

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1967

Том (A) IX

№ 4

УДК 66.095.26

О МЕХАНИЗМЕ РАДИАЦИОННОЙ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Л. П. Толстоухова

В наших предыдущих сообщениях [1—5] на примере акрилонитрила (АН), метилметакрилата (ММА) и стирола было показано, что под действием γ -излучения в соответствующих условиях может быть осуществлена анионная полимеризация. Об анионном механизме полимеризации АН свидетельствуют следующие экспериментальные факты [1—5].

1. Природа растворителя не влияет на скорость реакции при обычных температурах, однако при низких температурах скорость полимеризации АН значительно выше при проведении реакции в электронодонорных растворителях, чем в электроноакцепторных. При этом в области низких температур (ниже -50°) в электронодонорных растворителях скорость полимеризации и молекулярный вес полимеров увеличиваются с понижением температуры.

2. При сополимеризации АН со стиролом и MMA в растворах в диметилформамиде и в триэтиламине при низких температурах образуются сополимеры, по своему составу практически идентичные сополимерам, полученным при анионной полимеризации, инициируемой вещественными инициаторами. При переходе от низких температур к высоким (0°) анионный механизм реакции практически полностью подавляется.

3. При проведении реакции в массе в присутствии соответствующих полупроводниковых окислов скорость полимеризации и молекулярный вес полимеров, полученных при низких температурах, существенно выше, чем в отсутствие добавок.

4. Сополимеры АН и MMA, полученные в присутствии соответствующих твердых добавок как при -50° , так и при 0° , аналогичны сополимерам, получаемым при анионной полимеризации. В отсутствие добавок составы сополимеров, полученных в массе не только при обычных, но и при низких температурах, находятся в полном соответствии с радикальным механизмом реакции.

Идея об анионном механизме полимеризации АН [6—10], а также метакрилонитрила [11] под действием γ -лучей при низких температурах была высказана в дальнейшем и в работах других исследователей. Однако механизм радиационной анионной полимеризации в литературе не рассматривался. Данное сообщение посвящено этому вопросу.

Некоторые особенности механизма радиационной анионной полимеризации могут быть обсуждены при рассмотрении установленных в работе кинетических закономерностей.

При обсуждении причин, обусловливающих развитие анионной полимеризации в электронодонорных растворителях при низких температурах, может быть выдвинута идея об определяющей роли в этих реакциях сольватации противоиона, аналогично тому, как это имеет место при анионной катализитической полимеризации [12, 13]. Эта идея становится вполне ве-

роятной, если учесть, что сольватирующая способность растворителя с понижением температуры увеличивается. В работе [12] прямыми опытами по измерению электронных спектров поглощения показано, что как с понижением температуры, так и с увеличением концентрации растворителя количество молекул тетрагидрофурана, связанных в комплексах с дифенилалкиллитием, существенно возрастает. При низких температурах энергия сольватации может оказаться вполне достаточной для компенсации разности между потенциалом ионизации и электронным сродством. При этом необходимо также учесть существенное уменьшение подвижности молекул при низких температурах. В работе [14] по измерению проводимости в диметилформамиде и других электронодонорных средах, обнаружено влияние сольватации на электропроводность. В результате этих измерений был составлен ряд по возрастанию электропроводности катионов в диметилформамиде. Из этого ряда видно, что многие органические катионы (например, тетрабутил- или тетрапропиламмоний) обладают, вследствие значительной сольватации, меньшей электропроводностью, чем ионы K^+ и Na^+ [14].

Наиболее вероятным является предположение о том, что при радиационной сополимеризации мономеров А и В сольвированные противоионы образуются из ионизированных молекул мономеров А и В и молекул растворителя. Реакционноспособность таких сольвированных противоионов различная и определяется природой мономера. Как будет показано ниже, только в этом случае имеет место хорошее совпадение между опытными данными и теорией.

