

УДК 541(49+64):542.952

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТОНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ
ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Эстрина Г. А., Каратеев А. М., Розенберг Б. А.

При изучении кинетики полимеризации ϵ -капролактона под действием комплексных соединений типа $R_4N^+FeCl_4^-$, $R_4P^+FeCl_4^-$, $R_4N^+ZnCl_3^-$ и $R_4P^+ZnCl_3^-$, а также свойств образующихся олигомеров был сделан вывод о том, что дезактивация активных центров протекает как реакция, конкурирующая с реакцией роста цепей под действием продуктов распада катализатора. Дезактивация осуществляется путем рекомбинации и циклизации растущих макромолекул. Предложена кинетическая схема полимеризации, обработка которой дает уравнение, хорошо совпадающее с экспериментальными данными.

Ранее было показано, что при полимеризации ϵ -капролактона (КЛ) под действием аммониевых или фосфониевых комплексных соединений (КС) с галогенидами Fe или Zn на стадии инициирования происходит распад последних и образование на новых частицах комплексов с КЛ (КМЛ) [1]. Было установлено, что образование катионов $FeCl_2^+$ приводит собственно к инициированию процесса и росту цепи по катионному механизму.

В настоящей работе изучали кинетические закономерности полимеризации КЛ, имеющей в отличие от катионного процесса под действием кислот Льюиса ряд особенностей, обусловленных строением КС.

Синтез, характеристики, строение и очистка исходных КС описаны в работе [1]. Реакцию КЛ с КС проводили в интервале температур 140–200° в массе. Кинетику полимеризации КЛ изучали методами ГЖХ и калориметрии, а ММ и ММР олигомеров – методом ГПХ [1].

Линейная зависимость теплового эффекта реакции от степени превращения (рис. 1) позволила вычислять конверсию КЛ α из калориметрических данных. При $\alpha=1$ тепловой эффект реакции КЛ с КС составляет $20\pm0,4$ кДж/моль.

Типичные кривые скорости полимеризации КЛ, представленные на рис. 2, проходят через максимум. Время достижения максимальной скорости определяется природой металла и обратно пропорционально концентрации исходного КС. Это позволяет предположить первый порядок скорости процесса по катализатору.

Вместе с тем, если приготовить предварительно комплекс КЛ с КС в соотношении 1 : 1 и прогреть в вакууме при 100–120°, то такие комплексы более активны при полимеризации КЛ, чем обычные КС (рис. 3). Видно также, что непрогретые комплексы обладают близкой с КС каталитической активностью. В отличие от КС скорости на прогретых КМЛ максимальны на начальных участках и их величины на порядок выше, чем на КС. Эти факты свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса является стадия распада КС, а предварительно приготовленный КМЛ устраивает эту стадию.

Экспериментальная зависимость скорости реакции в присутствии КМЛ имеет второй порядок по мономеру (рис. 4) и подчиняется уравнению

$$w = - \frac{d[M]}{dt} = k_{\phi}[K][M]^2, \quad (1)$$

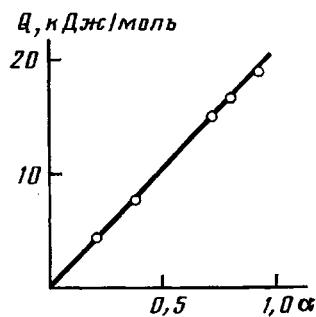


Рис. 1

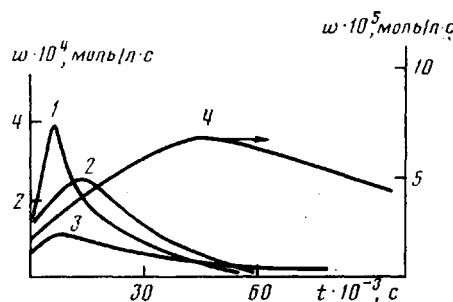


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость теплового эффекта реакции от степени превращения при полимеризации КЛ под действием $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NFeCl}_4$ ($c=0,5$ моль/л, 160°)

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации КЛ от времени при 160° для КС: 1 – $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NFeCl}_4$; 2 – $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PFeCl}_4$; 3 – $(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{PFeCl}_4$; 4 – $[(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}\text{ZnCl}_3]_2$. Концентрация катализатора 0,5 моль/л

где $[K]$ и $[M]$ – концентрации КС и КЛ. Эффективная константа скорости полимеризации k_{eff} , найденная из уравнения (1), представляет собой комбинацию констант скоростей отдельных стадий процесса.

