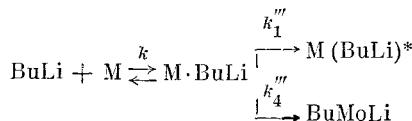


УДК 541.64+678.744

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
н-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ
ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. П. Миценгендер

На основании результатов исследования кинетики реакции полимеризации метилметакрилата (ММА) бутиллитием [1,2] авторы пришли к выводу, что реакция мономера с бутиллитием по связи C = C, приводящая к образованию активных центров полимеризации, и реакция по связи C = O, приводящая к гибели катализатора, протекают через образование одного и того же промежуточного соединения:



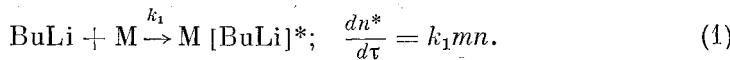
Реакции роста и обрыва цепей протекают также через образование сравнительно устойчивых комплексных соединений более сложного состава. Во всех случаях промежуточные реакции сопровождаются положительным тепловым эффектом.

Если сделанные предположения справедливы для полимеризации других эфиров метакрилового ряда, то величины кажущихся констант скоростей реакций, а также энергий активации должны существенно зависеть от строения радикала эфирной группы.

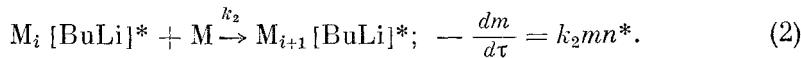
Настоящее сообщение посвящено проверке этого положения на примере полимеризации *н*-бутилметакрилата (БМА) в толуоле бутиллитием.

Допустим, что, как и в случае MMA, полимеризация БМА описывается следующими четырьмя элементарными реакциями *.

1) Зарождение центров полимеризации:

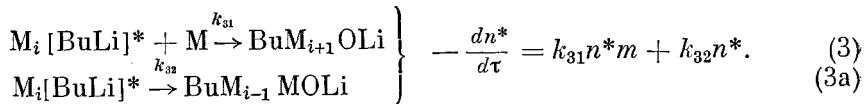


2) Рост полимерных цепей:

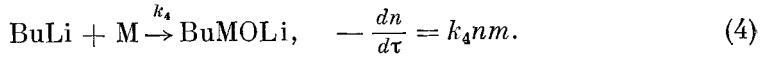


* В схемах опущены промежуточные реакции образования комплексных соединений. Величины кажущихся констант связаны с истинными, как это будет показано ниже, соотношениями: $k_i = K k_i'''$, где K — константа равновесия образования промежуточного комплексного соединения и k_i''' — константа скорости реакции превращения последнего в конечный продукт.

3) Обрыв роста полимерных цепей на мономере или полимере:



4) Взаимодействие катализатора с мономером, приводящее к образованию неактивных молекул:



Для гомогенной катализитической полимеризации, при отсутствии квазистационарного состояния и соблюдений условий $k_2 \gg k_1, k_{31}, k_{32}$ и k_4 решение системы дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\tau = (k_1 k_2)^{-1/2} (2n_0 m_0)^{-1/2} \ln \frac{1 + x^{1/2}}{1 - x^{1/2}}, \quad (5)$$

$$\frac{1}{P} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} \left(\frac{2n_0}{xm_0} \right) - \frac{k_1 + k_4}{k_2}, \quad (6)$$

где τ — продолжительность реакции в минутах, k_1, k_2 и k_4 — кажущиеся константы элементарных реакций, m_0 и n_0 — начальные концентрации мономера и катализатора (моль/л), x — относительная глубина полимеризации, P — средняя степень полимеризации.

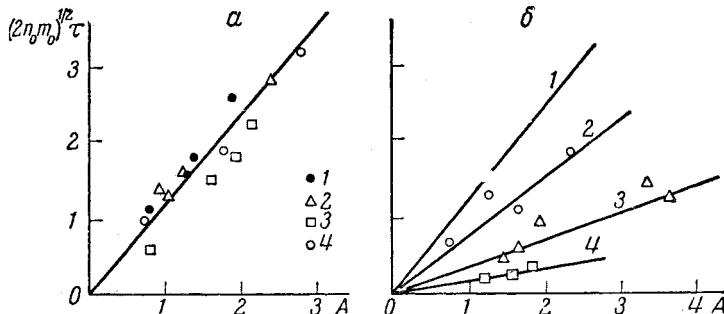


Рис. 1. Зависимость $\tau(2n_0 m_0)^{1/2}$ от $2,3 \lg(1 + x^{1/2})/(1 - x^{1/2})(A)$.

