

УДК 541.64:542.954

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ОЛИГОМЕРОВ ε -КАПРОЛАКТОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
 n -ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ**

| **Людвиг Е. Б.** | , **Беленькая Б. Г.** , **Изюмников А. Л.**,
Рогожкина Е. Д. , **Вельц А. А.** , **Ваучский Ю. П.**

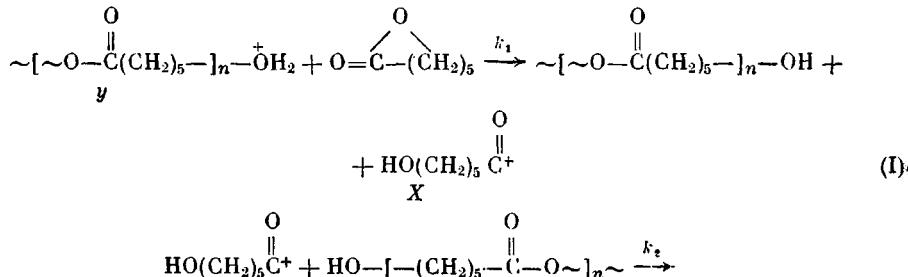
Рассмотрен механизм катионной полимеризации ε -капролактона под действием n -толуолсульфокислоты в присутствии этиленгликоля. Этиленгликоль резко увеличивает скорость процесса, переводя его на гидроксомеханизм, при котором рост цепи осуществляется наmonoалкилоксониевых ионах $\sim\overset{+}{\text{OH}_2}$, основная масса которых ассоциирована с анионом в неактивные ионные пары.

Бифункциональные олигомеры ε -капролактона (КЛ) с концевыми гидроксильными группами являются основой для получения полиуретанов с улучшенными свойствами [1]. Одним из путей целевого синтеза таких олигомеров является полимеризация КЛ под действием катионных инициаторов в присутствии диолов. В работе [2] этот процесс детально исследован на примере полимеризации КЛ в присутствии этиленгликоля под действием триалкилоксониевых солей. Было показано, что в присутствии спиртов катионная полимеризация КЛ, как и полимеризация других лактонов [3–5], переходит на особый механизм роста цепи — гидроксомеханизм, при котором рост осуществляется на monoалкилоксониевых ионах $\sim\overset{+}{\text{OH}_2}$ путем предварительной активации мономера.

Цель настоящей работы — разработать представления об этих процессах, а также выявить возможность и оценить эффективность использования в качестве инициаторов сульфокислот, в частности n -толуолсульфокислоты (ПТСК). Исследовали скорости процесса, оценивали молекулярные массы, природу и концентрацию концевых групп образующихся полимеров.

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации КЛ в присутствии этиленгликоля (ЭГ) под действием ПТСК при вариации концентраций компонентов. ЭГ резко увеличивает скорость процесса. В его отсутствие скорость в условиях опыта настолько мала, что полимеризация практически не идет. Это свидетельствует о том, что гидроксомеханизм в данной системе является по существу единственным механизмом роста цепи.

Ранее [2, 3] было показано, что в отсутствие ионной ассоциации процесс, протекающий по этому механизму, включает в себя следующую совокупность реакций:



