactone into copolymer occurs mainly by the chain cross-propagation.