a — при -50° . Экспериментальные точки при m_0 и n_0 (моль/л): 1 — 1,0; 0,005; 2 — 0,5; 0,005; 3 — 1,0, 0,01; 4 — 1,0, 0,02; b — при $m_0 = 0,5$; $n_0 = 0,005$ моль/л. Температура, $^\circ\text{C}$: 1 — -50 ; 2 — -35 ; 3 — -20 ; 4 — 0

Уравнения (5) и (6) справедливы при условии, что реакции обрыва (3) и (3а) не имеют существенного значения.

Полученные экспериментальные данные о кинетике полимеризации БМА для различных концентраций мономера и катализатора (см. рис. 1, а и 2, а), а также для различных температур (см. рис. 1, б, и 2, б) позволяют сделать заключение, что уравнения (5) и (6) удовлетворительно описывают процесс. На основании зависимостей, представленных на рис. 1 и 2, рассчитаны величины кажущихся констант (см. табл. 1), энергий активации и предэкспонентов (см. табл. 2) элементарных реакций.

Таблица 1

Величины кажущихся констант элементарных реакций полимеризации БМА

Температура реакции, $^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^{-4}$	k_4	$\frac{k_4}{k_1}$
-50	0,4	0,18	0,047	117
-35	1,18	0,19	0,103	88
-20	3,75	0,24	0,18	48
0	14,3	0,295	0,75	52

Таблица 2

Значения k_1 , k_2 и k_4 при -50° , кажущихся энергий активации и предэкспонентов для элементарных реакций полимеризации БМА и ММА [3]

Реакции	Мономеры	k_{-50°	E , ккал/моль	A
Зарождения центров полимеризации	MMA	$6 \cdot 10^{-3}$	5,5	$1,4 \cdot 10^3$
	BMA	$0,4 \cdot 10^{-3}$	9,2	$1,3 \cdot 10^6$
Роста цепей	MMA	800	40	$0,5 \cdot 10^{13}$
	BMA	1800	1,6	$0,56 \cdot 10^5$
Гибели катализатора	MMA	0,05	5,6	$1,8 \cdot 10^4$
	BMA	0,047	5,3	$0,65 \cdot 10^4$

Кривые, построенные по уравнениям (5) и (6) с использованием полученных значений k_1 , k_2 , и k_4 , вполне удовлетворительно описывают кинетику полимеризации при различных значениях m_0 и n_0 (рис. 3, а и б), а также зависимость среднего молекулярного веса образующихся полимеров от глубины полимеризации (рис. 4, а и б) при условии, если глубина превращения не превышает 70—80 %, а продолжительность реакции — 20—25 мин.

При низкой концентрации мономера ($m_0 = 0,2$ моль/л), когда индукционный период

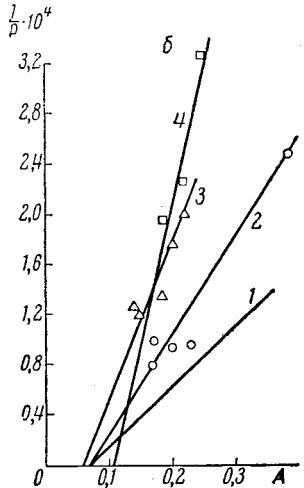
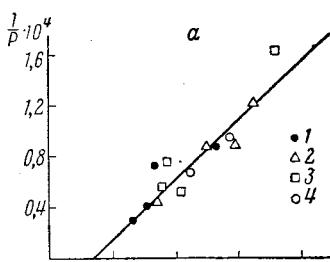


Рис. 2. Зависимость $1/P$ от $(2n_0/xm_0)^{1/2}$ (А).

а — при -50° . Экспериментальные точки см. рис. 1, а; б — при различных температурах. Условия см. рис. 1, б

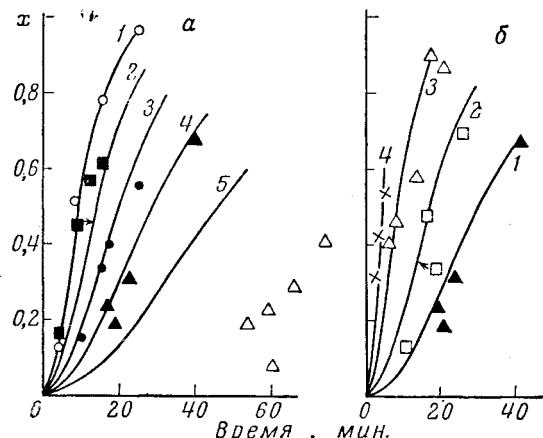


Рис. 3. Кинетика полимеризации.

