

УДК 66.095.26 + 678.746

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -МЕТИЛСТИРОЛА НАФТИЛНАТРИЕМ**A. A. Коротков, A. F. Подольский*

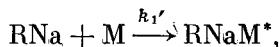
Для изучения нестационарной кинетики реакции «анионной» полимеризации (вывод уравнений см. [1]) виниловых мономеров в качестве мономера выбран α -метилстирол, а катализатора — нафтилнатрий. Выбор катализатора обусловлен следующими причинами: с одной стороны, он обладает достаточно высокой растворимостью в тетрагидрофуране (75 г/л); с другой, связь углерод — металл в нафтилнатрии не находится в сопряжении с ароматическим кольцом; поэтому ожидалось, что при полимеризации скорость реакции присоединения первой молекулы мономера должна быть существенно ниже скорости роста цепей, т. е. реакция должна характеризоваться нестационарностью: наличием индукционного периода, самоускорением и широким молекулярновесовым распределением образующегося полимера. Оказалось, что установленные закономерности не удается объяснить, исходя из представлений о механизме реакции, как о безобрывном последовательном ступенчатом металлоорганическом синтезе [2, 3] с двумя элементарными реакциями:



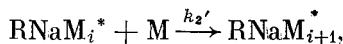
Эти закономерности естественно вытекают при допущении наличия «координационного» механизма реакции, включающего следующие процессы:

А. Координационно-катализитический:

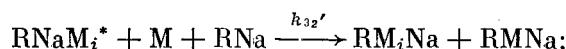
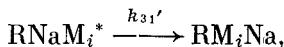
а) зарождение активных центров полимеризации:



б) рост цепей:

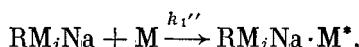


в) обрыв роста цепей:



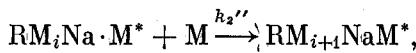
Б. Координационно-ступенчатый:

а) зарождение активных центров полимеризации:

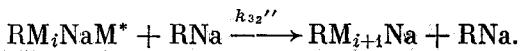
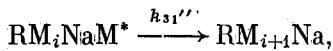


* 2-е сообщение из серии «Полимеризация стирола и α -метилстирола щелочеорганическими соединениями».

б) рост цепей:



в) обрыв роста цепей:



Иначе говоря, нафтилнатрий вызывает полимеризацию α -метилстирола по координационно-катализитическому механизму, а образовавшиеся при этом в результате реакций обрыва роста металлоорганические соединения — по координационно-ступенчатому.

Хотя вывод интегрального уравнения кинетики не представляет особых трудностей, оно, будучи трансцендентным, содержит 8 констант и его практически нельзя использовать для определения величины последних на основании экспериментальных данных. Поэтому мы вынуждены ввести первое упрощение — допустить, что вторая стадия реакции полимеризации (координационно-ступенчатый процесс) описывается уравнением простой бимолекулярной реакции: $RM_iNa + M \xrightarrow{k_4} RM_{i+1}Na$.

В течение всей полимеризации справедливо соотношение: $n_0 = n + n^* + r$, следовательно, реакция полимеризации должна описываться системой из четырех дифференциальных уравнений:

$$-dm/d\tau = k_2' n^* \cdot m + k_4 \cdot r \cdot m, \quad (1)$$

$$-dn/d\tau = k_1' \cdot n \cdot m + k_{32}' \cdot n \cdot n^* \cdot m, \quad (2)$$

$$dn^*/d\tau = k_1' \cdot n \cdot m - k_{32}'(n + r) \cdot n^* \cdot m - k_{31}' \cdot n^*, \quad (3)$$

$$dr/d\tau = 2k_{32}' \cdot n \cdot n^* \cdot m + k_{32}' \cdot n^* \cdot r \cdot m + k_{31}' \cdot n^*, \quad (4)$$

