

УДК 66.095.26:678.744

О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА БУТИЛЛИТИЕМ

A. A. Коротков, B. N. Красулина

В 1960 г. на Московском симпозиуме [1] сообщено об изучении полимеризации метилметакрилата бутиллитием в среде толуола при -50 — -80° , т. е. в условиях образования изотактического полимера, даны кинетические уравнения этой реакции и схема механизма. В настоящем сообщении приведены некоторые дополнительные данные. Реакция полимеризации метилметакрилата (ММА) бутиллитием (БЛ) в среде толуола при -40 — -80° в начальной стадии или для быстротекущего процесса, когда скорость реакции обрыва цепей еще не имеет существенного значения, описывается уравнениями:

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

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{M_0}{\bar{M}} = \left(2 \frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} \left(\frac{n_0}{x m_0} \right)^{1/2} - \frac{k_4 + k_1}{k_2} \quad (2)$$

при условии, когда $k_2 \gg k_1$, $k_2 \gg k_4$ и $k_1 m_0 t \leqslant 0,5$, где τ — продолжительность реакции в минутах; k_1 , k_2 , k_4 — константы зарождения активных центров полимеризации, роста и взаимодействия катализатора с мономером по карбонильной группе, соответственно; m_0 и n_0 — начальные концентрации мономера и катализатора; x — глубина полимеризации; \bar{P} — средний коэффициент полимеризации; \bar{M} — средний молекулярный вес полимера и M_0 — молекулярный вес мономера.

При -50 и -60° зависимость (1) справедлива до глубины полимеризации 75—80%, при -70 и -80° , а также при -40° — только до 30—35% (см. рис. 1 и 2).

Существует не менее двух реакций, приводящих к гибели активных центров полимеризации. Одна из них — взаимодействие активных центров полимеризации с мономером по карбонильной группе, обладающая относительно высокой энергией активации, проявляется в области температур выше -40° . Поэтому, начиная с -40° , отсутствует выше рассматривавшаяся линейная зависимость. При более высоких температурах реакция полимеризации не доходит до конца и образуется полимер низкого молекулярного веса. Например, при 30° глубина превращения не превышала 35%, а молекулярный вес полимера 170 000. Вторая реакция — изомеризация активных центров полимеризации в неактивные молекулы — очевидно имеет низкую энергию активации и низкую величину предэкспонента и она проявляется при низких температурах полимеризации, когда сильно понижается скорость последней. Поэтому при -70 и -80° линейность рассматриваемой зависимости нарушается при сравнительно небольшой глубине полимеризации.

Зависимость (2) $1/\bar{P} = f[n_0/xm_0]^{1/2}$) соблюдается менее строго, как и следовало ожидать, учитывая большую погрешность при измерении \bar{M} образующегося полимера (см. рис. 3).

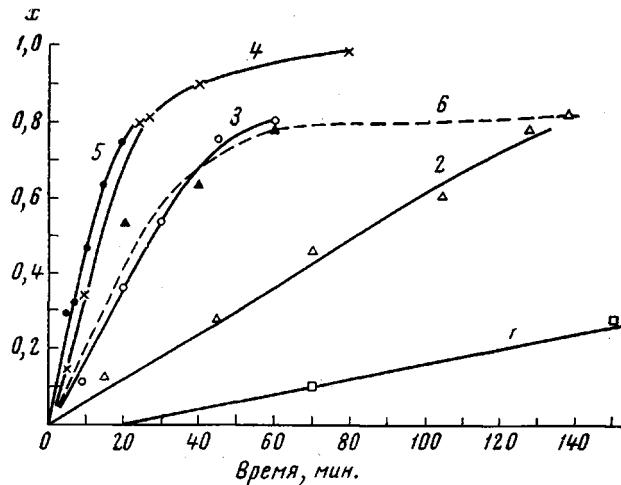


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА в зависимости от температуры:

$m_0 = 0,5$ моль/л, $n_0 = 0,004$ моль/л, 1 — —80, 2 — —70,
3 — —60, 4 — —50; 5 — —40, 6 — 0°

На основании найденных закономерностей оказалось возможным оценить величину отношения констант элементарных реакций для пяти температур ($-40, -50, -60, -70$ и -80°) при $m_0 = 0,5$ и $n_0 = 0,004$ моль/л