а — при -50° для m_0 , n_0 (моль/л): 1 — 1,0, 0,02; 2 — 1,0, 0,04; 3 — 1,0, 0,005; 4 — 0,5, 0,005 и 5 — 0,2, 0,005;
б — при $m_0 = 0,5$ и $n_0 = 0,005$ моль/л. Температура, $^\circ\text{C}$: 1 — 50, 2 — 35, 3 — 20 и 4 — 0. Кривые построены с использованием констант, приведенных в табл. 1

реакции более 40 мин., естественно, расчетная кинетическая кривая сильно отклоняется от экспериментальных точек (кривая 5, рис. 3, а). По-видимому, из-за медленного протекания реакции полимеризации мономолекулярная реакция обрыва (3а) играет существенную роль.

Скорость реакции полимеризации БМА в начальный период примерно пропорциональна концентрации катализатора только при малых концентрациях последнего. При более высоких значениях она практически не

зависит от n_0 (см. рис. 5). Подобная зависимость наблюдалась при полимеризации литийорганическими соединениями и других мономеров [1, 4–6]. Такая сложная зависимость объяснена наличием реакции обрыва роста активных цепей реакции взаимодействия их друг с другом или с исходным литийорганическим соединением [1, 4]. Таким образом, обрыв реакций роста цепей при полимеризации MMA и БМА бутиллитием значительно более сложен, чем представлено уравнениями (3) и (3а), и поэтому вывод общего кинетического уравнения представляет большие трудности.

Кажущаяся энергия активации реакции зарождения цепей E_1 для БМА примерно в 1,7 раза больше, чем для MMA. Наоборот, кажущаяся энергия активации реакции роста цепей E_2 в 6 раз меньше и составляет всего лишь 1,6 ккал/моль. При таком значении E_2 полимеризация должна была протекать со скоростью ионной реакции, однако из-за малых

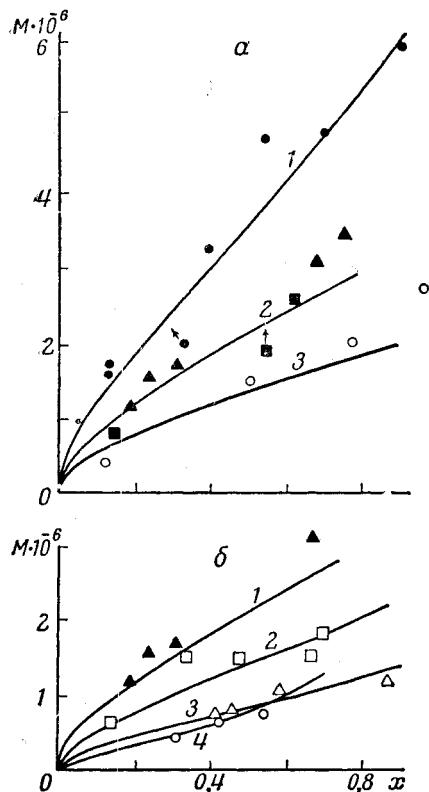


Рис. 4. Зависимость среднего молекулярного веса от глубины полимеризации.

a — при -50° для m_0 и n_0 (моль/л): 1 — 1,0; 0,05; 2 — \blacktriangle — 0,5; 0,005; \blacksquare — 1,0; 0,01; 3 — 1,0; 0,02. Кривые построены с использованием констант, приведенных в табл. 1; *b* — при различных температурах. Условия см. рис. 3, б

