

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+24):547.551

**О ХАРАКТЕРЕ ИЗМЕНЕНИЯ ММР И МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС
В ХОДЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТОНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ АНИЛИНА**

*Эстрина Г. А., Кузаев А. И., Давтян С. П.,
Розенберг Б. А.*

Ранее [1] нами было показано, что полимеризация ϵ -капролактона под действием анилина имеет «живущий» характер и среднечисленные молекулярные массы конечных продуктов совпадают с рассчитанными по формуле для «живой» полимеризации.

Цель данной работы — исследование ММР продуктов полимеризации и сопоставление экспериментальных молекулярно-массовых характеристик с рассчитанными на основе предложенного ранее механизма полимеризации.

Кинетику полимеризации ϵ -капролактона изучали по методике, описанной в работе [1]; очистку исходных компонентов проводили по методике [2]. Параметры ММР определяли методом ГПХ. Измерения проводили на приборе «Уотерс» со стирогелевыми колонками пористостью 200, 500 и 1000 Å. В качестве элюента использовали ТГФ со скоростью подачи 1 мл/мин при 25°. Ввод пробы осуществляли в виде 0,1–0,2%-ных растворов в течение 1 мин. При обсчете гель-хроматограмм использовали калибровку для сложных полизифиров, которая хорошо совпадала с зависимостью, построенной по элюционным параметрам олигомерных фракций полилактона с известной степенью полимеризации. Расчет средних молекулярных масс из гель-хроматограмм с учетом приборного уширения проводили по методике [3].

Кинетические кривые превращения ϵ -капролактона и анилина имеют S-образный характер (рис. 1). Продукты реакции представляют собой полизифиры с концевыми карбоксильными группами.

На рис. 2 (точки) представлено изменение среднечисленных \bar{P}_n и средневесовых \bar{P}_w степеней полимеризации в ходе реакции при разных температурах. Эти величины достигают предельного значения к моменту полного превращения ϵ -капролактона (рис. 2, кривые 1, 2), после чего величина \bar{P}_n остается постоянной. При температуре реакции 180° после полного расхода компонентов заметных изменений \bar{P}_w не наблюдалось, тогда как при 200°, как видно из рис. 2, \bar{P}_w продолжала увеличиваться.

На рис. 3 (точки) можно проследить изменение полидисперсности образующихся продуктов полимеризации. Отношение величин \bar{P}_w/\bar{P}_n проходит через максимум, причем момент достижения максимума совпадает с моментом окончания расхода анилина на кинетических кривых (рис. 1, кривые 1', 2'), после чего величина \bar{P}_w/\bar{P}_n уменьшается.

Очевидно, что такой экстремальный характер изменения полидисперсности обусловлен медленным инициированием анионной полимеризации [4]. Поэтому увеличение числа активных центров в ходе полимеризации приводит к расширению ММР, а после окончания инициирования —

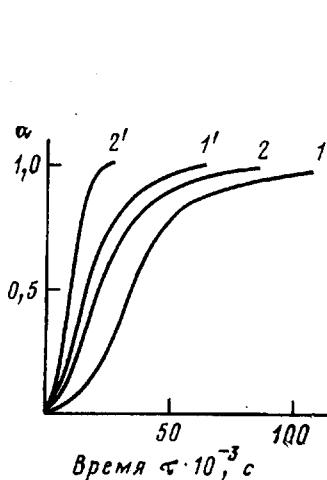


Рис. 1

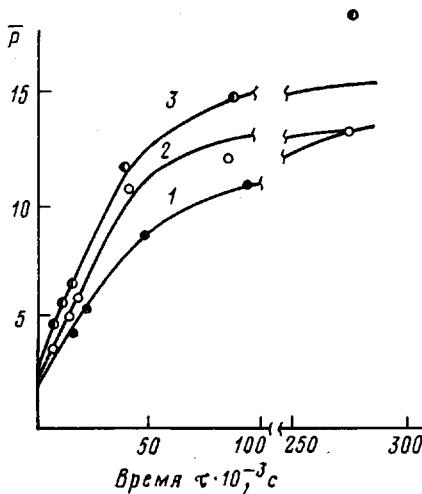


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые превращения ϵ -капролактона (1, 2) и анилина (1', 2') при 180 (1, 1') и 200° (2, 2'). Здесь и на рис. 2 $[M]_0=8,6$ и $[A]_0=0,86$ моль/л.

Рис. 2. Зависимости среднечисленных (1, 2) и средневесовых степеней полимеризации (3) в ходе реакции по данным ГПХ (точки) и рассчитанные по уравнениям (8) и (9) (сплошные линии) при температуре реакции 180 (1) и 200° (2, 3).

