ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXXI 1989 № 11

УДК 541(14+64):547.466

Р. И. Дрягилева, Т. С. Иванова

ФОТОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ε-КАПРОЛАКТОНА

Представлены результаты, полученные при изучении кинетических закономерностей катионной полимеризации ε-капролактона при УФ-облучении в присутствии трифенилсульфонийгексафторфосфата, генерирующего в результате фотолиза кислоту Бренстеда HPF_6. Начальная скорость полимеризации ε-капролактона прямо пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5–0,4 и концентрации мономера в степени –(0,9–0,7), рост цепи протекает на полностью диссоциированных ионах вплоть до 70%-ной конверсии мономера. В темновом режиме процесс полимеризации ε-капролактона характеризуется отсутствием автоускорения, порядок реакции по инициатору в этих условиях также <1. Значения ММ и кинетические параметры полимеризации свидетельствуют о протекании передачи цепи с регенерацией инициатора.

Одной из давно привлекающих внимание исследователей является проблема создания полимерных материалов с использованием фотохимического инициирования. Наименее исследованы эти процессы при полимеризации гетероциклических соединений, хотя с появлением так называемых скрытых инициаторов, в частности сульфониевых и иодониевых солей, генерирующих при УФ-облучении кислоты Бренстеда и Льюиса [1], возможности метода фотохимического инициирования существенно расширились.

Среди широкого круга гетероциклических соединений большой интерес представляют лактоны [2]. В литературе имеются патентные данные о полимеризации β-пропиолактона при УФ-облучении в области 200–360 нм, выход полилактона составляет 0,6–5,5% [3]; известно также о полимеризации ε-капролактона при УФ-облучении при 333 К в присутствии диарилиодониевых солей [4]. Однако данных о кинетических закономерностях этих процессов в литературе практически нет.

В настоящей работе изучены основные кинетические закономерности полимеризации ε-капролактона при УФ-облучении в присутствии трифенилсульфонийгексафторфосфата (**ТФСФ**), генерирующего при фотолизе кислоту Бренстеда HPF_6 [1].

Источником УФ-излучения служила лампа высокого давления ДРТ-220, помещенная в охлаждаемый корпус. Кинетику полимеризации исследовали в стеклянном дилатометре с плоским кварцевым окошком [5] при 298 К в метиленхлориде с применением магнитной мешалки. Расстояние от лампы до поверхности дилатометра во всех опытах было 17 см. Мономер (т. кип. 353–355 К при p=2,66 Па, n_D^{20}=1,4620–1,4625), метиленхлорид (т. кип. 313 К) и инициатор (т. пл. 483 К) очищали по известным методикам [6, 7]. Заполнение дилатометра проводили на вакуумной установке (остаточное давление $(1-2)\cdot10^{-2}$ Па).

Данные по фотохимически инициированной полимеризации ε-капролактона приведены в таблице. Видно, что полимеризация протекает со сравнительно высокими скоростями, выход полимера за 2–3 ч в ряде опытов составляет 70–75%. Полимеризация ε-капролактона при УФ-облучении в течение 3 ч в отсутствие ТФСФ не наблюдается. Следует отметить, что в процессе облучения появляется интенсивное окрашивание реакционной смеси, причина которого пока неясна. ММ поликапролактона,

Экспериментальные данные фотохимически инициированной полимеризации ε-капролактона при 298 К

Опыт, №	$[M]_0$, моль/л	$[C]_0 \cdot 10^{-2}$ (в пересчете на ион PF_6^-), моль/л	Время полимеризации, мин	Выход полимера, %	$M_\eta \cdot 10^{-3}$
1	5,39	1,61	160	53,0	66
2	5,45	1,62	180	68,2	–
3	2,73	1,61	160	61,2	61
4	4,11	1,61	230	71,7	63
5	1,37	1,61	140	77,0	155
6	2,58	3,22	120	46,3	39
7	2,83	0,80	140	44,6	47
8	2,68	0,80	100	27,3	50
9	0,58	1,61	65	38,3	10
10 *	3,10	0,77	180	35,2	67
11 *	3,10	1,16	180	44,7	48
12 *	3,10	0,38	180	24,8	53

* Опыты проведены в темновом режиме.

найденные из значений вязкости, несколько меньше рассчитанных по стехиометрическому соотношению с учетом конверсии.

