

УДК 541(45+64):547.314

**ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ИНИЦИРОВАНИЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Эстрина Г. А., Карапеев А. М., Кузаев А. И.,
Розенберг Б. А.

В качестве катализаторов полимеризации ϵ -капролактона исследованы комплексные соединения аммониевых и фосфониевых солей и галогенидов металлов. Установлено, что комплексные соли в среде лактона распадаются равновесно с образованием свободного галогенида металла. Образование комплексов полимера с галогенидом металла приводит при 150–180° к образованию активных центров. Реакционная система имеет «псевдоживущий» характер.

Известно, что лактоны полимеризуются под действием катализаторов как катионного, так и анионного типов [1, 2]. Общим недостатком всех известных в настоящее время катализаторов полимеризации лактонов является их неустойчивость к воздействиям влаги и кислорода воздуха. Это вынуждает работать с ними в инертной атмосфере. Комплексные соли галогенидов металлов олиевого типа (КС) привлекли наше внимание тем, что лишены указанных недостатков, поскольку характеризуются отсутствием гигроскопичности и взаимодействия с кислородом воздуха при хранении. КС представляют собой сыпучие кристаллические вещества с довольно высокими температурами плавления. В связи с их доступностью, относительной дешевизной и легкостью синтеза эти соединения могут представлять интерес для практического использования.

Цель настоящей работы — изучение механизма взаимодействия ϵ -капролактона (КЛ) с КС, которые, как оказалось, являются эффективными катализаторами полимеризации КЛ.

Исследованные КС имеют следующие формулы и соответственно температуры плавления: $(C_2H_5)_3C_6H_5CH_2NFeCl_4$ (78°); $(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)_2NFeCl_4$ (69,5°); $(C_6H_5)_4NFeCl_4$ (127°); $(C_6H_5)_4PFeCl_4$ (205°); $(C_6H_5)_3(C_6H_5CH_2)PFeCl_4$ (114°); $[(C_2H_5)_3C_6H_5CH_2\cdot NZnCl_3]_2$ (121,5°); $(C_6H_5)_3C_6H_5CH_2NzNCl_3 \cdot H_2O$ (119°); $[(C_6H_5)_3C_6H_5CH_2PZnCl_3]_2$ (228,5°); $(C_6H_5)_3C_6H_5CH_2PZnCl_3 \cdot H_2O$ (205°).

Способ получения КС описан в работе [3]. Очистку проводили перекристаллизацией из воды или спирта, в зависимости от способа получения. КЛ перед употреблением перегоняли над гидридом Са ($T_{кип}=80^\circ/13,3$ Па). Реакцию изучали в массе без растворителя, так как сам КЛ является хорошим растворителем используемых КС и образующегося полимера. Кинетику полимеризации изучали калориметрически на калориметре марки ДАК-1 и методом ГЖХ на хроматографе марки ЛХМ-8МД с использованием катарометра. Для этого применяли колонки размером 100×0,3, наполненные целитом с жидкой фазой из ПЭО ($M=2\cdot 10^4$), модифицированной 3% $AgNO_3$. В качестве внутреннего стандарта использовали хлорбензол. ММ и ММР олигомеров изучали методом ГПХ на жидкостном хроматографе фирмы «Waters» по описанной ранее методике [2, 4]. Продукты реакции отмывали от катализатора кипячением в подкисленной 0,01 н. HCl воде и затем отмывали от кислоты водой. Отмытые полимеры не содержали ионов металла и хлора. Содержание групп COOH находили титрованием ацетонового раствора полимера 0,05 н. раствором KOH в спирте в присутствии тимолфталеина. Группы OH анализировали ИК-спектральным методом, описанным в работе [5], в кюветах из стекол толщиной 0,1 см на спектрофотометре UR-20. В качестве растворителя использовали пиридин. ИК-спектры смеси КЛ с КС снимали в эмульсиях с вазелиновым маслом. УФ-спектральный анализ проводили на спектрофотометре марки «Спеккорд» в кварцевых кюветах толщиной 1 см в метиленхлориде.