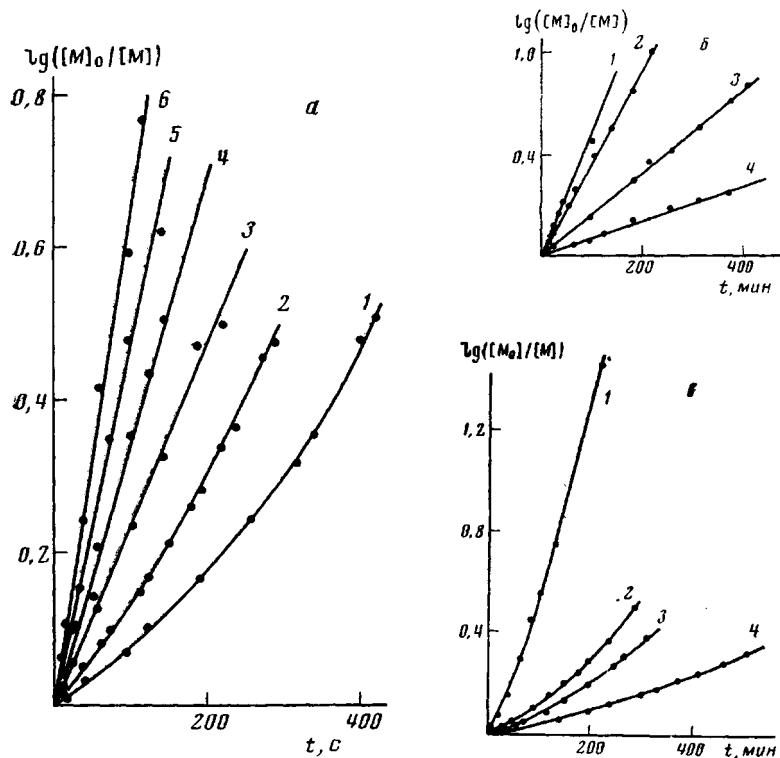
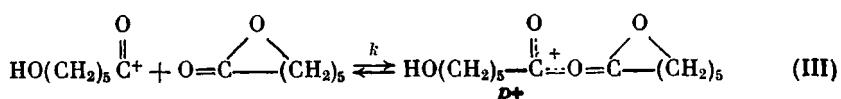
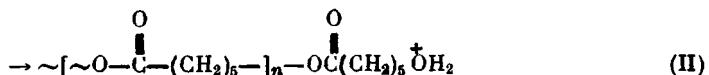


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации КЛ при 20° в присутствии ПТСК в CH_2Cl_2 при вариации концентрации ЭГ (а), инициатора (б) и мономера (в). а: $[M]_0=3$; $c=8,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[\text{ЭГ}]=0,0531$ (1); $0,263$ (2); $0,400$ (3); $0,610$ (4); $0,725$ (5) и $0,915$ моль/л (6); б: $[M]_0=3$ моль/л, $[\text{ЭГ}]=0,61$ моль/л, $c \cdot 10^3=15,7$ (1); $8,5$ (2); $4,78$ (3) и $0,92$ моль/л (4); в: $[M]_0=8,5$; $[\text{ЭГ}]=0,26$ моль/л; $[M]_0=1,23$ (1); $3,26$ (2); $5,4$ (3) и $7,66$ моль/л (4)



Скорость процесса определяется реакцией (I) и описывается простым уравнением

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [y][M] \quad (1)$$

Вследствие высокой основности КЛ основная часть растущих частиц находится в «спящем» состоянии (ионы P^+), а в присутствии спирта они переходят в активную форму (ионы $y - \text{ROH}_2^+$). При этом концентрация ионов X пренебрежимо мала [5].

В соответствии с уравнением баланса $c_0 = [P^+] + [y]$ (где c_0 — концентрация инициатора) концентрация активных центров в системе определяется выражением

$$[y] = \frac{k_2 c_0 \cdot 2[D]}{k_1 K [M]^2 + k_2 \cdot 2[D]} \quad (2)$$

Отсюда

$$\frac{c_0}{[y]} = 1 + \frac{k_1 K}{k_2} \cdot \frac{[M]^2}{2[D]} \quad (3)$$

где $[D]$ – концентрация ЭГ ($2[D]$ – концентрация гидроксильных групп в системе).

При высоких концентрациях ЭГ и малых концентрациях мономера возможен случай, когда $\frac{k_1 K}{k_2} \cdot \frac{[M]^2}{2[D]} \ll 1$. В этом случае $c_0 = [y]$, т. е. концентрация активных центров практически равна концентрации инициатора, а концентрация ионов P^+ пренебрежимо мала.

В том случае, когда ионы y и P^+ ассоциированы с анионом в неактивные ионные пары с константами диссоциации K_d' и K_d'' соответственно, имеем

$$[y] = \frac{k_2(K_d' + K_d'')^{1/2} c_0^{1/2} \cdot 2[D]}{k_1 K [M]^2 + k_2 \cdot 2[D]} \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует

$$\begin{aligned} \ln \frac{[M]_0}{[M]} &= k_p [y] t \\ y &= \frac{\ln \frac{[M]_0}{[M]}}{k_p t} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{k_p} \end{aligned} \quad (5)$$

Из выражений (4) и (5) имеем

$$\frac{c_0^{1/2}}{\operatorname{tg} \alpha} = \frac{k_1 k}{k_p k_2 (K_d' + K_d'')} \cdot \frac{[M]^2}{2[D]} + \frac{1}{k_p (K_d' + K_d'')^{1/2}} = A + B \frac{[M]^2}{2[D]} \quad (6)$$

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, позволяют выявить связь концентрации активных центров и соответственно скорости процесса с концентрациями компонентов. Рис. 2 иллюстрирует связь скорости процесса с концентрацией инициатора (график $v \sim c_0^{0.5}$). Корневая зависимость свидетельствует о наличии ионной ассоциации в системе.

