

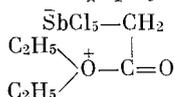
А. К. ХОМЯКОВ, Е. Б. ЛЮДВИГ

**МЕХАНИЗМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ β-ПРОПИОЛАКТОНА**

(Представлено академиком Б. А. Долгопловским 30 III 1971)

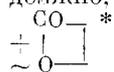
Лактоны хорошо полимеризуются как по катионному, так и по анионному механизмам. В опубликованных работах по катионной полимеризации лактонов (<sup>1-4</sup>) приводятся данные, качественно характеризующие процесс в присутствии различных инициаторов. Предлагаемые при этом схемы процесса основаны главным образом на предполагаемой аналогии их с процессами полимеризации простых циклических эфиров.

Настоящая работа посвящена исследованию механизма полимеризации β-пропиолактона (ПЛ) кинетическим методом. Кинетика изучалась dilatометрически (контракция при полимеризации ПЛ составляет 14,5%) в растворе хлористого метилена. Заполнение dilatометра проводилось в условиях вакуума тщательно очищенными реагентами. В качестве катализатора полимеризации ПЛ был выбран продукт взаимодействия  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{SbCl}_5$  с эфиром. Основанием для выбора этого катализатора послужила предполагаемая близость его структуры к структуре ионов, присутствующих в системе при полимеризации ПЛ, и тот факт, что процесс полимеризации в его присутствии протекает стационарно. При смешении в условиях вакуума  $\text{CH}_3\text{COSbCl}_5$  и диэтиловый эфир образуют твердый продукт красного цвета. Этот процесс сопровождается выделением газообразного соединения, которое было идентифицировано как HCl. На основании этих данных и данных элементарного анализа полученному продукту была предположительно написана формула



Процесс полимеризации ПЛ в выбранных условиях протекает практически до полного расходования мономера. Кинетические кривые полимеризации ПЛ при вариации исходных концентраций мономера приведены на рис. 1. Как видно, процесс характеризуется необычной кинетикой, при которой начальные скорости не зависят от концентрации мономера. В полупологарифмических координатах кривые рис. 1а дают прямые линии, имеющие различный наклон к оси абсцисс, причем с увеличением исходной концентрации мономера тангенс угла наклона ( $\text{tg } \alpha$ ) уменьшается (рис. 1б). На рис. 2 приведены наблюдаемые линейные зависимости  $\text{tg } \alpha$  от концентрации катализатора и обратной величины концентрации мономера.

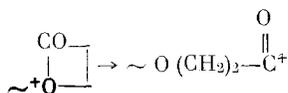
Обнаруженные закономерности резко отличаются от закономерностей, наблюдаемых при полимеризации простых циклических эфиров и ацеталей. Они свидетельствуют о том, что в рассматриваемой системе концентрация активных центров определяется исходными концентрациями катализатора и мономера и не изменяется в ходе процесса. Такое поведение ПЛ в процессе полимеризации может быть объяснено при учете следующих обстоятельств: 1) раскрытие лактонового цикла по катионному механизму должно, по-видимому, проходить через стадию образования иона



который ввиду высокой стабильности ацильного катиона и

\* Здесь и далее противоион для простоты опущен.

большой напряженности цикла ПЛ должен легко раскрываться по ацильной связи



Ионная пара с ацильным катионом, таким образом, представляется наиболее вероятным активным центром при полимеризации ПЛ, а акт роста це-

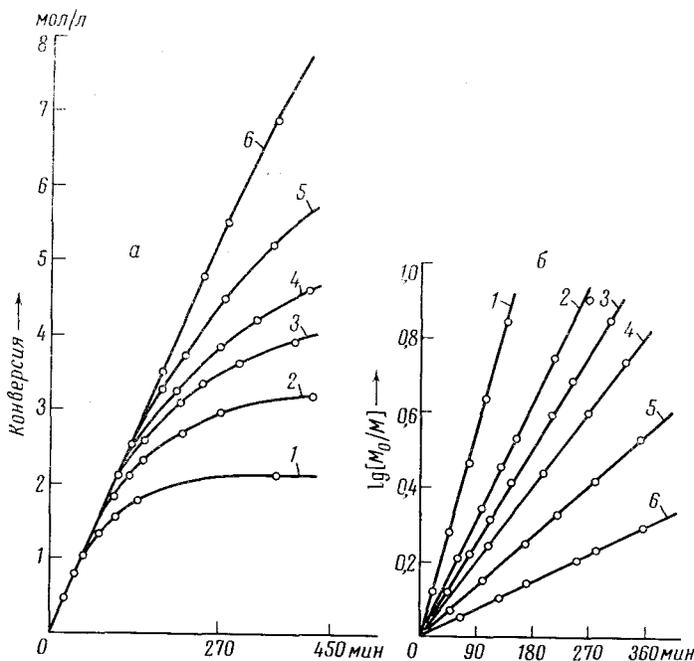
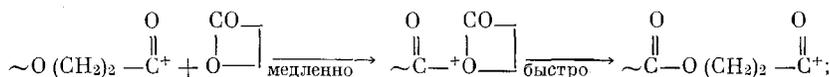
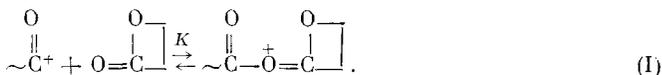