где m , n , r , n^* — реагирующие концентрации мономера, исходного и образовавшегося, металлоорганических соединений и активных центров полимеризации, m_0 , n_0 — начальные концентрации мономера и катализатора. Решение уравнений (2) и (3) при введении еще двух допущений, что при достаточно высоких концентрациях катализатора реакция спонтанного распада $AB \rightarrow A + B$ не играет существенной роли и что $r \ll n$ имеет вид:

$$n = n_0 + n^* + 2 \frac{k_1'}{k_{32}'} \ln \left(1 - \frac{k_{32}'}{k_1'} \cdot n^* \right)$$

и

$$r = -2 \left[\frac{k_1'}{k_{32}'} \ln \left(1 - \frac{k_{32}'}{k_1'} \cdot n^* \right) + n^* \right].$$

Введя новую переменную — условное время $\varphi = \int_0^\tau m d\tau (1)$, мож-

но решить уравнение (3) при условии $k_1' \varphi \leq 0,3 : n^* = k_1' / k_{32}' (1 - e^{-k_{32}' n_0 \varphi})$, $r = 2k_1' / k_{32}' (k_{32}' \cdot n_0 \varphi + e^{-k_{32}' n_0 \varphi} - 1)$. Наконец, глубина полимеризации x будет:

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0} = a\varphi^2 + b\varphi - \frac{b}{k_{32}' \cdot n_0} (1 - e^{-k_{32}' n_0 \varphi}), \quad (5)$$

где

$$a = k_1' k_4 - \frac{n_0}{m_0}; \quad b = \frac{k_1' (k_2' - 2k_4)}{k_{32}' \cdot m_0}.$$

Дифференцирование уравнения (5) дает выражение для относительной скорости полимеризации:

$$\frac{dx}{dt} = (1 - x) \cdot m_0 [b(1 - e^{-k_{32}' n_0 \varphi}) + 2a\varphi]. \quad (6)$$

Для среднечисленного коэффициента полимеризации справедливо выражение:

$$\bar{P} = \frac{m_0 x}{n^* + r} = \frac{k'_{32} \cdot m_0 x}{k'_1 2 k_{32}' n_0 \varphi + e^{-k_{32}' n_0 \varphi} - 1}. \quad (7)$$

Предварительная оценка величины k_{32}' показала, что во многих опытах к концу полимеризации $k_{32}' n_0 \varphi \geq 4$, поэтому значениями экспоненты в уравнениях (5) и (7) можно пренебречь, и они приобретают вид:

$$x = a\varphi^2 + b\varphi - \frac{b}{k_{32}' \cdot n_0}, \quad (8)$$

$$\frac{m_0 x}{\bar{P}} = 2k'_1 \cdot n_0 \varphi - \frac{k'_1}{k_{32}'}. \quad (9)$$

Представив уравнение (8) в виде

$$y = \frac{x - x_1}{\varphi - \varphi_1} = b + a(\varphi + \varphi_1), \quad (10)$$

где x_1 — произвольная экспериментальная точка, соответствующая значению φ_1 на кривой зависимости $x = F(\varphi)$, из графической зависимости $y = F(\varphi)$ (рис. 1, б) находят величины a и b , а следовательно, и значения $k'_1 k_4$ и $k'_1 k_2 / k_{32}'$. Из графической зависимости $m_0 x / \bar{P}$ от $n_0 \varphi$ (см. уравнение (9)) находят значение k'_1 (рис. 1, а). Графически решением уравнения (5), представленного в виде

$$\varphi - \frac{x - a\varphi^2}{b} = \frac{1 - e^{-k_{32}' n_0 \varphi}}{k_{32}' \cdot n_0} = f(n_0)$$