На рис. 3 результаты по вариации концентраций ЭГ и мономера представлены в координатах уравнения (6). Для построения были взяты тангенсы углов наклона касательных к кинетическим кривым рис. 1, а и б при малых степенях превращения ($\lg \frac{[M]_0}{[M]} = 0,02$). Как видно из рис. 3, экспериментальные данные хорошо согласуются с предложенной схемой процесса.

Итак, рассматриваемый процесс описывается общим уравнением

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p k_2 (K_d' + K_d'')^{1/2} [c]_0^{1/2} 2[D]}{k_1 k [M]^2 + k_2 \cdot 2[D]} [M] \quad (7)$$

Активными центрами в этой системе являются ионы $\sim \overset{+}{\text{OH}_2}$, основная масса которых ассоциирована с анионом в неактивные ионные пары. В зависимости от величины отношения D/M^2 растущие концы цепи распределяются между активными центрами и ионами P^+ (с увеличением D/M^2 концентрация активных центров растет, а концентрация ионов P^+ уменьшается). В определенной концентрационной области наступает эффект насыщения, когда концентрация активных центров достигает максимальной величины и перестает зависеть от отношения D/M^2 .

Ранее [2] для системы КЛ – ЭГ – SbF_6^- было показано, что гидроксильные группы диола могут иметь различную активность в зависимости от его строения. В самом начале процесса основным диолом, присутствующим в системе, является этиленгликоль. После вовлечения одной из его гидроксильных групп в реакцию получаем несимметричный диол, у которого активность одного из гидроксилов (обозначен ниже цифрой 1) повышена, а активность второго (цифра 2) понижена за счет изменения электроотрицательности связанных с ними групп по сравнению с исходным ЭГ. Это приводит к несимметричному росту диола, в котором нарастает в основном один из концов, имеющий гидроксил 1. Гидроксил 2

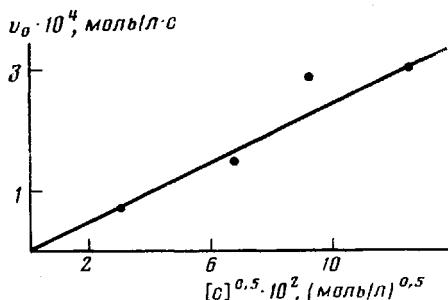


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации КЛ в присутствии добавки ЭГ от концентрации инициатора. $[M]_0=3$, $[\text{ЭГ}]=0,61$ моль/л, 20°

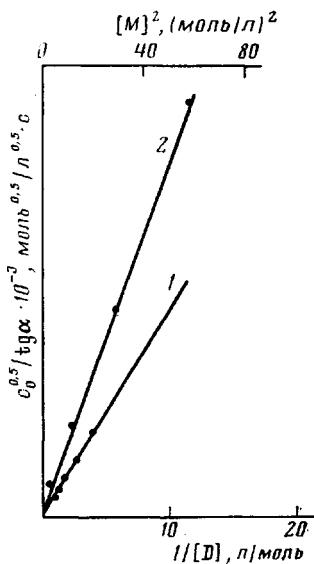
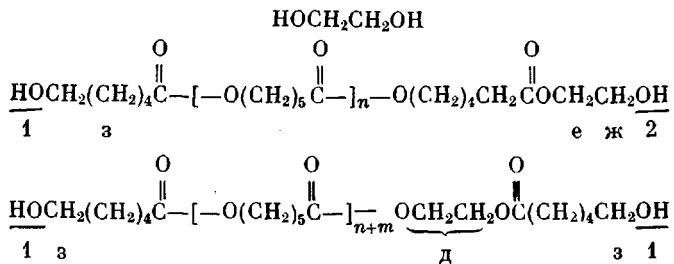


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $c^{0.5}/\text{tg } \alpha$ от $1/[D]$ (1) и от $[M]^2$ (2) при полимеризации КЛ под действием ПТСК при 20° . 1 — $[M]_0 = 3$; $c = 8.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 — $c \cdot 10^3 = 8.5$; $[\Theta \Gamma] = 0.26$ моль/л