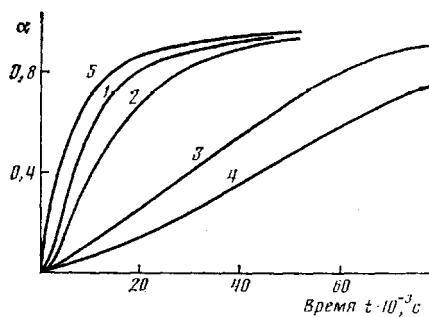


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации КЛ под действием комплексных соединений (0,5 моль/л) при 160°: 1 – $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NFeCl}_4$; 2 – $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PF}\text{eCl}_4$; 3 – $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}\text{ZnCl}_3]_2$; 4 – $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PZnCl}_3]_2$; 5 – комплекс $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NFeCl}_4$ с КЛ (1 : 1) (0,3 моль/л). α – степень превращения КЛ в полимер, t – время

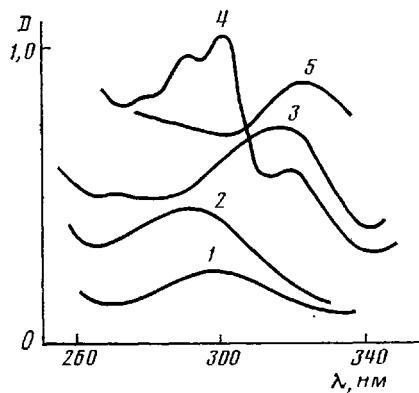


Рис. 2

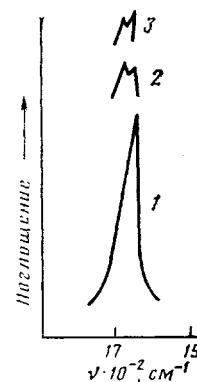


Рис. 3

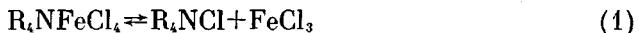
Рис. 2. УФ-спектры растворов модельных соединений: 1 – $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NCl}$; 2 – смесь КЛ+ $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NCl}$; 3 – $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NFeCl}_4$; 4 – смесь КЛ+ $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NFeCl}_4$; 5 – FeCl_3 . Концентрация в CH_2Cl_2 0,5–10⁻³ моль/л

Рис. 3. ИК-спектры (в вазелиновом масле): 1 – КЛ; 2, 3 – смеси КЛ с $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PFeCl}_4$ состава 1 : 1 (2) и 1 : 2 (3)

Исследовали взаимодействие КЛ с приведенными КС. Как и следовало ожидать, активность КС зависит и от вида металла, и от строения анионной и катионной части КС.

Из рис. 1 видно, что наиболее активны соли на основе аммония и галогенида Fe, затем фосфония и галогенида Fe, после этого идут по активности соли на основе аммония и галогенида Zn; наименее активны комплексы фосфониевых солей и галогенида Zn. КС, содержащие галогенид Zn, имеют мономерную и димерную формы в зависимости от способа получения. Более активны мономерные формы. Представляло интерес выяснить причины влияния строения КС на механизм и кинетику полимеризации КЛ, в частности, на стадию инициирования.

Полимеризация КЛ протекает при повышенных температурах (150–180°). Величина энергии активации процесса, определенная по начальным скоростям, довольно высока и составляет $125 \pm 0,5$ кДж/моль. Инициирование процесса, очевидно, начинается путем распада либо самих КС, либо их комплексов с КЛ. УФ-спектральный анализ показал, что КС в растворе КЛ и при комнатной температуре равновесно диссоциируют на исходные компоненты по реакции



Действительно, как видно из рис. 2, спектр КС в смеси с КЛ (кривая 4) резко отличается от спектра в инертном растворителе (кривая 3). Кроме полосы 315 нм, появляются интенсивные полосы 290 и 300 нм, которые

можно отнести к поглощению свободного (кривая 1) и сольватированного с лактоном R₄NCl (кривая 2). Полоса 315 нм, принадлежащая галогениду Fe, уменьшает свою интенсивность полос добавления КЛ к раствору КС, что также указывает на комплексообразование с КЛ ионов галогенида.