Стадия инициирования – сложный многостадийный процесс, включающий, как было показано ранее [1], стадию диссоциации КС и образования комплексов продуктов распада КС с КЛ с формированием активного комплекса (АК) строения FeCl_2^+KL . При раскрытии лактонного цикла в АК образуется активный центр в виде резонансно-стабилизированного карбоксоний-иона [2].

Исходя из этих представлений, рост цепи можно представить как присоединение молекулы мономера к растущему карбоксоний-иону по механизму S_N2 .

Реакции дезактивации активного центра можно рассмотреть из молекулярных характеристик полученных олигомеров лактона. В табл. 1 представлены данные, из которых видно, что ММ олигомеров отличаются от ММ, рассчитанных по исходной концентрации КС.

Опыты показали, что выход олигомеров во всех случаях близок к количественному. Это свидетельствует об отсутствии в процессе реакций

Таблица 1

**ММ и ММР олигомеров ε -капролактона на различных катализаторах
($\alpha=0,93-0,97$)**

Катализатор	$[K]$, моль/л	T°	\bar{M}_n		$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
			эксперимент	расчет	
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PZnCl}_3]_2$	0,5	160	2 900	2 400	2,6
	0,38	160	6 700	2 700	1,5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PFeCl}_4$	0,5	160	3 400	2 000	2,8
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PFeCl}_4$	0,45	140	5 000	2 100	2,2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NFeCl}_4$	0,5	180	5 400	2 100	2,8
	0,1	180	8 000	9 500	3,2
	0,009	180	11 300	$1 \cdot 10^5$	3,3
	0,5	150	4 600	2 000	3,0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NFeCl}_4^*$	0,35	150	2 700	2 400	2,2
	0,34	170	6 100	2 500	1,5
	0,21	170	5 300	4 600	1,7
	0,12	170	5 800	8 200	1,6
	0,037	170	4 200	25 000	1,3

* КМЛ на основе указанной соли (состав 1 : 1).

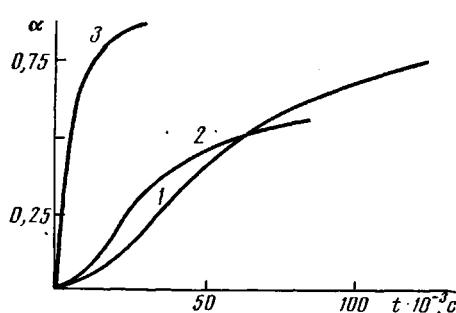


Рис. 3

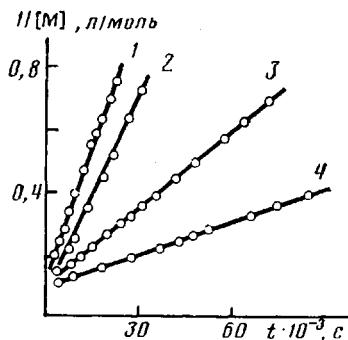


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации КЛ при 170° под действием $(C_2H_5)_3 \cdot (C_6H_5CH_2)NFeCl_4$ (1) и его комплексов с КЛ (1:1) непрогретого (2) и прогретого в вакууме при 100° (3). Концентрация катализатора 0,5 моль/л

Рис. 4. Анаморфозы кинетических кривых полимеризации КЛ под действием его комплекса с $(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)NFeCl_4$ (1:1) и концентрации 0,34 (1); 0,21 (2); 0,12 (3) и 0,037 моль/л (4)

обрыва. Однако при больших концентрациях КС молекулярные массы олигомеров значительно выше расчетных, а при низких — ниже. Эти факты свидетельствуют о наличии реакций дезактивации активных центров в процессе полимеризации. Описанная в работе [2] дезактивация за счет отрыва гидрид-иона от молекулы мономера растущим центром в данном случае маловероятна, так как процесс должен запределяться, а олигомер содержит двойные связи, чего не наблюдалось. Второй вариант дезактивации активных центров — отрыв хлор-иона от галогенида металла и присоединение к растущему концу цепи с образованием хлорангидридного конца. Проведенный УФ-спектральный анализ олигомеров показал отсутствие как двойных связей, так и хлорангидридных групп. Таким образом, характер концевых групп в олигомерах установить не удалось, а дезактивация активных центров в данном случае более сложный процесс, чем это описывается для процессов под действием галогенидов металлов.