Кинетические кривые полимеризации ε-капролактона в полулогарифмических координатах (рис. 1) представляют собой прямые линии с изломом, который указывает на автоускорение на начальной стадии процесса. Последнее, вероятно, обусловлено протекающим во времени фотолизом исходной триарилсульфониевой соли. Действительно, теоретически рассчитанная на основании литературных данных [1, 7] кривая фотолиза ТФСФ свидетельствует о том, что полная конверсия достигается при облучении лампой ДРТ-220 через 60—65 мин. Таким образом, реакция распада ТФСФ является лимитирующей на начальной стадии полимеризации ε-капролактона при фотохимическом инициировании. В результате обработки кинетических кривых найдены наблюдаемые приведенные скорости реакции полимеризации как тангенсы углов наклона кинетических кривых на участках до 10%-ного превращения мономера ($\mathrm{tg}\,\alpha_1$) и на участках при 100%-ной расчетной конверсии ТФСФ ($\mathrm{tg}\,\alpha_2$) в пределах 20—40% превращения по мономеру.

На рис. 2 приведены зависимости наблюдаемых приведенных скоростей полимеризации от концентрации инициатора и мономера, из которых видно, что при фотохимическом инициировании с использованием ТФСФ соблюдается прямая пропорциональная зависимость скорости полимеризации ε-капролактона от концентрации инициатора в условиях практически неизменной диэлектрической проницаемости реакционной смеси во всех приводимых опытах и обратная пропорциональная зависимость концентрации мономера. Найденные зависимости приведенной скорости полимеризации согласуются с определенными порядками реакции по инициатору и мономеру, меняющимися в процессе полимеризации в пределах 0,5—0,4 и —(0,9—0,7) соответственно.

Важнейшие вопросы катионной полимеризации ε-капролактона при инициировании диалкилоксониевыми солями подробно освещены в серии работ [6, 8, 9], из которых следует, что начальные скорости полимеризации ε-капролактона не зависят от концентрации мономера и определяются только концентрацией активных центров или инициатора; рост цепи протекает на свободных ацильных ионах до глубоких степеней превращения. В более ранних работах [10] было показано, что скорость полимеризации ε-капролактона, инициированной протонными кислотами, имеет экстремальную (с максимумом) зависимость от концентрации инициатора; такая же зависимость наблюдалась и для величины ММ.

Сравнение полученных экспериментальных данных с литературными позволяет сделать заключение о том, что начальная стадия фотоинициированной полимеризации ε-капролактона описывается уравнением (в ин-