Из двух образующихся по реакции (1) соединений инициировать полимеризацию КЛ способен только галогенид металла [6]. Известно также, что четвертичные аммониевые соли не вызывают полимеризацию КЛ [7], однако продукты их термического распада по схеме



третичные амины, а также фосфины могут инициировать полимеризацию КЛ [8, 9]. Поэтому инициирование полимеризации КЛ в принципе возможно в рассматриваемой системе как на кислоте Льюиса, так и по анионному механизму. О преобладании того или иного механизма можно судить по строению продуктов реакции. Химическим и ИК-анализами установлено, что полученные олигомеры содержат концевые группы OH и COOH в равных количествах. По данным УФ-анализа олигомеры не содержат ароматических аминогрупп. Эти данные однозначно свидетельствуют о том, что третичный амин не участвует в инициировании полимеризации, так как в противном случае олигомеры содержали бы четвертичные аммониевые группы [7]. Таким образом, полимеризация, очевидно, протекает по катионному механизму, а термический распад по реакции (2) не вносит существенного вклада в процесс инициирования.

Рассмотрим механизм действия галогенидов металлов, в частности FeCl₃, на полимеризацию КЛ. Известно, что эта соль в полярных растворителях в свободном виде не существует, а диссоциирует на ионы [10, 11] по реакции



Диссоциация FeCl₃ легко может быть доказана при сравнении УФ-спектров смесей КЛ с КС и с FeCl₃. Оказалось, что эти спектры идентичны в области поглощения ионов FeCl₄⁻ (240, 315 и 365 нм), а добавки КЛ уменьшают интенсивность поглощения этих полос. С другой стороны, ИК-спектральный анализ смесей КЛ с КС показал расщепление полосы поглощения карбонильной группы в области 1750 см⁻¹ на два пика и смещение второго пика в длинноволновую область (1720 см⁻¹), как это видно на рис. 3. Указанные факты свидетельствуют о комплексообразовании ионов с КЛ.

Образование комплексов КЛ с КС наблюдалось даже визуально при смешении растворов этих веществ в ацетоне или ДМФА. При соотношении 1 : 1 из раствора выпадает кристаллический осадок, нерастворимый в исходных растворителях. Высушенные при комнатной температуре кристаллы вызывают полимеризацию КЛ с той же скоростью, что и на КС. Но если эти кристаллы предварительно прогреть в вакууме при 100–120°, скорость полимеризации резко возрастает (рис. 1, кривая 5). Таким образом, после прогревания реакция (3) практически нацело смещается вправо с образованием активных комплексов. S-образность на кинетических кривых исчезает. Очевидно, что S-образность обусловлена именно равновесными процессами распада КС в среде КЛ, а предварительно приготовленный комплекс (КМЛ) является самостоятельным катализатором полимеризации, значительно более эффективным, чем исходный КС.

Спектральные и кинетические данные были подтверждены данными ГПХ, на основании которых удалось установить природу образующихся частиц в системе КЛ – КС. Смесь в соотношении 1 : 1 исследовали до и после прогревания (рис. 4). На гель-хроматограммах имеется ряд пиков, разделенных по методике [12] путем использования модельных веществ. Идентифицированные пики были нанесены на калибровочный график. В табл. 1 приведены количественно вычисленные доли каждого идентифицированного на хроматограммах компонента, а именно, КЛ·(FeCl₂⁺, FeCl₄⁻), V_R=29,75 – пик V; КЛ·(FeCl₄⁻), V_R=21,75 – пик IV; КЛ·(FeCl₂⁺),

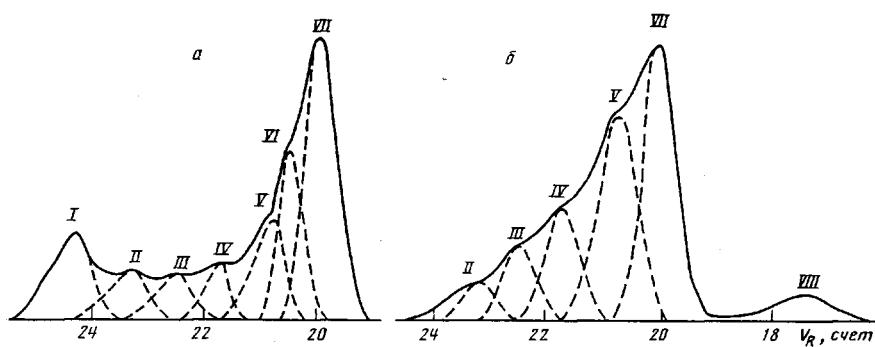


Рис. 4. Кривые ГПХ равномольной смеси $\text{KJ}^+ (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NFeCl}_4$ до (а) и после прогревания в вакууме при 120° (б)