Если рассмотреть процесс по ходу полимеризации по данным ГПХ (рис. 5), то видно, что зависимость концентрации АК от степени превращения проходит через максимум (кривая 2), число цепей сначала немного растет, а затем падает (кривая 3); в то же время степень полимеризации \bar{P}_n возрастает нелинейно и значительно быстрее, чем уменьшается число цепей (кривая 1). Такая картина возможна при рекомбинации растущих макромолекул аналогично тому, как это было описано при полимеризации простых циклических эфиров под действием катионных катализаторов [3, 4].

Рекомбинация цепей неизбежно должна сопровождаться регенерацией исходного катализатора вследствие обратимости процессов диссоциации исходной соли. Это подтверждается возобновлением полимеризации при добавлении свежей порции мономера по окончании процесса и отсутствием при этом роста ММ. На кинетических кривых таких «псевдоживущих» процессов S-образность постепенно исчезает; это свидетельствует о том, что полной обратимости равновесных процессов нет, по-видимому, вследствие разложения четвертичной аммониевой соли до третичного амина.

Таким образом, рекомбинация цепей при полимеризации сопровождается возникновением АК, способных вновь превращаться при добавлении свежей порции мономера в активный центр. Поскольку процесс рекомбинации конкурирует с ростом цепей, в реакционной смеси по окончании процесса должны быть и живые макромолекулы. Это должно неизбежно приводить к росту ММ после полимеризации при добавке свежей порции мономера. Однако как видно из табл. 1, роста ММ не только не происходит, но наблюдается даже некоторое уменьшение ММ олигомеров в последующих процессах. Эти факты позволили предположить, что дезакти-

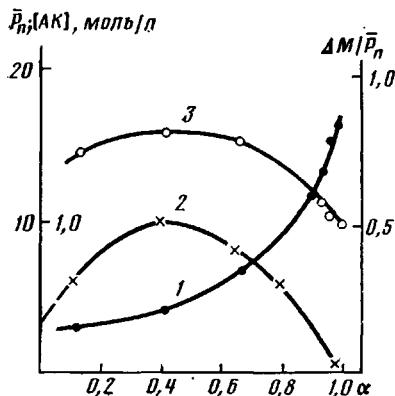


Рис. 5

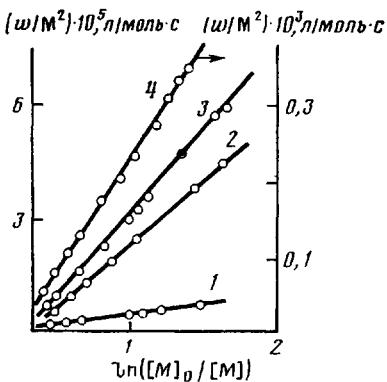


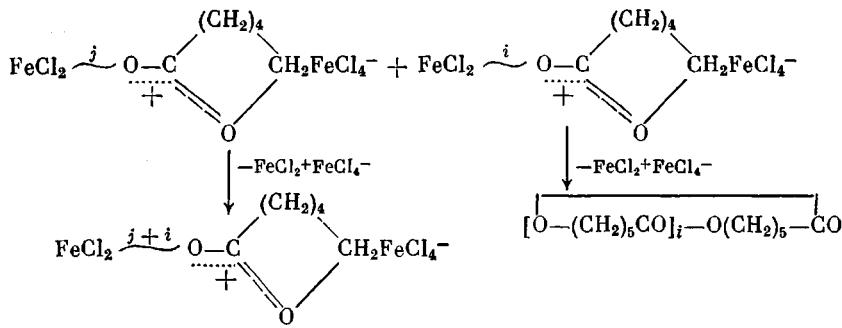
Рис. 6

Рис. 5. Зависимости степени полимеризации КЛ \bar{P}_n (1), концентрации активного комплекса (2) и числа цепей $\Delta M/\bar{P}_n$ (3) от степени превращения. КС — $(C_6H_5)_4PFeCl_4$ ($c=0,08$ моль/л, 180°)