вступает в реакцию со значительно меньшей скоростью, поэтому для таких систем в ходе процесса, по мере вовлечения в реакцию гидроксила 2 и перехода его в гидроксил 1, концентрация активных гидроксильных групп будет изменяться в направлении $[D] \rightarrow 2[D]$



На рис. 4 приведен ПМР-спектр рассматриваемой системы на разных стадиях процесса. Как и в работе [2], на спектре, кроме сигналов, соответствующих мономеру (а, б) и полимеру (в, г), присутствуют сигналы ж, з, е и д, изменение соотношения которых в ходе процесса аналогично системе КЛ - ЭГ - SbF_6^- .

Чем больше отношение $[M]^2/[D]$, тем быстрее осуществляется этот процесс выравнивания природы концевых гидроксильных групп растущей цепи. Очевидно, что изменение концентрации активных гидроксильных групп в системе в ходе олигомеризации наряду с изменением исходной концентрации компонентов должно накладывать дополнительный отпечаток на кинетику процесса. Уравнения (5) и (7) выведены в предположении, что концевые гидроксильные группы одинаково активны и их концентрация равна удвоенной концентрации введенного ЭГ. В общем случае уравнение, описывающее процесс, должно включать сомножитель $0,5 \leq a \leq 1$, учитывающий степень превращения второй гидроксильной группы ЭГ, т. е.

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{ak_p k_2 (K_{\Delta'} + K_{\Delta''})^{1/2} c_0^{1/2} 2[D]}{k_1 k [M]^2 + ak_2^2 [D]} [M] \quad (8)$$