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ПЛ при различных концентрациях мономера (мол/л) в различных координатах (а и б): 1 —  $M_0 = 2,13$ ; 2 — 3,20; 3 — 4,36; 4 — 5,10; 5 — 6,90; 6 — 12,40.  $t = 20^\circ \text{C}$ ,  $C = 2,70 \cdot 10^{-3}$  мол/л

пи может быть представлен следующим образом



2) вместе с тем наиболее основным из двух атомов кислорода в молекуле ПЛ является карбонильный кислород\*, что создает условия для связывания ацильного иона по обратимой реакции



Реакция (I) возможна с участием как молекулы мономерного ПЛ, так и мономерных звеньев поли-ПЛ, причем константы равновесия  $K$  в обоих случаях должны быть близки между собой, что следует из данных по основностям ПЛ и сложных эфиров (так, по данным Кагиа (6), смещение частоты O—D-связи при смещении дейтерированного метанола с соответ-

\* Так, известно, что именно по карбонильному кислороду происходит протонирование карбоновых кислот и их эфиров (3).

ствующим сложным эфиром равны 34 (для ПЛ) и 33 см<sup>-1</sup> (для метилпропионата)).

Рассмотрим с учетом приведенных рассуждений кинетику процесса полимеризации ПЛ в рассматриваемой системе. Константа равновесия  $K$  (I) может быть выражена следующим образом:  $K = (C - X) / (XM_0)$ , где  $C$  — концентрация катализатора,  $X$  — концентрация ацильных ионов, а  $M_0$  — исходная концентрация мономера. Предполагается, что константа  $K$  практически не изменяется по ходу полимеризации, т. е. при замене молекул мономера мономерными звеньями в полимере. Отсюда  $X = C / (KM_0 + 1)$ , или при  $KM_0 \gg 1$

$$X = C / KM_0. \quad (4)$$

Скорость полимеризации равна соответственно

$$-dM/dt = k_p MX = k_p MC / KM_0, \quad (2)$$

где  $k_p$  — константа скорости роста цепи. Интегрируя, получаем

$$\ln (M_0/M) = k_p Ct / KM_0, \quad (3)$$

откуда

$$\operatorname{tg} \alpha = k_p C / KM_0, \quad (4)$$

где  $\alpha$  — угол наклона конверсионной прямой в координатах  $\ln (M_0/M) - t$  к оси абсцисс.

Выражения (2) — (4) хорошо описывают наблюдаемые кинетические закономерности (рис. 1—3). Действительно, как следует из (2), начальные скорости полимеризации должны определяться соотношением  $-dM_0/dt = k_p C / K$ , т. е. должны быть функцией лишь концентрации катализатора и не зависеть от концентрации мономера (см. рис. 1). В полулогарифмических координатах процесс должен описываться прямыми линиями с тангенсом угла наклона прямо пропорциональным  $C$  и обратно пропорциональным  $M_0$  (см. рис. 2).

Из данных рис. 2 найдено отношение  $k_p/K$  при 20° С. Одна и та же величина 0,165 была получена из зависимости  $\operatorname{tg} \alpha$  от концентрации катализатора и концентрации мономера, что подтверждает правильность предложенной схемы.

При выводе уравнений (2) — (4), описывающих процесс, предполагалось, что скорость иницирования мало отличается от скорости роста, а скорость обрыва цепи в выбранных условиях ничтожно мала, т. е. мы имеем дело с «живущими» полимерными ионами. Основанием для этих предположений явились природа выбранного катализатора и отсутствие индукционного периода, с одной стороны, и стабильность ацильного катиона — с другой.