определяется значение k_{32}' для случая $k_{32}' n_0 \varphi < 4$ (рис. 1, в). Определенные таким образом величины кажущихся констант элементарных реакций оказались равными: $k'_1 = 2 \cdot 10^{-3}$; $k'_2 = 180$; $k_4 = 25,8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; $k_{32}' = 10,5 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ и $k_{31}' = 0,05 \text{ мин}^{-1}$ (определен методом подбора). Для приближенного расчета кривых молекулярновесового распределения полимеров оказалось необходимым допустить $n + r \approx n_0$ в системе уравнений для n^* и заменить реакцию спонтанного распада на реакцию с участием мономера; тогда системы уравнений для скорости образования любого i -мера имеют вид:

$$\frac{dn_1^*}{d\varphi} = k'_1 \cdot n - k'_2 \cdot n_1^* - n_1^* [k_{31}' + k_{32}(n + r)],$$

$$\frac{dr_1}{d\varphi} = k_{32}'(n + r) \cdot n_1^* + k_{32}' \cdot n \cdot n^* - k_4 r_1 + k_{31}' n_1^*,$$

$$\frac{dn_2^*}{d\varphi} = k'_2 \cdot n_1^* - k_{32}' n_2^* - n_2^* [k_{31}' + k_{32}'(n + r)],$$

$$\frac{dr_2}{d\varphi} = k_{32}'(n + r) \cdot n_2^* + k_{31}' n_2^* + k_4 r_1 - k_4 r_2$$

$$\frac{dn_i^*}{d\varphi} = k_2' \cdot n_{i-1}^* - k_2' \cdot n_i^* - n_i^* [k_{31}' + k_{32}'(n + r)], \quad (I)$$

$$\frac{dr_i}{d\varphi} = k_{32}'(n + r) \cdot n_i^* + k_{31}' \cdot n_i^* + k_4 r_{i-1} - k_4 r_i. \quad (II)$$

Последовательное решение этих систем приводит к следующему результату (после исключения второстепенных членов за их малостью):

$$\begin{aligned} n_i^* + r_i &= \frac{k_1' \cdot n_0}{k_2'} \cdot d^i I_1 + \frac{k_1' \cdot n_0}{k_4} \left\{ 2 - d^i (e^{b\varphi} - 1) + 2 \frac{k_1'}{k_4} \left(i + \frac{k_2'}{k_{32}' \cdot n_0} \right) - \right. \\ &- 2k_1' \varphi (1 - c^i \cdot e^{-k_{32}' \cdot n_0 \varphi}) + c^i \cdot e^{-k_{32}' \cdot n_0 \varphi} \left[\frac{k_1'}{k_{32}' \cdot n_0} \left(\frac{a}{c} \right)^i \cdot e^{-k_{32}' \cdot n_0 \varphi} - 1 \right] \left. \right\} I_2 + \\ &+ \frac{k_1' \cdot n_0}{k_4} \left\{ 2k_1' \varphi (1 - c^i \cdot e^{-k_{32}' \cdot n_0 \varphi}) + d^i e^{b\varphi} + \right. \\ &\left. + 2 \frac{(k_1')^2 \cdot k_4 \left(i + \frac{k_4}{k_{32}' \cdot n_0} \right)}{k_2' \cdot k_{32}' (k_2' + k_4) \cdot n_0} \cdot e^{b\varphi} \right\} \quad (11) \\ a &= \frac{k_4}{k_4 - k_{31}' - 2k_{32}' \cdot n_0}, \quad b = \frac{k_{32}' \cdot k_4 \cdot n_0}{k_2'}, \\ c &= \frac{k_4}{k_4 - k_{32}' n_0}; \quad d = \frac{k_2'}{k_2' + k_{31}' + k_{32}' \cdot n_0}, \end{aligned}$$

где $I_1(i, k_2' \varphi)$ и $I_2(i, k_4 \varphi)$ — отношение неполной $\Gamma(i, x)$ и полной $\Gamma(i)$ функций, значение которых может быть найдено из таблиц работы [4]. При помощи счетно-вычислительных машин, используя систему дифференциальных уравнений (1) — (4) и найденные величины констант скоростей элементарных реакций, рассчитаны 5 зависимостей (рис. 2, а—в, рис. 3, б и рис. 4). Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся вокруг рассчитанных кривых (рис. 2, а—в и рис. 3, б). По приближенному уравнению (6) рассчитана кривая зависимости скорости полимеризации от начальной концентрации катализатора, практически совпадающая с экспериментальными данными (рис. 3, а). Небольшие отклонения в области малых значений n_0 обусловлены отсутствием учета реакции спонтанного распада активных центров.

