

УДК 541.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. С. САНИНА, М. В. ФОМИНА, А. К. ХОМЯКОВ,
В. С. ЛИВШИЦ, В. А. САВИН, Е. Б. ЛЮДВИГ

**МЕХАНИЗМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИКОЛИДА
В РАСПЛАВЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРЕХФТОРИСТОЙ СУРЬМЫ**

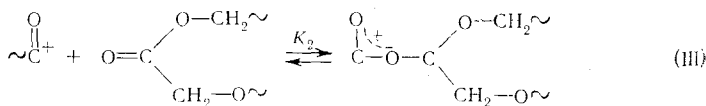
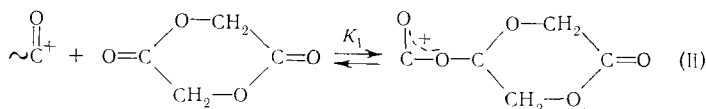
(Представлено академиком Б. А. Долгопловским 2 XII 1974)

Целью настоящего исследования было детальное изучение процесса полимеризации гликолида в расплаве с катализатором SbF_3 с нахождением основных параметров процесса, а также рассмотрение связи между вязкостью полимера в расплаве и его молекулярным весом.

На рис. 1А приведены кинетические кривые полимеризации гликолида при $170^\circ C$, полученные при вариации концентрации катализатора. Аналогичные серии кривых были получены при других исследованных температурах. Процесс, согласно приведенным данным, идет до 100% конверсии. Катионная полимеризация лактонов при условии быстрого инициирования и отсутствия обрыва кинетической цепи характеризуется наличием, наряду с реакцией роста цепи



реакций обратимого связывания ацильных ионов карбонильными группами молекулы мономера и полимера (1).



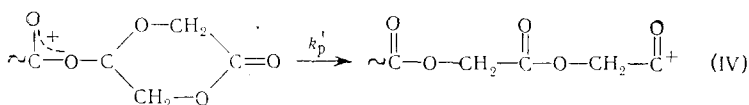
Кинетически это проявляется в следующей зависимости скорости процесса от концентраций компонентов

$$V = -\frac{dM}{dt} = \frac{k_p C_0 M}{K_1 M + K_2 (M_0 - M)}$$

или

$$C_0/V = K_1/k_p + (K_2/k_p) (M_0 - M)/M, \quad (1)$$

где C_0 — исходная концентрация инициатора, а M_0 и M — исходная и текущая концентрации мономера. Таким образом, в координатах $C_0/V - (M_0 - M)/M$ такой процесс должен описываться прямой линией. Как было отмечено ранее (2), приведенный механизм кинетически идентичен механизму, при котором реакции (II) и (III) сочетаются с реакцией роста, представляющей собой мономолекулярное раскрытие иона, образующегося по реакции (II).



В этом случае уравнение (1) имеет вид:

$$C_0/V = 1/k_p' + K_2/K_1 \cdot 1/k_p' (M_0 - M)/M.$$

Не имея оснований предпочесть один из этих механизмов, будем рассматривать полученные данные, пользуясь для удобства одним из них — механизмом (I) ÷ (II) ÷ (III).

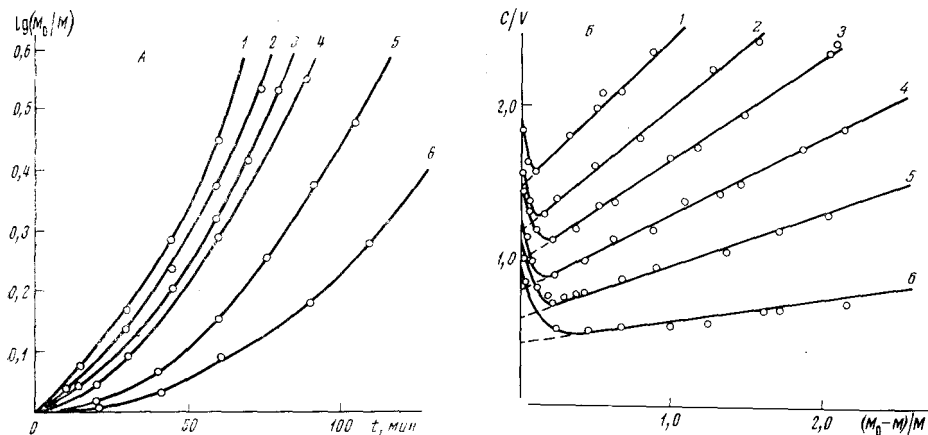


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации гликолида в расплаве (А) и зависимость C/V от $(M_0 - M)/M$ (Б); t -ра 170°C , концентрация C_0 : 1 — $8,40 \cdot 10^{-3}$; 2 — $6,00 \cdot 10^{-3}$; 3 — $4,00 \cdot 10^{-3}$; 4 — $2,90 \cdot 10^{-3}$; 5 — $1,50 \cdot 10^{-3}$; 6 — $0,84 \cdot 10^{-3}$ мол/л