Рассмотренный механизм процесса, таким образом, предполагает, что концентрация активных центров, ведущих процесс, составляет лишь небольшую часть общего числа ионов, которые присутствуют в системе. Доля «связанных» и таким образом неактивных в процессе полимеризации ионов должна определяться положением равновесия (I), которое, в свою очередь, зависит от концентрации и основности присутствующих в системе электронодонорных групп.

Для проверки и дополнительного подтверждения предложенного механизма был поставлен опыт по полимеризации ПЛ в присутствии поли-ПЛ. ПЛ в концентрации 2,8 мол/л (2,5 мол/л с учетом последующего разбавле-

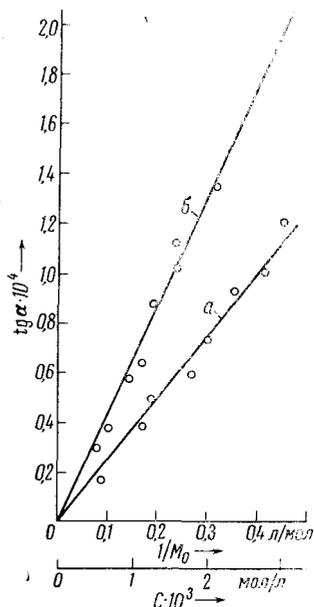


Рис. 2. Зависимость  $\operatorname{tg} \alpha$  от исходной концентрации катализатора (а) и мономера (б),  $t = 20^\circ$ ; а —  $M_0 = 4,36$  мол/л; б —  $C = 2,70 \cdot 10^{-3}$  мол/л

ния) был полностью заподимеризован, после чего в систему была введена новая порция ПЛ, концентрация которого составляла 1,5 мол/л. Из рис. 3 видно, что полимеризация второй порции мономера протекает со скоростью, меньшей, чем скорость аналогичного процесса в отсутствие полимера. Понижение скорости при этом в точности соответствует рассчитанному по формуле (4) с учетом концентрации загруженного полимера.

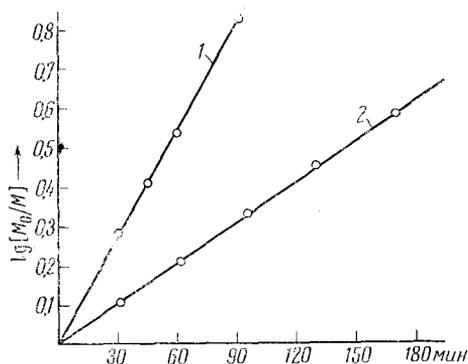


Рис. 3. Влияние добавки полимера на процесс полимеризации ПЛ ( $t = 20^\circ$ ;  $C = 2,93 \cdot 10^{-3}$  мол/л;  $M_0 = 1,50$  мол/л): 1 — без добавки полимера, 2 — с добавкой полимера. Концентрация мономерных звеньев полимера 2,50 мол/л

Как указывалось, полученные кинетические данные хорошо согласуются с предположением об отсутствии заметного обрыва цепи, основанным на устойчивости ацильного катиона. Молекулярные веса в этом случае должны определяться закономерностями, характерными для «живущих» полимеров, т. е. должно соблюдаться соотношение мол. вес  $= \Delta M / C$ . Учитывая, однако, динамический характер равновесия (I) следует ожидать, что молекулярный вес будет определяться не концентрацией активных центров, ведущих процесс, а исходной концентрацией катализатора. Ниже приведены экспериментальные данные по определению молекулярного веса осмометрическим методом\*, которые находятся в согласии с соотношением  $\Delta M / C$ :

ожидать, что молекулярный вес будет определяться не концентрацией активных центров, ведущих процесс, а исходной концентрацией катализатора. Ниже приведены экспериментальные данные по определению молекулярного веса осмометрическим методом\*, которые находятся в согласии с соотношением  $\Delta M / C$ :

$M_n$	91000	101500	202900	308500
$\Delta M / C$	82500	112000	181400	291600

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
15 III 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Cherdon, H. Ohse, F. Korte, Makromol. Chem., **56**, 179 (1962).  
<sup>2</sup> M. Okada, Y. Yamashita et al., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 104 (1963).  
<sup>3</sup> K. Satome, I. Hodiza, Makromol. Chem., **82**, 41 (1965).  
<sup>4</sup> Ю. Н. Сазанов, Усп. хим., **37**, 1084 (1968).  
<sup>5</sup> R. Stewart, M. R. Grandner, Canad. J. Chem., **39**, 2508 (1961); R. Stewart, K. Iates, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4059 (1960).  
<sup>6</sup> T. Kagiya, I. Sumida, T. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 767 (1968).

\* Молекулярные веса определены М. А. Правиковой.