Наконец, дифференциальная кривая молекулярновесового распределения, рассчитанная по уравнению (11) для одного из опытов, удовлетворительно передает характер экспериментальной кривой (рис. 5, б). Полученные данные и сопоставление их с рассчитанными позволяют сделать следующее заключение о протекании реакции полимеризации α -метилстиrolа нафтилнатрием в тетрагидрофуране при -78° . Как и ожидалось, скорость реакции зарождения активных центров существенно ниже скорости роста цепей ($k_1'/k_2' = 10^{-5}$). Суммарная реакция полимеризации осложнена тем обстоятельством, что образующиеся на первой стадии в результате реакции обрыва роста цепей высокомолекулярные металлоорганические соединения («живые» полимеры) являются центрами полимеризации по координированно-ступенчатому механизму. Благодаря столь большому

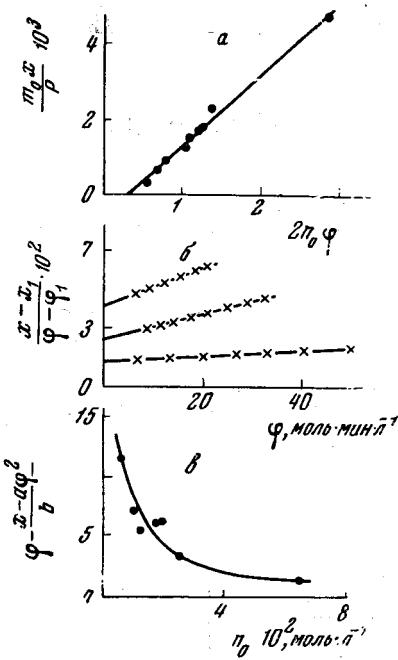


Рис. 1

Рис. 1. Графические зависимости, использованные для определения величин констант скоростей элементарных реакций:
 a — $m_0 x / \bar{P} = F(n_0 \varphi)$ (для определения k'_1), b — $y = F(\varphi)$ (для определения $k_1' k_4'$ и $k_1' k_2' / k_{32}'$),
 c — $\varphi [(x - df^2)/b] = f(n_0)$ (для определения k_{32}')

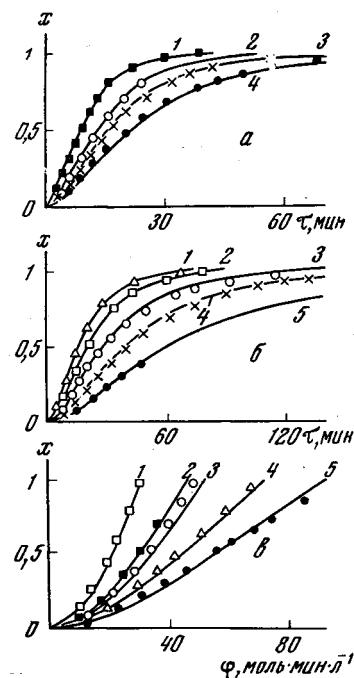


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость глубины полимеризации x от времени τ (a, b) и условного времени φ (c)

Рассчитаны для $m_0 = 2$ и следующих значений n_0 (моль/л): a : 1 — 0,065; 2 — 0,025; 3 — 0,017;
 4 — 0,010; b : 1 — 0,019; 2 — 0,012; 3 — 0,006; 4 — 0,003; 5 — 0,015; c : 1 — 0,065; 2 — 0,025;
 3 — 0,019; 4 — 0,012; 5 — 0,006