Кинетические данные о полимеризации гликолида были обработаны в указанных координатах, т. е. было предположено, что единственной причиной изменения скорости по ходу полимеризации является изменение концентрации активных центров за счет смещения равновесий (II) и (III). Результаты такой обработки представлены на рис. 1Б (V находилась из наклона касательных в выбранных точках кривых конверсия — время). Как видно из рис. 1Б кривые спрямляются в указанных координатах на всем протяжении процесса за исключением самых начальных его стадий. Эти начальные участки кривых связаны, очевидно, с относительно медленным процессом иницирования, который заканчивается лишь к конверсии 5–10%.

Согласно формуле (1), прямые линии рис. 1Б должны отсекают на оси ординат отрезок K_1/k_p' , а тангенс их наклона должен быть равен K_2/k_p' . Тот факт, что будучи экспериментально определенными (рис. 2), эти величины оказываются функцией концентрацией инициатора, свидетельствует о наличии в системе дополнительной реакции с участием активных центров. Наиболее вероятной реакцией этого типа в полной полимеризации является диссоциация ионных пар на свободные ионы. Рассмотрим с этой точки зрения изучаемую систему.

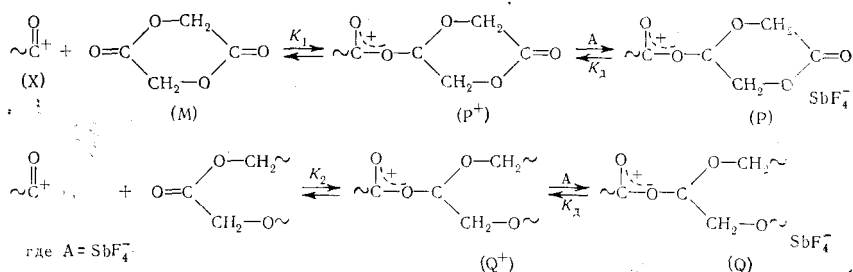
Ниже приведены значения диэлектрических постоянных некоторых лактонов*:

Лактон	β -Пропиолактон	ϵ -Капролактон	Гликолид (расплав)
T -ра $^\circ\text{C}$	20	20	85
ϵ	42,8	38	6

* Диэлектрические постоянные лактонов были любезно определены Э. С. Петровым, за что авторы выражают ему благодарность.

Приведенные данные показывают, что расплав гликолида даже при 85° С представляет собой сравнительно малополярную среду. Можно полагать, что константа диссоциации ионных пар P и Q на свободные ионы в условиях опыта будет невелика.

Ниже приведены наиболее вероятные реакции, которые могут иметь место в рассматриваемой системе.



Приведенная совокупность реакций была рассмотрена с кинетической точки зрения при следующих условиях: 1) $C_0 = P + Q$, т. е. концентрации свободных ионов малы по сравнению с концентрациями P и Q ; 2) P и Q в равной степени диссоциированы на свободные ионы.

Принимая во внимание уравнения баланса $C_0 = P + Q$ и $A = P^+ + Q^+$, имеем

$$X = \frac{k_p^{1/2} C^{1/2}}{K_1 M + K_2 (M_0 - M)}, \quad C = \frac{C_0}{2}.$$

Учитывая, что $V = -\frac{dM}{dt} = k_p X M$ получаем

$$\frac{C}{V} = \frac{K_1}{k_p} K_x^{-1/2} C^{1/2} + \frac{K_2}{k_p} K_x^{-1/2} C^{1/2} \frac{M_0 - M}{M}. \quad (2)$$

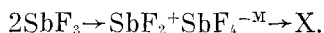
В этом случае отрезки, отсекаемые прямыми в координатах $C/V - (M_0 - M)/M$ на оси ординат и тангенсы углов наклона этих прямых должны зависеть от концентрации инициатора в степени $1/2$ или обратные им величины от $C^{-1/2}$.