$V_R=22,50$ — пик III¹. После прогревания доля пика IV и V в смеси увеличивается почти в 2 раза, а доля пика III уменьшается, по-видимому, из-за его расщепления. Очевидно, что пики III и V являются теми активными комплексами, при участии которых образуются активные центры роста цепей. Прочность вновь образованных активных комплексов велика, поскольку они требуют для своего распада повышенных температур.

Из табл. 1 также видно, что смесь КЛ и КС до прогревания содержит равновесные концентрации свободного КС, ($V_R=20,50$ — пик VI), комплекса недиссоциированного КЛ с КС, ($V_R=20,0$ — пик VII, третичного амина, ($V_R=23,25$ — пик II). В результате термического распада пиков III и V непреректировавший КЛ (пик I) полностью исчезает и образуется небольшое количество олигомера с $M=1,2 \cdot 10^3$, пропорциональное исходной доле активных комплексов III. Непрерывное образование III идет за счет разложения КС, пик которого после прогревания на хроматограмме исчезает. Доля третичного амина после прогревания остается неизменной, что сви-

Таблица 1

Доля продуктов диссоциации $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NFeCl}_4$ с КЛ при соотношении 1 : 1
и комнатной температуре

Номер пика на хроматограмме	Продукты диссоциации	Содержание продукта в смеси, доли	
		до прогревания	после прогревания в вакууме при $100-120^\circ$
I	Капролактон	0,11	0,0
II	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	0,06	0,053
III	КЛ·(FeCl_2^+)	0,07	0,01
IV	КЛ·(FeCl_4^-)	0,07	0,15
V	КЛ·($\text{FeCl}_2^+ \dots \text{FeCl}_4^-$)	0,13	0,28
VI	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NFeCl}_4$	0,23	0,0
VII	КЛ·[$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NFeCl}_4$]	0,35	0,36
VIII	Олигомер	0,0	0,06

Таблица 2

Доля промежуточных продуктов диссоциации КС по ходу полимеризации КЛ при 180° под действием $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PFeCl}_4$ (0,08 моль/л)

Опыт, №	Степень превращения α	Доля комплексов по пикам на хроматограмме рис. 5			
		VII	V	IV	III
1	0,12	0,040	0,027	0,025	0,210
2	0,41	0,050	0,035	0,010	0,091
3	0,66	0,013	0,005	0,006	0,032
4	0,91	0,003	0,005	0,006	0,010

¹ Анион III и катион IV выходят на гель-хроматограмме в виде продуктов гидролиза водой, содержащейся в растворителе.

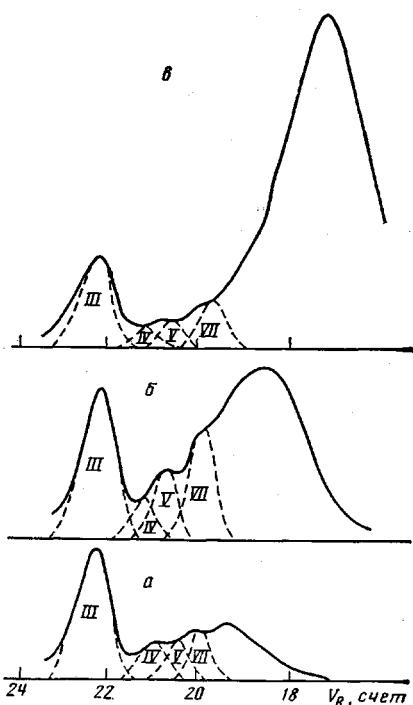


Рис. 5

Рис. 5. Кривые ГПХ олигомеров, образующихся в процессе полимеризации КЛ под действием $(C_6H_5)_4PFeCl_4$ (0,08 моль/л) при 160° и степенях превращения 0,12 (а), 0,41 (б) и 0,66 (в)