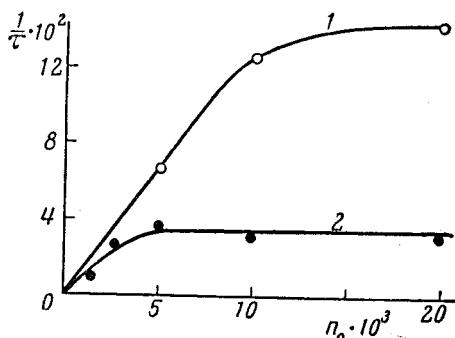


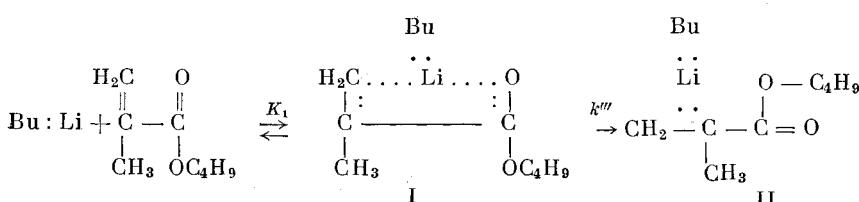
Рис. 5. Зависимость величины обратной времени превращения 30% БМА (1/τ) от начальной концентрации бутиллития:

1 — начальная концентрация БМА 0,1; 2 — тоже 0,5 моль/л

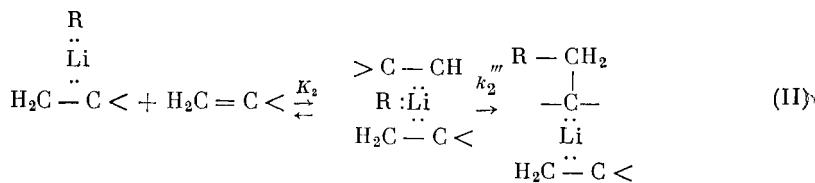
значений предэкспонента она протекает с умеренной скоростью. Наконец, энергии активации реакции БМА и MMA с бутиллитием по связи $C = O(E_4)$ очень мало различаются между собой (см. табл. 2).

Для объяснения установленных различий воспользуемся развернутой схемой протекания реакции полимеризации:

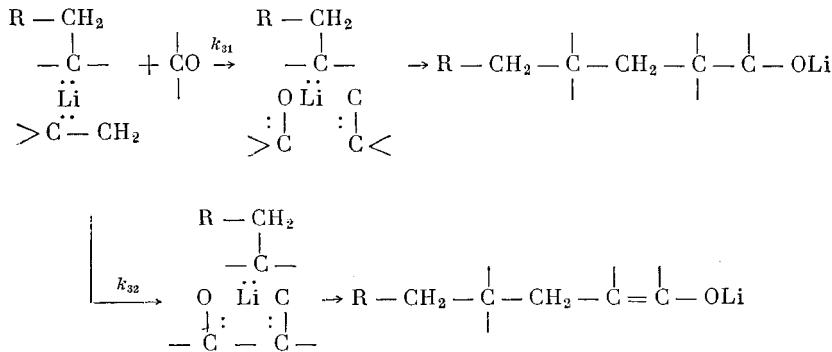
1) Зарождение центров полимеризации:



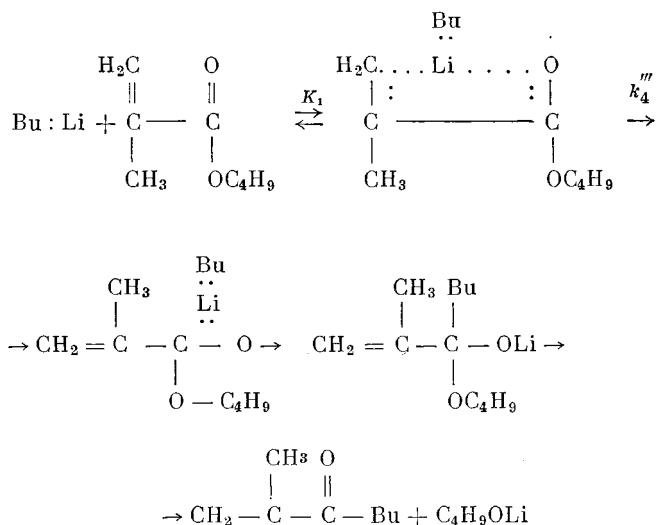
2) Рост полимерных цепей



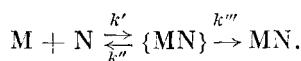
3) Обрыв роста полимерных цепей мономером или полимером



4) Взаимодействие катализатора с мономером, приводящее к образованию неактивных молекул,



При таком представлении о механизме протекания реакций* каждую элементарную реакцию можно изобразить следующей общей схемой:



* Высказанное представление о механизме полимеризации через образование промежуточных, довольно устойчивых, соединений типа эфиратов лития нашло экспериментальное подтверждение в работе [7], в которой установлено образование комплексных соединений изопрена и пищерилиена с бутиллитием.