Расчет кинетических кривых, описывающих зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси для систем АН (А) со стиролом (В) и ММА (В) в растворе в триэтиламине был выполнен по уравнению:

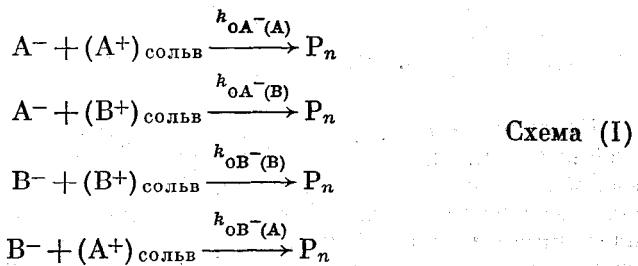
$$\omega = \frac{(\lambda + 1)(r_1[A]^2 + 2[A][B] + r_2[B]^2)\omega_A\omega_B}{\omega_B r_1[A]^2\lambda + \omega_A\omega_B[A][B]\Phi + \omega_A r_2[B]^2}, \quad (1)$$

где ω — общая скорость сополимеризации; $[A]$ и $[B]$ — концентрация мономера А и В; ω_A и ω_B — скорости полимеризации мономеров А и В в отдельности; r_1 и r_2 — константы сополимеризации; $\lambda = v_A / v_B$ — отношение скоростей инициирования мономеров А и В;

$$\Phi = \frac{k_{oA^-}(B)/k_{pA^-}(B) + k_{oB^-}(A)/k_{pB^-}(A)}{v_B},$$

где k_o и k_p — константы скоростей перекрестного обрыва и роста цепи соответственно.

Уравнение, аналогичное уравнению (1), было выведено Абкиным [15] для радикальной полимеризации при мономолекулярном механизме обрыва реакционной цепи и предположении о четырех различных скоростях обрыва цепи. В нашем случае приняты следующие реакции обрыва:



В схеме (I) A^- и B^- — растущие цепи анионной природы; $(A^+)_{\text{сольв}}$ и $(B^+)_{\text{сольв}}$ — противоионы, образующиеся в результате сольватации положительных ионов молекулами триэтиламина. Концентрация этих противо-

ионов пропорциональна концентрации мономеров А и В. По-видимому, растущий ион находится в поле своего противоиона.

Уравнение общей скорости сополимеризации, выведенное при условиях стационарности (2) и (3)

$$v_{\text{и}}^c = k_{\text{oA}^-}(\text{A})\text{A}^- + k_{\text{oB}^-}(\text{B})\text{B}^- + k_{\text{eB}^-}(\text{B})\text{B}^- + k_{\text{oB}^-}(\text{A})\text{B}^- \text{A}, \quad (2)$$

где $v_{\text{и}}^c = v_A + v_B$ — скорость инициирования при сополимеризации,

$$k_{\text{pB}^-} \text{A} \text{B}^- \text{A} = k_{\text{pA}^-} \text{B} \text{A}, \quad (3)$$

имеет аналогично уравнению, описанному ранее [15], следующий вид:

$$\omega = \frac{(v_A + v_B)(r_1[\text{A}]^2 + 2[\text{A}][\text{B}] + r_2[\text{B}]^2)}{r_1\mu_A[\text{A}]^2 + (\mu_A \mu_B + \mu_B \mu_A)[\text{A}][\text{B}] + \mu_B r_2[\text{B}]^2}. \quad (4)$$

В уравнении (4):

$$\begin{aligned} \mu_A &= \frac{k_{\text{oA}^-}(\text{A})}{k_{\text{pA}^-}(\text{A})}; & \mu_B &= \frac{k_{\text{oB}^-}(\text{B})}{k_{\text{pB}^-}(\text{B})}; \\ \mu_{\text{A-B}} &= \frac{k_{\text{oA}^-}(\text{B})}{k_{\text{pA}^-}(\text{B})}; & \mu_{\text{B-A}} &= \frac{k_{\text{oB}^-}(\text{A})}{k_{\text{pB}^-}(\text{A})}. \end{aligned}$$