Рис. 6. Зависимости в координатах уравнения (15) при полимеризации КЛ при 160° под действием КС: 1 — $(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)_2NzNCl_3$ ($c=0,3$ моль/л); 2 — $(C_6H_5)_4PFeCl_4$ ($c=0,5$ моль/л); 3 — $(C_4H_9)_4NFeCl_4$ ($c=0,08$ моль/л); 4 — $(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)NFeCl_4$ ($c=0,2$ моль/л)

вация протекает не только межмолекулярно с образованием снова растущих цепей, но и сопровождается внутримолекулярной циклизацией. Процесс циклизации растущих макромолекул описан как для простых, так и для сложных циклических эфиров в работах [5, 6].

Для проверки наличия процессов дезактивации был сделан анализ на концевые группы промытого водой продукта. При больших концентрациях катализатора олигомеры содержат OH- и COOH-группы в равных концентрациях и экспериментальные ММ совпадают с ММ, рассчитанными из содержания концевых групп. Очевидно, что в этих случаях процессы циклизации идут чрезвычайно медленно. С другой стороны, при малых концентрациях катализатора число COOH-групп значительно меньше рассчитанного из ММ олигомеров. Кроме того, в процессе с добавкой мономера в конце реакции первый олигомер содержал расчетное число COOH-групп, а второй лишь следы. По-видимому, процесс циклизации становится заметным лишь при достаточно больших длинах цепей. Поэтому реакции активных центров можно представить в виде процессов — рекомбинации и циклизации



Образующийся в каждой реакции АК при взаимодействии с мономером может начинать новую цепь. Таким образом, указанные выше реакции следует рассматривать как новый тип реакций передачи цепи в катионной полимеризации.

Из приведенных данных следует, что при рассмотрении кинетической схемы полимеризации следует учитывать три стадии — иницирование, рост цепи и дезактивацию активного центра. Второй порядок по мономеру для скорости полимеризации КЛ (уравнение (1)) позволяет считать, что скорости отдельных стадий иницирования и роста цепей имеют порядок по

мономеру не ниже первого и выше, чем для реакций дезактивации активного центра [7].

На стадии инициирования равновесные процессы можно записать



где A и C_1 — продукты диссоциации KC (R_4NCl , $FeCl_3$); C_2 — продукты диссоциации $FeCl_3$; C_3 — комплексы AK ; R^+ — активный центр. Обозначим $\sum(C_1 + C_2 + C_3) = C$. Поскольку образующиеся R^+ постоянно переключаются на процесс полимеризации, то можно предположить, что равновесия (2) и (3) устанавливаются быстрее, чем (4). Считая, что всегда $[A] = [C_1]$, стадию инициирования можно записать уравнением



где k_{ii} — эффективная константа скорости инициирования.

Стадии роста и дезактивации цепей можно представить как:



где k_p , k_d , k_u — константы скорости роста цепей, рекомбинации и циклизации; P — неактивные макромолекулы.

С учетом выражений (5)–(8) представим кинетическую схему полимеризации KL следующей системой дифференциальных уравнений:

$$-\frac{d[K]}{dt} = k_{ii}[K][M] \quad (9)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[R^+][M] \quad (10)$$

$$-\frac{d[R^+]}{dt} = k_{ii}[K][M] - k_u[R^+] - k_d[R^+]^2, \quad (11)$$

причем расходом мономера на стадии инициирования пренебрегаем. Ранее было показано, что для подобных кинетических схем катионных процессов в случае «медленного» инициирования применим метод «квазистационарных концентраций» [7]. Поскольку лимитирующей стадией является медленное равновесие (4), то инициирование в данном случае можно считать медленным. Тогда уравнение (11) принимает вид

$$k_d[R^+]^2 + k_u[R^+] - k_{ii}[K][M] = 0 \quad (12)$$

Решая квадратное уравнение для случая медленного инициирования, найдем концентрацию активных центров

$$[R^+] = (k_{ii}/k_u)[K][M]^2 \quad (13)$$

Подставив уравнение (13) в уравнение (10), получим окончательное выражение

$$w = -dM/dt = (k_p k_{ii}/k_u)[K][M]^2, \quad (14)$$

которое совпадает с экспериментальным выражением (1) для скорости полимеризации, что подтверждает правильность выбранной кинетической схемы и введенных ограничений. Преобразуя уравнение (14) в форму, удобную для графического анализа, после математических преобразований получим