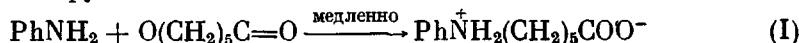
к уменьшению \bar{P}_w/\bar{P}_n . При полимеризации, имеющей «живущий» характер, после полного расхода анилина дальнейший рост цепей приводит к более однородному распределению по длинам макромолекул. Увеличение \bar{P}_w и \bar{P}_w/\bar{P}_n при температуре реакции 200° (рис. 2 и 3) по окончании расхода ϵ -капролактона ($\alpha_m=0,98$) связано, по-видимому, с протеканием обменных реакций, роль которых возрастает с повышением температуры.

Из данных по кинетике полимеризации следует [1], что с увеличением температуры константа скорости инициирования растет быстрее, чем константа скорости роста цепей, т. е. относительная скорость инициирования с повышением температуры увеличивается. Следствием этого является меньшее значение полидисперсности при 200°, чем при 180° (например, в точке максимума $\bar{P}_w/\bar{P}_n=1,36$ при 200° и 1,78 при 180° (рис. 3)).

Таким образом, полученные закономерности изменения молекулярных масс и полидисперсности образующегося полимера качественно хорошо согласуются с представлениями, развитыми в работах [1, 2].

Интересно было рассмотреть, в какой степени полученные закономерности количественно согласуются с предложенным механизмом полимеризации.

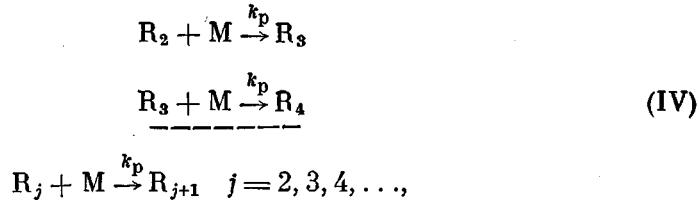
При малых концентрациях анилина полимеризация включает стадии инициирования и роста цепей, побочные реакции отсутствуют. Стадия некатализитического инициирования является в свою очередь сложным процессом, состоящим из двух реакций: первая — медленное присоединение молекулы ϵ -капролактона к первичной аминогруппе (лимитирующая реакция); вторая — быстрое присоединение второй молекулы лактона к вторичной аминогруппе по схеме



Тогда суммарно реакции (I) и (II) можно записать в виде



где M , A и R_2 — ε -капролактон, анилин и активные центры (аминокислота), k_p — константа скорости некаталитического инициирования, равная константе скорости лимитирующей стадии. Экспериментально было показано [1], что скорость реакции имеет первый порядок по лактону и анилину. Стадия роста цепей протекает путем присоединения мономера к одной из карбоксильных групп активного центра. Тогда кинетическая схема может быть записана в виде



где k_p — эффективная константа скорости роста цепи.

Система дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций любых j -меров по схеме (IV), имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d[R_2]}{dt} &= -\frac{d[A]}{dt} - k_p [R_2] [M] \\ \frac{d[R_3]}{dt} &= k_p [R_2] [M] - k_p [R_3] [M] \\ \vdots \\ \frac{d[R_j]}{dt} &= k_p [R_{j-1}] [M] - k_p [R_j] [M] \end{aligned} \quad (1)$$

Скорость расхода анилина, которая входит в первое уравнение системы уравнений (1), включает скорости расхода анилина на некаталитическое и автокатализическое инициирование с двумя эффективными константами скорости инициирования. Умножая систему уравнений (1) на j^0 , j^1 , j^2 и суммируя по j соответственно для нулевого, первого и второго моментов распределения, получаем следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{d \sum_{\alpha=2}^{\infty} [R_{\alpha}]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} \quad (2)$$

$$\frac{d \sum_{\alpha=2}^{\infty} \alpha [R_{\alpha}]}{dt} = -2 \frac{d[A]}{dt} + k_p [M] \sum_{\alpha=2}^{\infty} [R_{\alpha}] \quad (3)$$

$$\frac{d \sum_{\alpha=2}^{\infty} \alpha^2 [R_{\alpha}]}{dt} = -4 \frac{d[A]}{dt} + k_p [M] \sum_{\alpha=2}^{\infty} (2\alpha + 1) [R_{\alpha}] \quad (4)$$

После интегрирования соотношений (2) — (4) получаем, что

$$\sum_{\alpha=2}^{\infty} [R_{\alpha}] = ([A]_0 - [A]) \quad (5)$$

$$\sum_{\alpha=2}^{\infty} \alpha [R_{\alpha}] = 2([A]_0 - [A]) + k_p \int_0^t [M] ([A]_0 - [A]) dt \quad (6)$$

$$\sum_{\alpha}^{\infty} \alpha^2 [R_{\alpha}] = 4([A_0] - [A]) + 5k_p \int_0^t [M] ([A]_0 - [A]) dt + \\ + 4k_p^2 \int_0^t [M] \int_0^t [M] ([A]_0 - [A]) dt dt \quad (7)$$

Уравнение (5) представляет собой уравнение материального баланса по расходу анилина, и в результате его использования в соотношениях (5) – (7) в явном виде не входит кинетика инициирования.