Уравнение (4) содержит ряд констант (отношение констант мономолекулярного обрыва к константам роста цепи), экспериментальное определение которых представляет значительные трудности, и расчет по уравнению (4), вследствие этого, мало доступен. Для расчета кинетических кривых используется уравнение (1), устанавливающее связь между скоростями раздельной и совместной полимеризации и содержащее лишь две неизвестные величины λ и Φ . Для определения этих величин достаточно определить скорости раздельной полимеризации ω_A и ω_B , а также скорости сополимеризации при различных соотношениях мономеров в смеси. Значения r_1 и r_2 находятся из данных о составе сополимеров. Уравнение (1) выводится из уравнения (4) заменой констант μ_A и μ_B их значениями, найденными при условии $A = 0$ и соответственно $B = 0$.

Таблица 1

Значения λ и Φ , рассчитанные по уравнению (1) для системы АН — ММА в растворе в триэтиламине

| Опыт, № | $\omega_{\text{оп}} \cdot 10^5$, моль/л·сек | λ | $\Phi \cdot 10^6$ | Рассчитано из опыта | $\omega_{\text{расч}} \cdot 10^5$, моль/л·сек |
|---------|-------------------------------------------------|-----------|-------------------|------------------------|---------------------------------------------------|
| 1 | 0,12 | 0,7 | 4,25 | 1—5 | 0,142 |
| 2 | 0,25 | 0,97 | 3,35 | 2—5 | 0,268 |
| 3 | 0,53 | 1,2 | 3,04 | 3—4 | 0,475 |
| 4 | 1,10 | 1,1 | 2,63 | 4—5 | 0,98 |
| 5 | 2,12 | — | 3,53 | — | 2,16 |

$$\lambda_{\text{ср}} = 1, \quad \Phi_{\text{ср}} = 3,4 \cdot 10^6$$

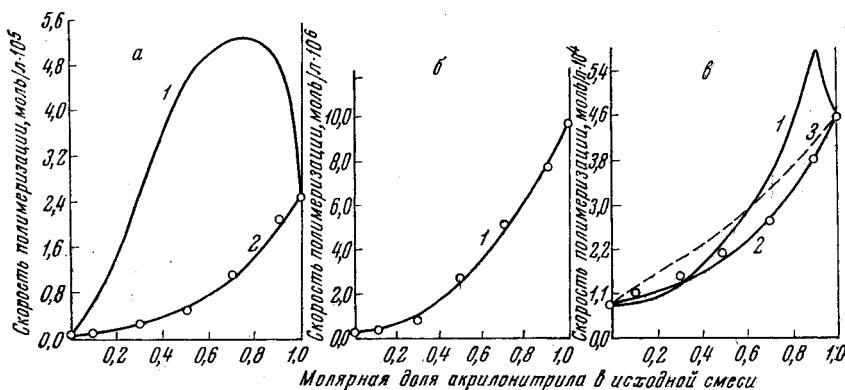
На рисунке, а представлены кривые, описывающие зависимость скоростей сополимеризации АН с ММА в растворе в триэтиламине от соотношения мономеров в исходной смеси. Как видно из рисунка, удовлетворительное согласие между экспериментальными данными и расчетными величинами имеет место при использовании уравнения (1). В этом случае для расчета приняты средние значения $\lambda = 1$, $\Phi = 3,4 \cdot 10^6$, найденные из скоростей сополимеризации (табл. 1).

Если принять, что скорости обрыва растущей анионной цепи не зависят от природы противоиона, возникает резкое расхождение между тео-

рией и экспериментом (см. рисунок, *a*, кривая 1). Кривая 1 рассчитана по уравнению:

$$\omega = \frac{(\lambda + 1)(r_1[A]^2 + 2[A][B] + r_2[B]^2)\mu_A\omega_B}{\omega_B r_1[A]^2\lambda + \omega_A r_2[B]^2}, \quad (5)$$

выведенному при предположении не четырех, а двух скоростей обрыва цепи. Как видно, уравнение (5) не содержит в знаменателе параметра, характеризующего скорости перекрестного обрыва.