$$w/[M]^2 = (k_p k_{ii}/k_u)[K]_0 + k_u \ln [M]_0/[M] \quad (15)$$

Таблица 2

Кинетические данные полимеризации КЛ под действием катализаторов и КМЛ

Катализатор	T°	$k_{\text{и}} \cdot 10^4$, л ² /моль ² ·с	$\frac{k_p}{k_{\text{и}}}$
$(C_6H_5)_4PFeCl_4$	140	0,25	—
$(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)_2NFeCl_4$	160	2,30	2,6
$(C_4H_9)_4NFeCl_4$	160	2,90	—
$(C_6H_5)_4PFeCl_4$	160	2,17	—
$(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)_2NFeCl_4$	200	22,0	—
$(C_6H_5)_3C_6H_5CH_2PFeCl_4$	200	19,5	—
$[(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)_2NZNCl_3]_2$	160	0,42	1,2
$[(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)_2NZNCl_3]_2$ (в полимере)	160	0,42	—
$[(C_6H_5)_3C_6H_5CH_2PZNCl_3]_2$	160	0,47	0,4
$[(C_2H_5)_3C_6H_5CH_2NZNCl_3]_2$	180	0,68	—
$[(C_2H_5)_3C_6H_5CH_2NZNCl_3]_2$	200	21,0	—
$[(C_6H_5)_3C_6H_5CH_2PZNCl_3]_2$	200	2,2	—
$(C_6H_5)_3C_6H_5CH_2PZNCl_3 \cdot H_2O$	200	4,2	—
$(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)_2NFeCl_4^*$	140	1,3	10,7
$(C_6H_5)_4PFeCl_4^*$	160	3,5	—
$(C_6H_5)_3C_6H_5CH_2PZNCl_3 \cdot H_2O^*$	160	1,33	—

* КМЛ на основе указанных катализаторов (состав 1 : 1).

На рис. 6 представлены экспериментальные зависимости в координатах уравнения (15) для разных КС, откуда видно, что линейность соблюдается в изученном интервале температур до глубоких стадий превращения. Полученные из уравнения (15) величины и отношения констант $k_p/k_{\text{и}}$ приведены в табл. 2, откуда видно, что $k_{\text{и}}$ зависит только от вида галогенида металла и не зависит от ониевой части КС. Скорости реакций дезактивации относительно скоростей роста велики, и для Zn-содержащих КС это отношение становится меньше единицы. Для систем с КМЛ для процессов дезактивации значительно уменьшается.

Вследствие большой доли реакций дезактивации для систем с КС происходит уширение ММР олигомеров и отношение M_w/M_n становится больше двух (табл. 1). Там же видно, что преобладание реакций роста для систем с КМЛ приводит к более узкому ММР (<2).

ЛИТЕРАТУРА

- Эстрина Г. А., Карапеев А. М., Кузаев А. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1839.
- Джавадян Э. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 6. С. 1317.
- Барзыкина Р. А., Коровина Г. В., Ольхова О. М., Эстрина Я. И., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 315.
- Барзыкина Р. А., Комратов Г. Н., Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 729.
- Эстрина Я. И., Энтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1612.
- Yamashita Y. // Polymer Preprints. 1979. V. 20. № 1. P. 126.
- Эстрина Я. И. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1968. 145 с.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
30.IV.1986

STUDY OF POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTONE UNDER
THE ACTION OF COMPLEX SALTS OF METALS HALIDES

Estrina G. A., Karateev A. M., Rozenberg B. A.

Summary

Kinetics of polymerization of ϵ -caprolactone under the action of complex compounds: $R_4N^+FeCl_4^-$, $R_4P^+FeCl_4^-$, $R_4N^+ZnCl_3^-$ and $R_4P^+ZnCl_3^-$ and properties of formed oligomers have been studied. Deactivation of active centres is shown to proceed as a reaction competing with chain propagation under the action of products of catalyst decay and to be a result of recombination and cyclization of growing macromolecules. The kinetic scheme of polymerization is proposed giving after treatment an equation well coinciding with experimental data.