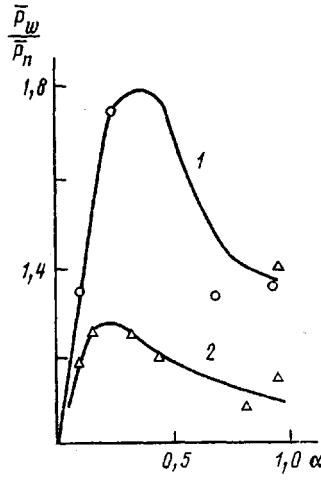


Рис. 3

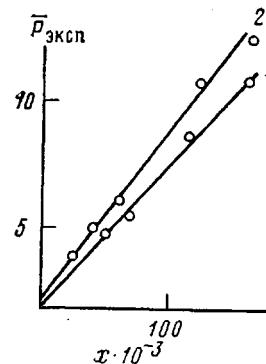


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости \bar{P}_w/\bar{P}_n от глубины превращения ϵ -капролактона при 180° (1) и 200° (2) по данным ГПХ (точки) и рассчитанные по уравнениям (8) и (9) (сплошные линии)

Рис. 4. Зависимость среднечисленной степени полимеризации по данным ГПХ в координатах уравнения (8) при 180° (1) и 200° (2)

$$x = \int_0^t [M] ([A]_0 - [A]) dt / [A]_0 - [A]$$

Из (5) – (7) для среднечисленных и средневесовых величин ММ получаем выражения

$$\frac{\sum_{\alpha}^{\infty} \alpha [R_{\alpha}]}{\sum_{\alpha}^{\infty} [R_{\alpha}]} = \bar{P}_n = 2 + \frac{k_p \int_0^t [M] ([A]_0 - [A]) dt}{[A]_0 - [A]} \quad (8)$$

$$\frac{\sum_{\alpha}^{\infty} \alpha^2 [R_{\alpha}]}{\sum_{\alpha}^{\infty} \alpha [R_{\alpha}]} = \bar{P}_w = 2 + \frac{3k_p \int_0^t [M] ([A]_0 - [A]) dt + 4k_p^2 \int_0^t [M] \int_0^t [M] ([A]_0 - [A]) dt dt}{2 ([A]_0 - [A]) + k_p \int_0^t [M] ([A]_0 - [A]) dt} \quad (9)$$

Подынтегральные выражения в уравнениях (8) – (9) были найдены графическим интегрированием по данным кинетики расхода анилина и ϵ -капролактона.

На рис. 4 представлены зависимости экспериментальных величин \bar{P}_n в координатах уравнения (8), из которых были определены эффективные константы скорости роста цепей k_p . Они составляют $2,8 \cdot 10^{-5}$ при 180° и $3,4 \cdot 10^{-5}$ л²/моль·с² при 20° , что хорошо согласуется с найденными ранее из кинетических измерений ($3,25 \cdot 10^{-5}$ и $4,2 \cdot 10^{-5}$ л²/моль²·с соответственно [1]).

С использованием найденных значений констант скоростей были вычислены \bar{P}_n и \bar{P}_w в ходе полимеризации по уравнениям (8) и (9). Эти зависимости представлены на рис. 2 (сплошные линии), а на рис. 3 сплошными линиями изображены расчетные значения \bar{P}_w/\bar{P}_n . И те и другие удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями, за исключением конечных стадий процесса.

Несоответствие экспериментальных и расчетных величин после расходования мономера, как было отмечено, связано с обменными реакциями, роль которых становится заметной при нагревании полимера после полного расхода ε-капролактона при 200° .

Таким образом, данные по определению молекулярных масс и полидисперсности не только качественно, но и количественно согласуются с ранее предложенным механизмом полимеризации на основе кинетических измерений и функционального анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эстрина Г. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А. О кинетике полимеризации ε-капролактона под действием анилина.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 782.
2. Эстрина Г. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А. О механизме полимеризации ε-капролактона в присутствии ароматических аминов.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2438.
3. Кузавэ А. И., Колесникова С. Д., Брикенштейн А. А. Гель-проникающая хроматография олигомеров этилена.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1327.
4. Шеарц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971, 644 с.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
11.X.1979

УДК 541(127+64)

О НЕКОТОРЫХ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ БИНАРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Шепелева А. И.

Возможность предсказания поведения мономеров исходя из их строения при бинарной радикальной сополимеризации в различных температурных условиях представляет значительный практический и теоретический интерес. Некоторые сведения о взаимосвязи реакционной способности мономеров с их строением можно получить при анализе температурной зависимости констант сополимеризации, как уже было отмечено [1–3] для некоторых частных случаев.

В данной работе проведено исследование наиболее общих закономерностей изменения констант сополимеризации мономеров с ростом температуры и по возможности показана взаимосвязь их со строением мономеров.

Как известно [1], в соответствии с уравнением Аррениуса температурную зависимость констант сополимеризации r_1^1 можно выразить как

¹ Каждый мономер пары по очереди будем рассматривать как мономер M₁.