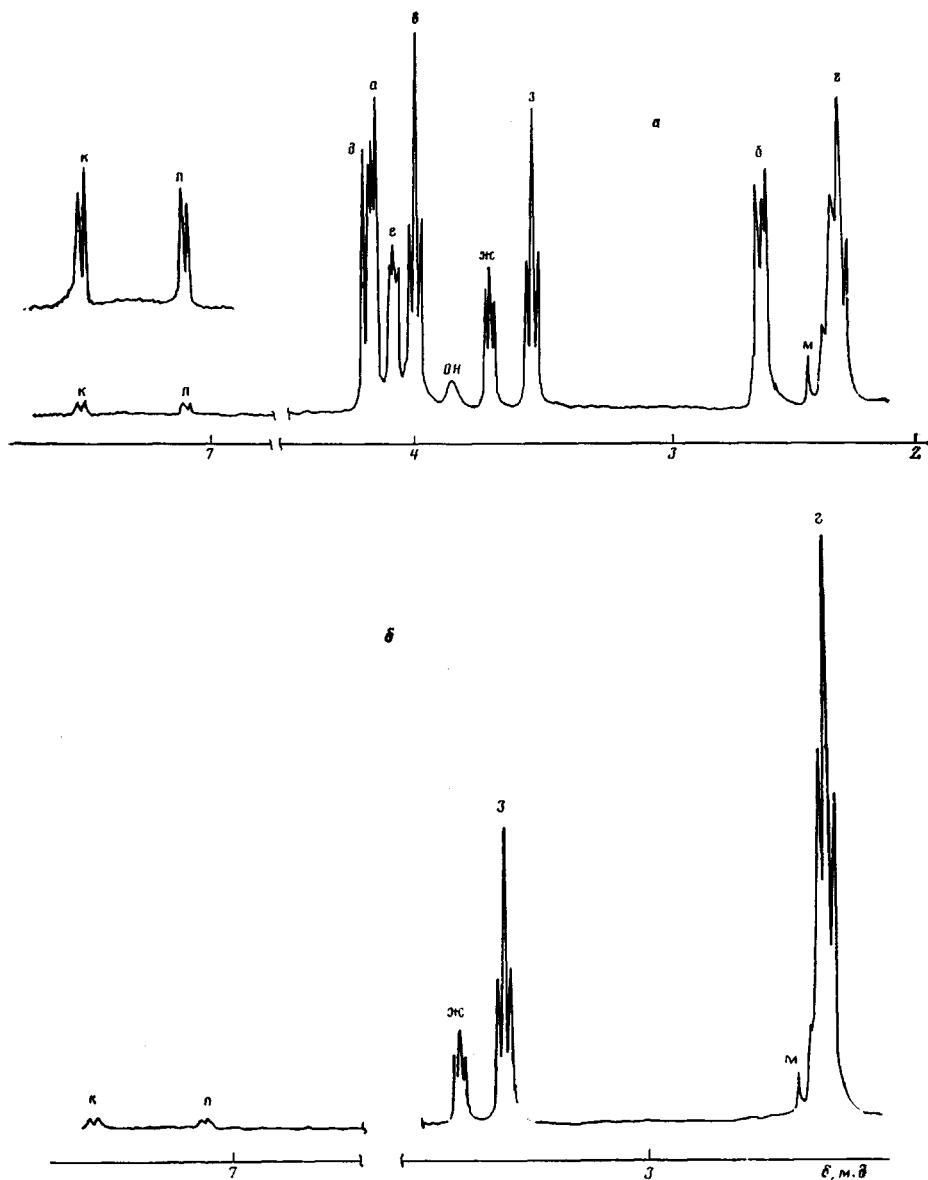


Рис. 4. ПМР-спектр полимеризующейся системы КЛ – ПТСК – ЭГ при 20° на разных стадиях процесса. $[M]_0=3,0$; $c=0,02$; $[ЭГ]=0,5$ моль/л. а – конверсия ~40%, б – конец процесса

Можно с достаточным основанием считать, что найденные зависимости не связаны с вкладом в кинетику процесса медленной стадии инициирования. О быстром и полном инициировании свидетельствует тот факт, что в спектре ПМР рассматриваемой системы отсутствуют сигналы, характерные для свободной ПТСК $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{OH}$ в области $\delta \approx 7,7$ ($\text{o}-\text{CH}$) и 7,3 ($\text{m}-\text{CH}$) м.д. (для CH_3 , $\delta = 2,3$ м.д., сигнал m), и присутствуют два дублета: ~7,5 и ~7,07 м.д. (к и л, рис. 4), сохраняющиеся в течение всего процесса до полного исчерпания мономера. Вывод о быстром и полном инициировании подтверждается также тем, что инициирование β -пропиолактона протонсодержащими соединениями, в частности ПТСК, осуществляется практически мгновенно [6, 7].

Эффективная энергия активации процесса, как следует из температурной зависимости его скоростей при высоких концентрациях ЭГ, составляет 33,4 кДж/моль.

При полимеризации по гидроксомеханизму молекулярные массы образующихся полимеров должны определяться соотношением

$$\bar{M}_n = \Delta[M]/[D] \quad (9)$$

(где $\Delta[M]$ — количество заполимеризованного мономера в граммах, а $[D]$ — количество ЭГ в молях), характерным для полимеризации по типу «живущих» полимеров. Вместе с тем, согласно схеме, в системе присутствуют ионы P^+ , которые (хотя и с очень малой скоростью) могут наращивать мономерные звенья по обычному «лактоновому» механизму. Молекулярные массы таких цепей должны быть очень малыми, что должно привести к появлению низкомолекулярного «хвоста» на гельхроматограмме олигомеров и к уширению ММР по сравнению с единицей. На рис. 5 приведена типичная гельхроматограмма олигомера КЛ, полученного в рассматриваемой системе. Основной пик имеет асимметрическое строение за счет низкомолекулярных фракций. Отмыка их водой приводит к полимеру с $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,1$.

Следует отметить, что при малых добавках спирта доля ионов P^+ возрастает и соответственно уменьшается доля цепей, растущих по «гидроксомеханизму», а это приводит к существенно более низким значениям \bar{M}_n по сравнению с $\Delta[M]/[D]$ (таблица).

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что сульфокислоты являются эффективными инициаторами процессов синтеза олигокапролактондиолов при 20–60°.

Направленное воздействие на процесс с целью регулирования скоростей и молекулярных масс полимеров может быть осуществлено с использованием уравнений (8) и (9).

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически (контракция 2,5%) и методом ЯМР. Спектры ПМР снимали на приборе «Bruker HX-270» при рабочей частоте 270 МГц. Хим. сдвиги определяли по растворителю (CH_2Cl_2) как внутреннему стандарту.

В качестве инициатора использовали безводную ПТСК, откаченную в вакууме в расплавленном состоянии. Средние молекулярные массы исследованных образцов поликапролактона оценивали методом ГПХ на приборе фирмы «Waters» (модель 200), как в работе [2].