Зависимость скорости полимеризации от состава исходной смеси для системы:

a — АН — ММА в растворе в триэтиламине (-78°): ○ — экспериментальные точки; 1 — расчетная кривая, уравнение (5); 2 — расчетная кривая, уравнение (1). *б* — АН — стирол в растворе в триэтиламине (-78°): ○ — экспериментальные точки; 1 — расчетная кривая, уравнение (1). *в* — АН — ММА в массе в присутствии окиси магния (-50°): ○ — экспериментальные точки; 1 — расчетная кривая, уравнение (1); 2 — расчетная кривая, уравнение (6); 3 — расчетная кривая, уравнение (6), при учете $\omega_{\text{кв}} = k_{\text{и}}[A] + k_{\text{и}}[B]$

Из рисунка, *б* видно, что расчет по уравнению (1) дает удовлетворительное совпадение с опытом и в случае сополимеризации АН со стиролом в растворе в триэтиламине при -78° под действием γ -лучей.

Зная величины λ , Φ и скорость инициирования, найденную из данных о среднем коэффициенте полимеризации, мы вычислили из уравнения (4) значения кинетических констант μ_A и μ_B для обеих систем (табл. 2).

Таблица 2

Значения $\mu_A = k_{\text{oA-(A)}}/k_{\text{pA-(A)}}$ и $\mu_B = k_{\text{oB-(B)}}/k_{\text{pB-(B)}}$
для систем АН — ММА и АН — стирол в растворе
в триэтиламине

| АН — стирол | | АН — ММА | | Рассчитано из опытов |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
| $\mu_A \cdot 10^3$ | $\mu_B \cdot 10^3$ | $\mu_A \cdot 10^3$ | $\mu_B \cdot 10^3$ | |
| 12,5 | 4900 | 5,86 | 389 | 1—2 |
| 13,6 | 4180 | 4,8 | 392 | 2—3 |
| 13,9 | 4320 | 4,1 | 400 | 4—5 |

Вычисленные значения μ_A и μ_B удовлетворительно согласуются с поведением АН, ММА и стирола при их анионной полимеризации в условиях излучения. Скорость роста анионной цепи в случае полимеризации стирола

в отдельности значительно меньше, чем скорость роста при полимеризации АН.

Из значений $r_1 = k_{A^-}(A) / k_{A^-}(B)$, найденных из данных о сополимеризации АН (А) с метилакрилатом (В) [16] ($r_1 = 3,6$), ММА (В) [3] ($r_1 = 7$) и стиролом (В) [2] ($r_1 = 33$) под действием γ -лучей при -78° следует, что по своей реакционной способности в реакции радиационной анионной полимеризации мономеры можно расположить в следующий ряд:

АН > метилакрилат > ММА > стирол.

Полимеризация в массе. В работе было показано, что анионная полимеризация в массе наблюдается только в том случае, если реакцию проводить в присутствии полупроводниковых окислов. При этом, в отличие от полимеризации в растворе, ионная полимеризация наблюдается не только при низких температурах, но и при высоких (0°). При полимеризации АН в массе в присутствии окиси магния скорость полимеризации зависит от интенсивности в степени $1/2$, что указывает на бимолекулярный механизм обрыва растущих цепей.

Резкое увеличение скоростей полимеризации и молекулярного веса образующихся полимеров в присутствии окисных добавок по сравнению с полимеризацией в растворе [4] приводят к выводу о том, что, во всяком случае, реакции инициирования и обрыва цепи происходят на поверхности.