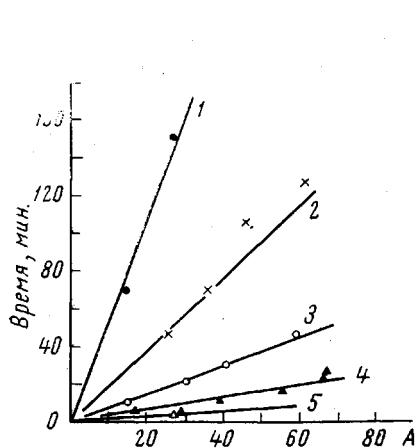


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость продолжительности реакции τ от $(n_0 m_0)^{-1/2} (\ln 1 + x^{1/2}) / (1 - x^{1/2})$ (A) при различных температурах:

$m_0 = 0,5$ моль/л, $n_0 = 0,004$ моль/л, 1 — —80, 2 — —70, 3 — —60, 4 — —50, 5 — —40°

Рис. 3. Зависимость $1/\bar{P}$ от $(n_0 / xm_0)^{1/2}$ (B) при различных температурах:

1 — —80, 2 — —70, 3 — —60, 4 — —50, 5 — —40°

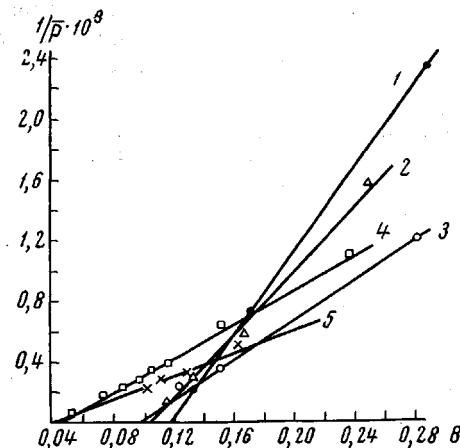


Рис. 3

(рис. 4) и тем самым вычислить величины кажущихся энергий активации и предэкспоненциальных членов в уравнении Аррениуса (см. таблицу).

Величина кажущейся энергии активации реакции зарождения активных центров полимеризации, а также реакций образования алкоголятов

лития, очень мала (5,5 и 5,8 ккал/моль) при очень малой величине предэкспонента ($2,8 \cdot 10^3$ и $9,9 \cdot 10^4$). Если бы обе реакции относились к типу бимолекулярных реакций между двумя валентнонасыщенными соединениями, то величины энергий активации должны превышать 10—15 ккал/моль, а предэкспоненты должны лежать в интервале 10^{11} — 10^{13} .

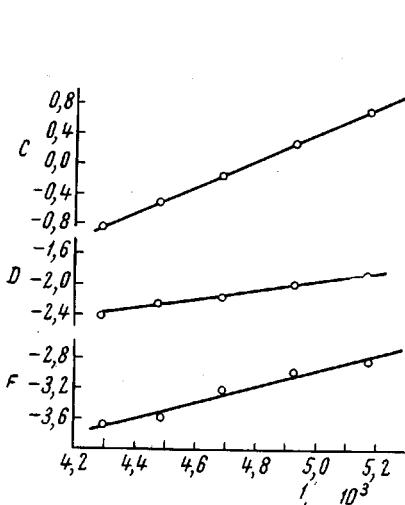


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg(2k_1k)^{-1/2} (C)$, $\lg(2k_1/k_2)^{1/2} (D)$ и $\lg k_4/k_2 (F)$ от $1/T$
Рис. 5. Зависимость МВР полиметилметакрилата от продолжительности полимеризации:
 $m_2 = 1,0$ моль/л., $n_2 = 0,004$ моль/л., -50° . Продолжительность полимеризации: 1 — 15 мин.,
2 — 24 часа