Для такого типа реакций справедливы следующие равенства:

$$K = \frac{k'}{k''} = \frac{\{\text{MN}\}}{[\text{M}][\text{N}]} \text{ или } \{\text{MN}\} = K[\text{M}][\text{N}] = \frac{k'}{k''} [\text{M}][\text{N}],$$

$$W = k''' \{\text{MN}\} = \frac{k'k'''}{k''} [\text{M}][\text{N}] = k''K[\text{M}][\text{N}] = k[\text{M}][\text{N}],$$

$$k = \frac{k'k'''}{k''} = k'''K,$$

где w — скорость реакции, K — константа равновесия первой реакции и k — кажущаяся константа скорости суммарной реакции. После подстановки значений k' , k'' и k''' из уравнений Аррениуса получим

$$k = \frac{A'A'''}{A''} \cdot e^{-(E''' + E' - E'')/RT}.$$

Так как разность $E'' - E'$ равна величине теплового эффекта обратимой реакции Q , то

$$k = \frac{A'A'''}{A''} \cdot e^{-(E''' - Q)/RT}.$$

Таким образом, определенные величины кажущихся констант скоростей элементарных реакций являются произведениями:

$$k_1 = \frac{k'_1 k'''_1}{k''_1}, \quad k_2 = \frac{k'_2 k'''_2}{k''_2} \text{ и } k_4 = \frac{k'_4 k'''_4}{k''_4}$$

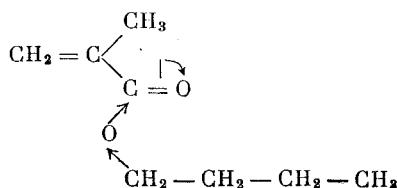
величины энергии активации — разностями: $E_1 = E'_1 + E'''_1 - E''_1 = E'''_1 - Q_1$, $E_2 = E'_2 + E'''_2 - E''_2 = E'''_2 - Q_2$ и $E_4 = E'_4 + E'''_4 - E''_4 = E'''_4 - Q_1$ и величины предэкспонентов — произведениями:

$$A_1 = \frac{A'_1 A'''_1}{A''_1}, \quad A_2 = \frac{A'_2 A'''_2}{A''_2} \text{ и } A_4 = \frac{A'_4 A'''_4}{A''_4},$$

где k' , k'' , k''' — константы, E' , E'' , E''' — энергии активации и A' , A'' , A''' — предэкспоненты реакций образования, разложения и изомеризации промежуточных комплексных соединений соответственно и Q_1 , Q_2 — теплоты образования комплексных соединений I и III.

Только наличие равновесных реакций образования промежуточных комплексных соединений, протекающих с положительным тепловым эффектом, может служить причиной столь низких значений кажущихся энергий активации элементарных реакций, особенно реакции роста цепей по сравнению с обычными бимолекулярными реакциями.

Так как реакция бутиллития с мономером, приводящая к образованию алкоголятов (реакция (4)), как для БМА, так и ММА характеризуется примерно одинаковой энергией активации и величиной предэкспонента (см. табл. 2), то следует допустить, что реакция образования комплексного соединения I протекает с одинаковым тепловым эффектом в обоих случаях. Следовательно, различие между величинами кажущейся энергии активации и значениями предэкспонента реакции зарождения центров полимеризации для случаев ММА и БМА связано только со второй стадией реакции — изомеризацией комплексного соединения I в конечный продукт II. Другими словами, небольшое увеличение положительного индукционного эффекта в БМА



приводит к большей устойчивости промежуточного соединения I в реакции его изомеризации в сторону связи $\text{CH}_2 = \text{C} <$.

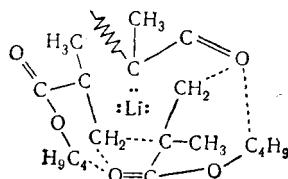
Это же сопряжение в аддендах комплексного соединения III стабилизирует его, поэтому может существенно увеличиваться теплота его образования и, как следствие, может снижаться величина кажущейся энергии активации (E_2), поскольку $E_2 = E'' - Q$.