Зависимость $\omega \approx kI^{1/2}$ может быть связана с тем, что в условиях стационарности скорость изменения концентрации ионов выражается следующим образом:

$$d[n^-]/dt = d[n^+]/dt = 0,$$

где $[n^-]$ и $[n^+]$ — концентрация соответствующих ионов. Поскольку $[n^-] = [n^+]$, можно написать для стационарных условий $v_i = k_0 n^2$, где k_0 — константа скорости обрыва цепи.

Расчет кривой, описывающей зависимость скорости сополимеризации АН с ММА от относительных количеств мономера в смеси, действительно удовлетворительно согласуется с данными, вычисленными по уравнению кинетики сополимеризации [15], выведенному для случая бимолекулярного обрыва цепи.

Уравнение имеет следующий вид:

$$\omega = \frac{(\lambda' [A]^2 + [B]^2)^{1/2} \omega_A \omega_B (r_1 [A]^2 + 2[A][B] + r_2 [B]^2)}{C_0^2 (\omega_A r_2 [B] + \lambda'^{1/2} \omega_B r_1 [A])}, \quad (6)$$

где λ' — отношение удельных скоростей инициирования мономеров А и В; C_0 — суммарная концентрация мономеров А и В.

Расчет по уравнению кинетики с учетом перекрестного обрыва [15] для бимолекулярного механизма показывает, что в случае рассматриваемой системы перекрестный обрыв не имеет преимущественного значения, поскольку при этом $\theta = 1$. Существенным является то, что при полимеризации в массе в присутствии окиси магния, во всяком случае, для системы АН — ММА согласие между теорией и экспериментом наблюдается только при предположении о зависимости скорости инициирования от концентрации мономера в квадрате.

В случае сополимеризации $v_i^c = k_i [A]^2 + k_i' [B]^2$, где v_i^c — скорость совместного инициирования; k_i и k_i' — константы скорости образования начальных активных центров полимеризации за счет мономеров А и В соответственно.

Расчет скоростей полимеризации при предположении, что $v_i^c = (k_i [A] + k_i' [B])$, т. е. пропорционально концентрации мономера в первой степени, приводит к расхождению теории с экспериментом (рисунок 6, кривая 3).

Установленная зависимость скорости инициирования от концентрации мономера в квадрате может найти вероятное объяснение в том, что образование начального активного центра анионной полимеризации связано,

во-первых, с ионизацией молекулы мономера и, во-вторых,— с взаимодействием второй молекулы мономера с атомом или радикалом, образующимся в результате акта нейтрализации положительного иона электроном. Образование аниона происходит в результате захвата электрона возникшим радикалом.

1. $A + h\nu \rightarrow A^+ + e$,
2. $A^+ + e \rightarrow A^*$,
3. $A^* \rightarrow R_1 + R_2$,
4. R_1 (или R_2) + A $\rightarrow R_1 A$,
5. $R_1 A + e \rightarrow R_1 A^-$.

Таким образом, идея об определяющей роли радикалов в образовании начального центра карбанионной радиационной полимеризации (захват электрона) на поверхности добавки, высказанная в работе [5], подтверждается кинетическими данными.

Как показал расчет (рисунок 6, кривая 2), предположение о мономолекулярном механизме обрыва цепи (по уравнению (1)) приводит к резкому расхождению с опытными данными.

Представляют интерес данные об относительных значениях констант скоростей раздельного и совместного роста цепи для системы АН — ММА при полимеризации в присутствии окиси магния. Относительные значения этих констант могут быть вычислены из данных о совместной и раздельной полимеризации по методу, описанному ранее [17]. В этом случае имеет место следующее соотношение:

$$\delta = \omega_A / \omega_B \lambda'^{1/2}, \quad (7)$$

где $\delta = k_{A^-}(A) / k_{B^-}(B)$; ω_A и ω_B — скорости раздельной полимеризации мономеров А и В; λ' — отношение удельных скоростей инициирования мономеров А и В.