Рис. 6. Кинетические кривые «псевдоживущего» процесса полимеризации КЛ под действием $(C_6H_5)_4PFeCl_4$ при 180° . Стрелками указаны моменты добавления новых порций КЛ. Концентрации катализатора 0,08 (1); 0,04 (2); 0,023 (3) и 0,012 моль/л (4)

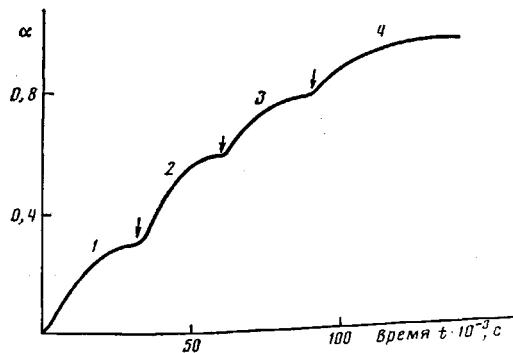


Рис. 6

действует о низкой конкурентной способности анионной полимеризации КЛ в исследуемом процессе.

Комплексообразование и возникновение активных частиц наблюдается и по ходу полимеризации, как это видно из рис. 5. В табл. 2 приведены доли образующихся частиц по ходу реакции (доли мономера и олигомера не приведены). Доля активных комплексов (пик III) максимальна на начальных стадиях. Поскольку система сильно разбавлена, то равновесие сдвинуто в сторону образования активного комплекса. Из табл. 2 видно, что на начальной стадии его концентрация более 20% от исходной смеси. Затем при уменьшении концентрации мономера по ходу реакции его доля падает, а скорость реакции уменьшается. Доля соединения с противоионом $FeCl_4^-$ по ходу реакции падает, очевидно, вследствие его ассоциации по реакции (3) с образованием вновь галогенида металла. Доля этой реакции возрастает по мере расходования КЛ и достигает максимальной величины после исчерпания КЛ.

Если добавить в прореагированную реакционную смесь свежую порцию мономера, равновесие вновь сдвигается вправо. В результате происходит подпитка системы активными комплексами. Таким образом, процесс является как бы «псевдоживущим» и его фактически можно возобновлять многократно, как это видно из рис. 6. S-образность последующих процессов постепенно уменьшается, так как исходный КС в первом процессе равновесно распался лишь к концу реакции, в последующих процессах его равновесный распад практически закончился и инициирование включает высокотемпературный распад комплексов III и V.

Что касается химии активных центров, образующихся при термическом распаде активных комплексов, на основе ранее развитых представлений о катионной полимеризации лактонов [13] их можно представить как резонансностабилизированные карбоксоний-ионы.

ЛИТЕРАТУРА

- Cherdron H., Chese H., Korto P. // Makromolek. Chem. 1962. B. 56. S. 179.
- Yamashita Y., Ishikawa I., Tsuda T. // Kogyo Kagaku Zassi. 1964. V. 67. № 1. P. 252.
- Каратеев А. М., Бурмистров С. И., Мошинская Н. К. А. с. 307601 СССР // Б. И. 1973, № 4.

4. Кузаев А. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1146.
5. Eugene A., Burns E. A., Muraca R. F. // Analyt. Chem. 1959. V. 31. № 3. P. 397.
6. Пат. 3110563 ФРГ.
7. Эстрина Г. А. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980. 163 с.
8. Jaacks V., Mathers N. // Makromolek. Chem. 1970. В. 131. S. 295.
9. Mayne N. R. // Chem. Technol. 1972. V. 2. № 2. P. 728.
10. Friedman H. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 5.
11. Swanson T. B., Lanrie V. W. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 1. P. 244.
12. Барзыкина Р. А., Радугин В. С., Кузаев А. И., Эстрина Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1440.
13. Джавадян Э. А. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1972. 158 с.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10.III.1986

**FEATURES OF THE MECHANISM OF INITIATION
OF POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTONE UNDER THE ACTION
OF COMPLEX COMPOUNDS OF METALS HALIDES**

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

S u m m a r y

The complex compounds of ammonium and phosphonium salts and halides of metals have been studied as catalysts of polymerization of ϵ -caprolactone. The equilibrium dissociation of complex salts in lactone medium with formation of free metal halide is shown. The formation of complexes of the monomer with metal halide at 150-180° results in formation of active centres. The reaction system is of the «pseudo-living» type.