Конечно, не исключена возможность, что более низкое значение E_2 для БМА по сравнению с ММА обусловлено также и более низким значением величины E''' .

Как видно из табл. 2, при -50° константа скорости зарождения центров полимеризации меньше константы роста цепей на 7 порядков и на 2 порядка меньше константы реакции гибели катализатора. Первое обстоятельство лишний раз подтверждает высказанное ранее положение, что активные центры полимеризации по своей природе отличны от исходного металлоорганического соединения [2, 4]. Это же обстоятельство обуславливает длительный индукционный период реакции полимеризации, особенно при малых значениях m_0 , значительно превышающий таковой в случае ММА ($k_{1-50^\circ}^{\text{БМА}} \approx 0,07 k_{1-50^\circ}^{\text{ММА}}$).

Второе обстоятельство ($k_1 \ll k_4$) приводит к тому, что в реакции полимеризации участвует меньшая доля катализатора и, как следствие, образуется полимер высокой степени полимеризации, превышая таковую при полимеризации ММА примерно в 10 раз ($0,43 \cdot 10^5$ и $0,55 \cdot 10^4$ при $m_0 = 1,0$). При температурах -20 и 0° вследствие уменьшения величины k_4/k_1 примерно вдвое (см. табл. 1) образующиеся полимеры имеют значительно меньший молекулярный вес (см. рис. 4, б).

Предполагается, что при образовании промежуточного комплексного соединения III между остальными группами атомов адденда неизбежно должны действовать силы электростатического характера, например,



Благодаря этому обстоятельству при полимеризации ММА и БМА создаются условия для образования изотактического полимера [2, 8, 9].

Методика эксперимента описана в предыдущей статье [8].

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации БМА в толуоле бутиллитием, и вычислены величины кажущихся энергий активации и предэкспонентов элементарных реакций.

2. Полученные результаты рассмотрены в свете гипотезы, что все элементарные реакции протекают через образование промежуточных комплексных соединений.

3. При полимеризации БМА (по сравнению с ММА) образуются более устойчивые промежуточные комплексные соединения, что приводит к увеличению индукционного периода, скорости роста цепи и среднего молекулярного веса полимера.

4. При -50° константа скорости реакции зарождения центров полимеризации меньше таковой для роста цепей на 7 порядков и меньше константы для реакции гибели катализатора на 2 порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, Г. В. Ракова, Высокомолек. соед., 3, 1482, 1961.
 2. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, J. Polymer Sci., 53, 217, 1961.
 3. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 208.
 4. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомолек. соед., 1, 46, 1959.
 5. Ю. П. Сирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 184.
 6. F. Welch, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1527, 1948.
 7. А. Л. Петров, В. А. Кормер, И. Г. Савич, Ж. общ. химии, 30, 3845, 1960.
 8. З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 835, 1962.
 9. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
-

KINETICS AND MECHANISM OF *n*-BUTYL METHACRYLATE POLYMERIZATION UNDER CONDITIONS OF ISOTACTIC POLYMER FORMATION

Z. A. Azimov, A. A. Korotkov, S. P. Mitsengendler

S u m m a r y

The kinetics of butyl lithium-induced *n*-butyl methacrylate (BMA) polymerization in toluene has been investigated. Similarly to MMA polymerization the reaction is satisfactorily described by the equations:

$$\tau = (k_1 k_2)^{-1/2} \cdot (2n_0 m_0)^{-1/2} \ln \frac{1 + x^{1/2}}{1 - x^{1/2}},$$

$$\frac{1}{P} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} \left(\frac{2n_0}{x m_0} \right) - \frac{k_1 + k_4}{k_2}$$

where τ is the reaction time in min., k_1 , k_2 and k_4 are the apparent rate constants of polymerization-center generation, chain growth and catalyst breakdown, respectively; m_0 and n_0 are the initial monomer and butyllithium concentrations, x is the relative degree of conversion and P — the mean degree of conversion. The apparent activation energy of active center formation for BMA (9.2 kcal/mole) is about 1.7 times that for MMA, whereas in the chain growth reaction it is about 1/6 the value for the latter compound. The data have been treated in terms of equilibrium complex compound formation of the type of lithium etherates. It has been proposed that the difference in activation energies of BMA and MMA polymerization is due to the different heat effects of intermediate complex formation and to the larger positive induction effect of the butyl radical, as compared with the methyl radical, in the ether groups.