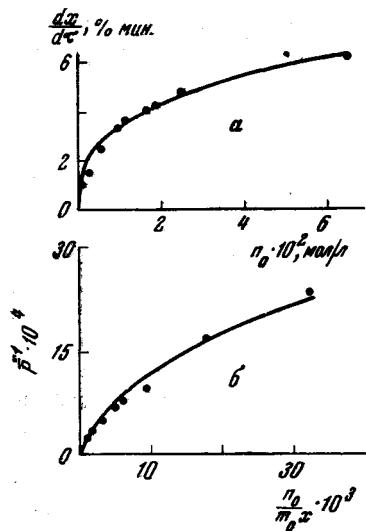


Рис. 3. Зависимость относительной скорости полимеризации dx / dt (а) и величины, обратной коэффициенту полимеризации (б), от начальной концентрации катализатора n_0 . Рассчитаны для $m_0 = 2$ моль/л.

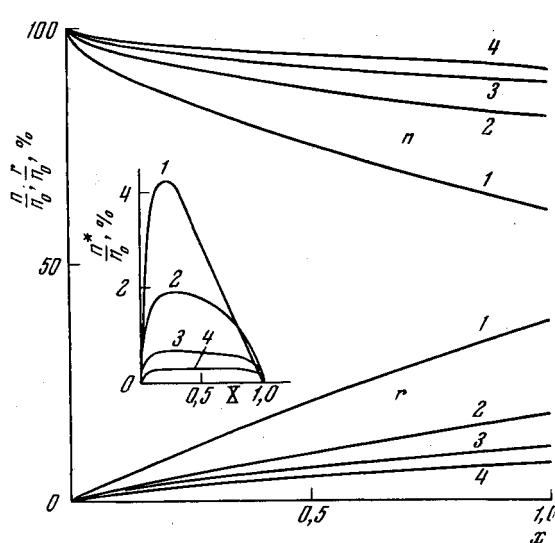


Рис. 4. Зависимость концентрации активных центров (n^*), металлоорганических соединений (r) и неиспользованной части катализатора (n) от глубины полимеризации x

Рассчитаны для $m_0 = 2$ и следующих значений n_0 (моль/л): 1 — 0,001; 2 — 0,006; 3 — 0,025; 4 — 0,065

различию в величине констант реакции характеризуется наличием индукционного периода (рис. 2, а—в) и только часть исходного катализатора участвует в реакции полимеризации даже при низких его концентрациях, например, при $n_0 = 0,001$ моль/л расход к концу процесса достигает 40%. С повышением концентрации катализатора его использование монотонно и медленно уменьшается, достигая 8—10% (рис. 4). Концентрация активных центров координационно-катализитической полимеризации очень невелика (0,2—4% от n_0) и проходит во всех случаях через максимум, причем с повышением начальной концентрации катализатора она остается постоянной в очень широком интервале превращения мономера (от 10 до 90%). Эти два обстоятельства приводят к тому, что графические зависимости суммарной скорости реакции полимеризации (рис. 3, а) и величины, обратной коэффициенту полимеризации (рис. 3, б), от начальной концентрации катализатора имеют вид кривых с насыщением. Естественно, средние молекулярные веса образующихся полимеров, особенно при высоких концентрациях катализатора, значительно выше ожидаемых при протекании реакции по ступенчатому (безобрывному) механизму.