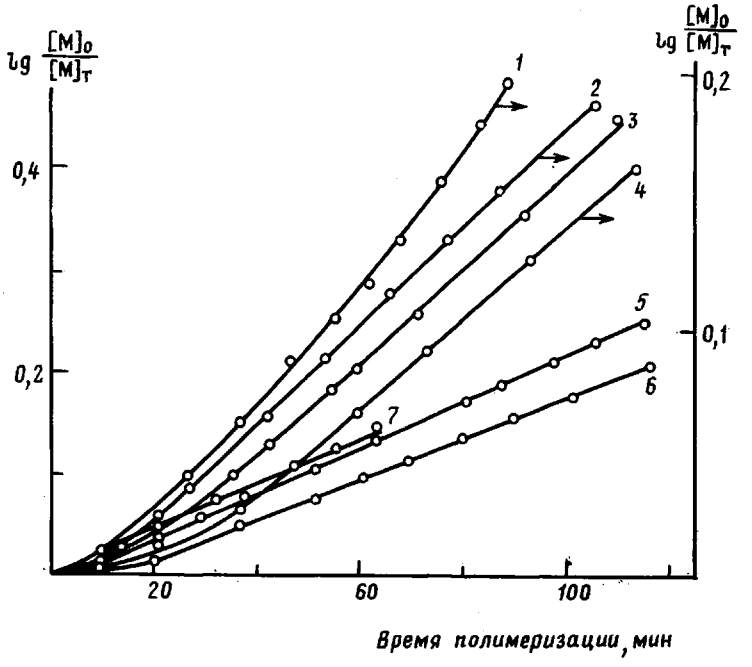

Рис. 1

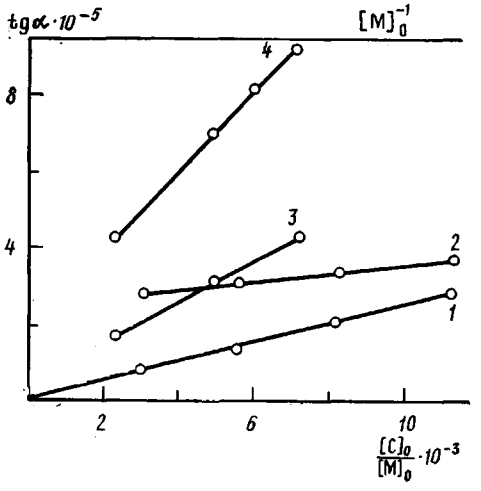

Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые фотохимически инициированной полимеризации ε-капролактона при $[M]_0=2{,}85$ (*1*, *3*, *4*); 1,37 (*2*); 4,11 (*5*); 5,37 (*6*) и 0,58 моль/л (*7*); $[C]_0=1{,}61\cdot10^{-2}$ (*2*, *3*, *5–7*); $3{,}22\cdot10^{-2}$ (*1*) и $0{,}80\cdot10^{-2}$ моль/л (*4*)

Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации от концентрации инициатора (*1*, *2*) и мономера (*3*, *4*) до 10%-ной (*1*, *3*) и 40%-ной конверсии (*2*, *4*)

тегральной форме) — $\lg\frac{[M]_0}{[M]_т}=\frac{k_р}{k}[C]^n[M]^m$ аналогичным уравнению скорости полимеризации ε-капролактона при инициировании диалкилоксониевой солью [8]. Величина $k_р/k$, найденная из зависимости $\lg \operatorname{tg}\alpha_1-\lg[C]_0$ при фотохимическом инициировании полимеризации ε-капролактона (298 К), равна $(4-5)\cdot10^{-5}$. Значительно меньший единицы порядок реакции по инициатору объясняется, по-видимому, тем, что только часть ионов находится в активном состоянии и способна инициировать полимеризацию. Ранее порядок по инициатору <1 был найден в работе [7] при полимеризации эпоксидов в присутствии фотохимических инициаторов. Экстремальной зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора, имеющей место при инициировании протонными кислотами [9], в пределах исследуемых концентраций мы не обнаружили.

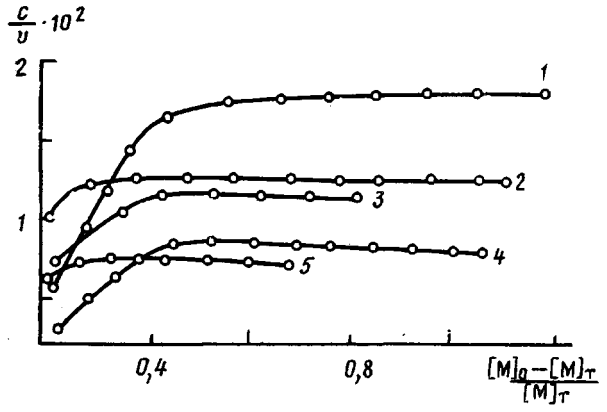

Рис. 3

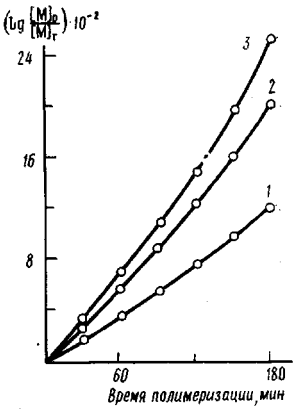

Рис. 4

Рис. 3. Кинетические зависимости фотохимически инициированной полимеризации ε-капролактона. $[M]_0$=2,88 (*1–3*); 1,37 (*4*) и 5,40 моль/л (*5*); $[C]_0=3{,}22\cdot10^{-2}$ (*1*); $1{,}61\cdot10^{-2}$ (*2, 4, 5*) и $0{,}80\cdot10^{-2}$ моль/л (*3*)

Рис. 4. Кинетические кривые фотохимически инициированной полимеризации ε-капролактона в темновом режиме с предварительной генерацией инициатора при УФ-облучении. $[M]_0$=3,10 моль/л (*1–3*); $[C]_0=0{,}38\cdot10^{-2}$ (*1*); $0{,}77\cdot10^{-2}$ (*2*) и $1{,}16\cdot10^{-2}$ моль/л (*3*)

Согласно литературным данным, по мере превращения мономера в полимер возрастает вероятность протекания реакции роста цепи при ассоциации растущих катионов с анионами [8]. Данные рис. 3, т. е. соблюдение параллельности оси абсцисс зависимости c/v от $([M]_0-[M]_т)/[M]_т$ и практически не меняющееся значение порядка реакции по инициатору (0,5–0,4) свидетельствуют о том, что рост цепи при фотохимически инициированной полимеризации ε-капролактона протекает на свободных ионах вплоть до 70% превращения. Восходящий ход кривых на первоначальном участке обусловлен возрастающей концентрацией ионов PF_6^- (обозначенной как $[C]_0$), образующихся в результате фотолиза исходной трифенилсульфониевой соли.