Из уравнения (7) найдено $k_{A^-}(A) / k_{B^-}(B) = 2,65$.

Принимая $k_{A^-}A = 1$ с учетом $r_1 = 4,5$ и $r_2 = 0,2$ [5], находим $k_{B^-}A = 1,9$; $k_{B^-}B = 0,38$; $k_{A^-}B = 0,22$.

Из полученного ряда $k_{B^-}A > k_{A^-}A > k_{B^-}B > k_{A^-}B$ следует, что как мономер А, так и мономер В охотнее реагируют с растущей полимерной цепью, оканчивающейся карбанионом B^- , чем карбанионом A^- . Это прежде всего говорит о том, что реакционноспособность карбаниона B^- больше, чем карбаниона A^- . В то же время мономер А более активен, чем мономер В.

На основании данных этой работы можно сделать предварительный вывод о том, что правило антибатности, установленное для радикальной полимеризации, реагирует и в случае анионной радиационной полимеризации. Однако, в отличие от радикальной полимеризации, фактором, определяющим скорость роста цепи, является реакционноспособность мономера, а не образующегося из него аниона. Такая же зависимость наблюдается и в случае анионной катализитической полимеризации [18].

Выводы

1. Рассмотрен механизм радиационной анионной полимеризации. Согласно этому механизму развитие цепей анионной природы при низких температурах в растворе электронодонорных растворителей обусловлено сольватацией противоиона молекулами растворителя, а в присутствии твердых добавок — фиксацией противоиона на поверхности твердой добавки. Вероятность предложенного механизма подтверждается хорошим совпадением экспериментальных скоростей полимеризации с вычисленными по уравнениям кинетики сополимеризации.

2. Вычислены величины, характеризующие отношение констант обрыва к константам роста (k_o/k_p) для мономолекулярного обрыва цепи.

3. Сделан вывод о том, что правило антибатности, установленное ранее для радикальной полимеризации, реализуется и в случае анионной радиа-

ционной полимеризации. Однако, в отличие от радикальной полимеризации, фактором, определяющим скорость роста цепи, является реакционноспособность мономера, а не образующегося из него аниона.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
19 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Л. П. Межирова, Ж. физ. химии, **33**, 2636, 1959.
2. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., **3**, 99, 1961.
3. Л. П. Межирова, З. Смагасевич, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., **5**, 473, 1963.
4. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, **153**, 1378, 1963.
5. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, **158**, 1159, 1964.
6. Н. Сабие, Й. Табата, J. Polymer Sci., **43**, 459, 1960.
7. Р. Бензансон, Р. Маркус, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960, секция II, стр. 420.
8. Y. Tsuda, J. Polymer Sci., **54**, 201, 1961.
9. Y. Tsuda, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1043, 1961.
10. Y. Tsuda, J. Polymer Sci., **58**, 289, 1962.
11. J. Tabata, E. Oda, H. Sabue, J. Polymer Sci., **45**, 469, 1960.
12. Д. К. Поляков, Ю. А. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **150**, 1051, 1963.
13. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **159**, 1066, 1964.
14. А. Паркер, Успехи химии, **32**, 1270, 1963.
15. А. Д. Абкин, Диссертация, 1954.
16. Н. Н. Розовская, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., **7**, 1500, 1965.
17. А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, **75**, 403, 1950.
18. А. А. Арест-Якубович, Сб. Успехи химии полимеров, изд. «Химия», М., 1966, стр. 3.

TO THE MECHANISM OF RADIATION ANIONIC POLYMERIZATION

A. D. Abkin, A. P. Sheinker, L. P. Tolstoukhova

Summary

According to the proposed mechanism of radiation anionic polymerization at low temperature in electronodonor solvents the chain propagation in related either to solvation of the counter-ions with solvent molecules or in presence of solid additives by their fixing on solid surface. The mechanism is confirmed by good correlation experimental polymerization rates with the ones calculated on the basis of copolymerization-rate equations.