Наконец, проанализируем несколько более детально данные о молекулярновесовом распределении. Наличие двух максимумов на кривой молекулярновесового распределения при $n_0 = 0,017$ моль/л послужило основанием для гипотезы об образовании при распаде активных центров координационно-катализитической полимеризации двух видов «живых» полимеров, способных вести полимеризацию по координационно-ступенчатому механизму: высокомолекулярных и содержащих одно звено мономера. При очень низких концентрациях катализатора (ниже 0,001 моль/л) низкомолекулярный максимум вырождается (рис. 5, а), так как существенно снижается доля заполимеризованного мономера по координационно-катализитическому механизму (рис. 4). Только в самом начале полимеризации, до того момента, когда концентрация активных центров достигает максимальных значений, вероятно, можно будет обнаружить наличие первого максимума на кривой молекулярновесового распределения. Несколько неожиданным оказалось установленное узкое молекулярновесовое распределение ($M_b/M_r = 1,08$ при $n_0 = 0,017$ и 1,17 при $n_0 = 0,001$), так как при $k_1'/k_2' = 10^{-5}$, казалось бы, должны образовываться полимеры с большим содержанием низкомолекулярных и малым содержанием высокомолекулярных функций. Между тем кривые в области второго максимума очень узкие (рис. 5, б) и имеют ярко выраженный симметричный характер. Полимеры с широким молекулярновесовым распределением при малых значениях k_1'/k_2' должны образовываться только при безобрывном процессе. Так как при координационно-катализитическом механизме существует ограничение роста цепей, то образующиеся первичные «живые» полимеры — относительно узкого молекулярновесового распределения. Их концентрация возрастает хотя и монотонно, но медленно, поэтому «вторичное» их прорастание по координационно-ступенчатому механизму не только не нарушает начального распределения, но и приводит к дальнейшему усреднению фракций и сужению молекулярновесового распределения. То обстоятельство, что при выводе формулы молекулярновесового распределения

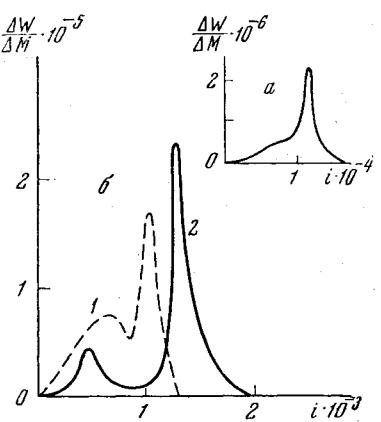


Рис. 5. Дифференциальные кривые молекулярновесового распределения для $m_0 = 2$ и следующих значений n_0 (моль/л):

а — 0,001; б — 0,017 (кривая 1 — расчетная, 2 — экспериментальная)

ния координационно-ступенчатый механизм роста цепей был заменен на ступенчатый безобрывный и были введены дополнительные упрощения, приводят к тому, что полученная расчетная кривая не совпадает с экспериментальной, хотя и передает ее характер (рис. 5, б). Этот характер кривой ближе отражает молекулярновесовое распределение образующихся «живых» полимеров, чем суммарного процесса полимеризации. Таким образом, результаты исследования кинетики полимеризации α -метилстиrola нафтилнатрием позволяют сделать однозначное заключение, что реакция протекает по координационно-катализитическому механизму.

Экспериментальная часть

Мономерный α -метилстиrol очищали 4-кратной промывкой 15%-ным раствором бисульфита калия, сушили хлористым кальцием и разгоняли в вакууме над натриевой проволокой.

Тетрагидрофуран кипятили 12 час. с едким кали, 6 час. с натриевой проволокой и разгоняли в атмосфере аргона. Перед опытом α -метилстиrol и тетрагидрофуран сушили дополнительно трифенилметилкалием.