Соответствие скорости полимеризации приведенному выше уравнению предполагает сохранение зависимости $\Delta M/[C]_0=\bar{P}$, однако в условиях нашего эксперимента эта зависимость не сохраняется. Это, возможно, обусловлено тем, что соотношение «живущих» полимерных концов и «мертвых» мало. Последнее в свою очередь может быть результатом неконтролируемой передачи цепи при регенерации инициатора [11] на продукты, образующиеся при фотолизе исходной соли, а также на мономер.

Поскольку при фотолизе ТФСФ генерируется достаточно стабильная кислота HPF_6, представляло интерес исследовать кинетику полимеризации ε-капролактона в отсутствие УФ-облучения. Для этой цели облучали в течение 90 мин раствор ТФСФ в метиленхлориде, затем выключали лампу и вводили мономер. На рис. 4 приведены полулогарифмические кривые полимеризации ε-капролактона в темновом режиме, из которых видно, что полимеризация в условиях предварительного фотолиза исходной трифенилсульфониевой соли, приводящего к генерации каталитически активных центров, устойчивых в растворителе, протекает без автоускорения, т. е. практически с постоянной скоростью. При этом скорость полимеризации ε-капролактона на стационарном участке кинетической кривой практически совпадает со скоростью полимеризации при активации ТФСФ УФ-облучением в присутствии мономера и рост цепи протекает без ассоциации ионов. Этот экспериментальный факт позволяет предполагать, что роль УФ-облучения в основном сводится к генерации активного инициатора. Порядок реакции в темновом режиме равен 0,3, что подтверждает наше предположение о расходе части активных цент-

ров на побочные реакции, не ведущие к полимеризации. Значения ММ (таблица) поликапролактона, полученного при полимеризации в темновом режиме, соизмеримы с таковыми для полимера, полученного при УФ-облучении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Crivello I. V., Lam I. H.* // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1976. № 56. P. 383.
2. *Ваучский Ю. П., Зайчук З. С.* // Пласт. массы. 1987. № 6. С. 6.
3. Пат. 6392 Япония. РЖХим. 1966. 9С289П.
4. *Crivello I. V., Lam I. H.* // Macromolecules. V. 10. № 6. P. 1307.
5. *Чайко А. К., Спирин Ю. Л., Магдинец В. В., Дрягилева Р. И.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 96.
6. *Ludvig E. B., Belenkaja B. G.* // J. Macromolec. Sci. Chem. 1974. V. 8(4). P. 819.
7. *Харченко В. И., Чайко А. К., Магдинец В. В., Пашинник В. Е., Марковский Л. Н.* // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 1. С. 29.
8. *Беленькая Б. Г., Левенко А. И., Людвиг Е. Б.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 559.
9. *Lundberg R. D., Koleske I. V., Wischmann K. B.* // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 10. P. 2915.
10. *Von Cherdon H., Ohse H., Korte F.* // Makromlek. Chem. 1962. B. 56. № 3. S. 179.
11. Катионная полимеризация/Под ред. Плеша П. М., 1966. С. 244.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию 15.03.88

R. I. Dryagileva, T. S. Ivanova

PHOTOCHEMICALLY INITIATED POLYMERIZATION OF ε-CAPROLACTONE

Summary

Kinetic regularities of cationic polymerization of ε-caprolactone under UV-irradiation in the presence of triphenylsulfonium hexafluorophosphate generating the Brönsted acid HPF_6 as a result of photolysis have been studied. The initial rate of polymerization of ε-caprolactone is proportional to the initiator concentration in the 0.5-0.4 power and monomer concentration in the −(0.9-0.7) power. Chain propagation proceeds on completely dissociated ions up to 70% conversion of a monomer. In the dark regime polymerization of ε-caprolactone is characterized by the absence of autoacceleration, the reaction order towards the initiator is <1 in these conditions. MM values and kinetic parameters of polymerization point out the chain transfer with regeneration of an initiator.