Молекулярные массы олигокапролактондиолов, полученных при полимеризации КЛ в присутствии добавок ЭГ в различных условиях

(Инициатор ПТСК. Температура 20,5 (опыты 1–7), 20,6 (опыты 8–12) и 49,6° (опыт 13))

| Опыт, № | $[M]_0$ | $c \cdot 10^3$ | [ЭГ] | \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_w/\bar{M}_n | $\Delta M/D$ |
|---------|---------|----------------|-------|-------------|-------------|-----------------------|--------------|
| | | | | | | | |
| 1 | 2,98 | 8,1 | 0,915 | 364 | 494 | 1,35 | 370 |
| 2 | 2,98 | 8,4 | 0,725 | 404 | 685 | 1,70 | 467 |
| 3 | 2,98 | 8,4 | 0,610 | 560 | 800 | 1,42 | 550 |
| 4 | 2,98 | 8,4 | 0,400 | 760 | 1200 | 1,50 | 842 |
| 5 | 2,98 | 8,4 | 0,357 | 784 | 1720 | 2,20 | 950 |
| 6 | 2,98 | 8,4 | 0,080 | 3100 | 4290 | 1,38 | 4240 |
| 7 | 2,99 | 4,7 | 0,610 | 510 | 690 | 1,35 | 550 |
| 8 | 3,26 | 8,8 | 0,050 | 3550 | 8150 | 2,30 | 7000 |
| 9 | 7,66 | 0,5 | 0,250 | 1980 | 3980 | 2,14 | 3450 |
| 10 | 5,40 | 8,4 | 0,240 | 1660 | 3780 | 2,30 | 2550 |
| 11 | 2,94 | 0,92 | 0,610 | 509 | 652 | 1,30 | 550 |
| 12 | 2,94 | 8,5 | 0,610 | 560 | 800 | 1,40 | 550 |
| 13 | 2,99 | 0,82 | 0,564 | 482 | 610 | 1,26 | 600 |

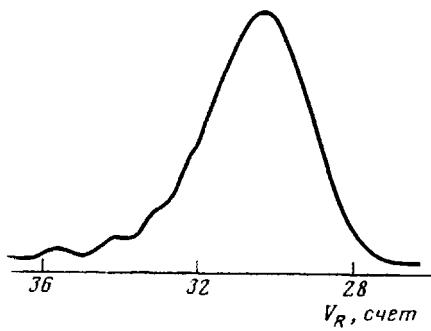


Рис. 5. Гель-хроматограмма олигомера КЛ, полученного при 20°. $[M]_0=3,0$; $c=8,5 \cdot 10^{-3}$; $[\text{ЭГ}]=0,61$ моль/л

ЛИТЕРАТУРА

1. Brode G. L., Koleske J. V. J. Makromolek. Sci. A, 1972, v. 6, № 6, p. 1109.
2. Беленькая Б. Г., Людвиг Е. Б., Изыумников А. Л., Кульвелис Ю. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 288.
3. Lyudvig Ye. B., Belen'kaya B. G., Barskaya I. G., Khomyakov A. K., Bogomolova T. B. Acta Polymerica, 1983, v. 34, № 1/12, p. 754.
4. Хомяков А. К., Санина Г. С., Людвиг Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1433.
5. Беленькая Б. Г., Людвиг Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1252.
6. Людвиг Е. Б., Беленькая Б. Г. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 5, с. 1099.
7. Хомяков А. К., Шапелько Н. Н., Людвиг Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 433.

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

Поступила в редакцию
24.XII.1984

SYNTHESIS OF BIFUNCTIONAL ϵ -CAPROLACTONE OLIGOMERS UNDER THE ACTION OF *p*-TOLUENE SULFONIC ACID

[**Lyudvig Ye. B.**], **Belen'kaya B. G.**, **Izyumnikov A. L.**,
Rogozhkina Ye. D., **Vel'ts A. A.**, **Vauchskii Yu. P.**

Summary

The mechanism of cationic polymerization of ϵ -caprolactone under the action of *p*-toluene sulfonic acid in the presence of ethylene glycol is discussed. Ethylene glycol increases sharply the rate of the process following the hydroxomechanism when the chain growth proceeds on monoalkyloxonium ions $\sim \text{OH}_2^+$ the main part of which is associated with the anion into the inactive ionic pairs.