Нафтилнатрий получали действием дисперсии натрия на магнийбромнафталин в тетрагидрофуране: $2C_{10}H_7MgBr + 2Na = 2C_{10}H_7Na + Mg + MgBr_2$. Реакция проходила полностью при встряхивании за 3—4 часа. Содержание нафтилнатрия в растворе определяли прямым титрованием соляной кислотой щелочи, образующейся после гидролиза, и по количеству йодистого натрия (по Фольгарду), образовавшегося при реакции катализатора с йодистым метилом [5]. Разница в определениях не превышала 3—4%. Полимеризацию α -метилстиrola проводили в специальных ампулах с уширениями, соединенными градуированной трубкой со стеклянной перегородкой. В одну часть ампулы вводили мономер и растворитель в вакууме, во вторую — раствор катализатора. Перед заполнением мономером и катализатором ампулу прогревали в течение 2,5—3 час. в вакууме при 250°. Заполненную ампулу термостатировали, разбивали стеклянным бойком перегородку и смешивали катализатор с раствором мономера. О глубине полимеризации судили по сокращению объема реакционной смеси. За небольшим исключением, полимеризацию доводили до 100%-ной глубины превращения мономера. После завершения полимеризации полимер высаживали метанолом, переосаждали и сушили в вакууме при 60°. Молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрически в толуоле при 30°; расчет производили по формуле [6]:

$$[\eta] = 1,16 \cdot 10^{-4} M^{0,714}$$

Фракционирование двух образцов полимеров проведено П. Ремпом в Центре исследования макромолекул, в Страсбурге (Франция). Считаем приятным долгом выразить ему свою признательность за участие в проведении настоящего исследования.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации α -метилстиrola нафтилнатрием в тетрагидрофуране при —78°.

2. Определены кажущиеся величины констант скоростей элементарных реакций из уравнений кинетики, основывающихся на предположении, что реакция полимеризации протекает последовательно по координационно-катализитическому и координационно-ступенчатому механизмам.

3. С использованием определенных констант и при помощи счетно-вычислительных машин для решения системы дифференциальных уравнений прослежено совпадение ожидаемых закономерностей $x = F(\tau, \varphi)$, $\bar{P} = F(n_0)$ с экспериментально найденными. Прослежено совпадение также для зависимости $dx/d\tau = f(n_0)$ по приближенному уравнению.

4. Образующиеся полимеры имеют узкое молекулярновесовое распределение с двумя максимумами, характер которого удается удовлетворительно передать, используя приближенные формулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомолекулярные соед., 8, 332, 1966.
2. K. Ziegler, L. Jakov, H. Wollthau, A. Wenz, Liebigs Ann. Chem., 511, 64, 1934.
3. M. Szwarc, Nature, 178, 4168, 1956.
4. Е. Б. Служкий, Таблицы для вычисления неполной Г-функции, Изд. АН СССР, 1950.
5. C. Stretch, G. Allen, Proc. Chem. Soc., 12, 399, 1959.
6. D. J. Worsfold, S. B. Water, Canad. J. Chem., 36, 1141, 1958.

POLYMERIZATION OF α -METHYLSTYRENE WITH NAPHTHYSODIUM

A. A. Korotkov, A. F. Podolskii

Summary

In order to clarify mechanism of polymerization it has been studied kinetics of polymerization of α -methylstyrene with naphthylsodium in tetrahydrofuran at -78°C . The experimental data obtained are explained assuming the following mechanism of the reaction. The starting organometallic compound causes coordinative-catalytic polymerization consisting of three elementary reactions. The first is initiation of active centers, the second is chain propagation, the third is chain termination. The organometallic compounds formed at termination reaction causes polymerization on coordinative-step mechanism consisting in the analogous elementary reactions. For determination of rate constants of the elementary reaction it have been derived approximate kinetic equations and dependence of mean number degree of polymerization on the initial catalyst concentration using conditional time $\varphi = \int_0^\tau m d\tau$ where m is monomer concentration, τ — time. The constants have been determined and with the aid of computers it have been followed the concurrence of the expected course of $x = F(\tau)\varphi$ and $F = F(n_0)$ with the experiment. It have been derived equations for the dependence of polymerization rate on initial catalyst concentration and for the molecular-weight distribution. The experimental points are in good agreement with the theoretical ones. The molecular-weight distribution curve have two maxima.