На рис. 2 определенные экспериментально константы $(k_p/K_1)_{\text{эксп}}$ и $(k_p/K_2)_{\text{эксп}}$ при различных температурах построены как функции $C^{-1/2}$. Линейность полученных зависимостей свидетельствует в пользу правильности сделанного предположения. Из тангенсов углов наклона прямых на

рис. 2 легко найти значения $K_1' = \frac{k_p}{K_1} K_x^{1/2}$ и $K_2' = \frac{k_p}{K_2} K_x^{1/2}$ при различных тем-

пературах, Аррениусовское построение их приводит к значениям эффективных энергий активации 6,3 и 7,0 ккал/моль соответственно.

Факт диссоциации ионных пар на свободные ионы был подтвержден независимым экспериментом — введение в систему соли $(n\text{-Bu})_4\text{NSbF}_4$ приводит к существенному уменьшению скорости процесса. В уравнении (2) вместо C_0 используется $C_0/2 = C$. Это связано с предполагаемым механизмом иницирования полимеризации в присутствии SbF_3 :



Такой механизм иницирования (если оно достаточно медленно и проявляется кинетически) приводит ко второму порядку скорости реакции по концентрации инициатора. При одновременном наличии рассмотренной выше диссоциации ионных пар на свободные ионы порядок скорости по концентрации инициатора должен измениться на первый. Кинетические данные, относящиеся к начальным стадиям превращения, свидетельствуют о том,

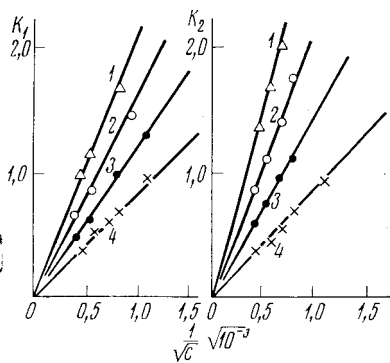


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость эффективных констант K_1' и K_2' от концентрации инициатора при различных температурах. 1 — 175°; 2 — 170°; 3 — 165°; 4 — 160° С

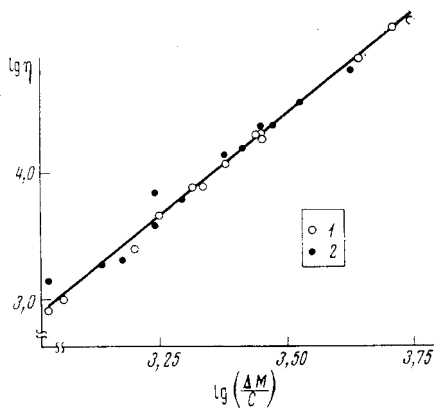


Рис. 3

Рис. 3. Связь вязкости расплава с отношением $\Delta M/C$. 1 — вариации температуры и конверсии, 2 — вариация инициатора и конверсии

что в этой области скорость действительно пропорциональна концентрации инициатора.

Оценка молекулярных весов полигликолида чрезвычайно затруднена ввиду того, что к настоящему времени для этого полимера не найдено растворителя, пригодного для работы в приемлемом диапазоне молекулярных весов. В настоящей работе была предпринята попытка оценить молекулярные веса полимеров, исходя из возможного механизма реакции.

На рис. 3 показана связь между вязкостью различных образцов полигликолида в расплаве и количеством заполимеризованного мономера, приходящегося на молекулу катализатора. На график нанесены точки, соответствующие различным степеням превращений, концентрациям катализатора и температурам. Линейность полученной зависимости может служить указанием на то, что процесс полимеризации гликолида в рассмотренной системе протекает по типу «живущих» полимеров. Полученные данные приводят к следующей формуле, связывающей вязкость полигликолида в расплаве со среднечисленным молекулярным весом: $\lg \eta = 3,4 \lg M_n - 4,75$ (при 240°).

Полученная формула не носит универсального характера и пригодна только для данного молекулярно-весового распределения.

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

Поступило
28 XI 1974

ЦИТИРОВАНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Людвиг, А. К. Хомяков, ДАН, т. 201, № 4, 877 (1971); Е. В. Людвиг, А. К. Хомяков, J. Polymer Sci., Polymer Symp., № 42, 289 (1973). ² В. Г. Беленчук, Е. В. Людвиг, Macromol. Sci., Chem. A 8, 819 (1974).