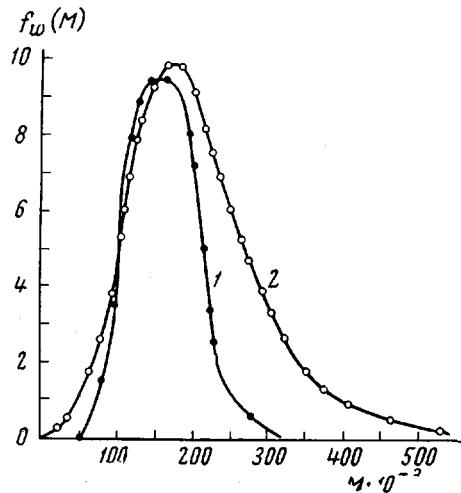


Рис. 5

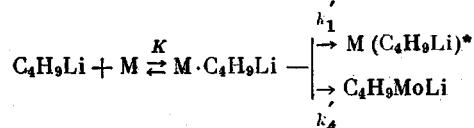
Следовательно, найденные величины относятся не к простым бимолекулярным реакциям, а к двум последовательным реакциям, из которых одна является равновесной и сопровождается положительным тепловым эффектом. Близость значений как энергий активации, так и предэк-

Константы элементарных реакций, кажущаяся энергия активации и фактор частоты для реакции полимеризации в среде толуола *

Константы, г·мл./мин	Температура, °С					Кажущаяся энергия активации, ккал/моль	Фактор частоты
	-40	-50	-60	-70	-80		
k_1	0,017	0,010	0,0056	0,0029	0,0014	E_1 5,5	A_1 $2,8 \cdot 10^3$
k_2	1,711	602	191,7	54,6	13,7	E_2 10,7	A_2 $2,3 \cdot 10^{13}$
k_4	0,323	0,18	0,098	0,050	0,024	E_4 5,8	A_4 $9,9 \cdot 10^4$

* Значения констант элементарных реакций, энергии активации и предэкспоненциальные множители для -50° , указанные в [1], являлись предварительными и несколько отличаются от приведенных в данной работе.

пONENTOV позволяет допустить, что при образовании активных центров полимеризации и алкоголятов лития первая стадия реакции является общей и равновесной. Поэтому мы имеем основание изобразить рассматриваемые реакции приведенной схемой:



Первой стадией реакции является образование достаточно прочного комплексного соединения, типа эфиратов литийорганических соединений, в результате изомеризации которого происходит образование активного центра полимеризации или неактивного соединения.

При таком представлении о механизме протекания реакций выведенные ранее кинетические уравнения остаются справедливыми, только в значение константы k_1 и k_4 входят в качестве сомножителя константы равновесия первой стадии реакций, т. е. $k_1 = Kk_1'$; и $k_4 = Kk_4'$. Как следствие, найденные величины кажущихся энергий активации являются суммой: $E_1 = E_1' + E_{\text{пр}} - E_{\text{обр}}$ и $E_4 = E_4' + E_{\text{пр}} - E_{\text{обр}}$, а фактор частоты — произведением: $A_1 = A_1' \cdot A_{\text{пр}} / A_{\text{обр}}$ и $A_4 = A_4' \cdot A_{\text{пр}} / A_{\text{обр}}$, где индексы пр и обр относятся к прямой и обратной реакциям.

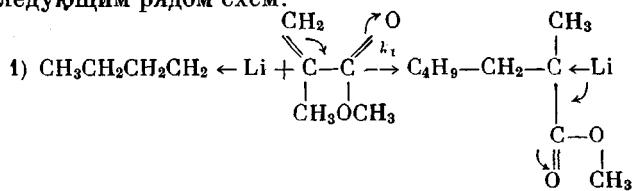
Что касается реакции роста полимерных цепей, то она, очевидно, относится к числу бимолекулярных реакций, так как характеризуется величиной предэкспонента 10^{13} . Высокая скорость реакции обусловлена только низкой величиной энергии активации (10 ккал/моль), что указывает на то, что, по крайней мере, один из реагентов находится в активном, а не в валентнонасыщенном состоянии.

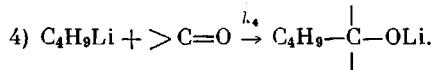
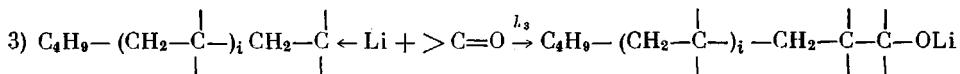
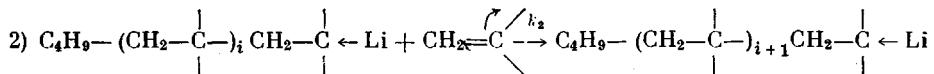
Реакция полимеризации ММА характеризуется еще одной особенностью. Молекулярный вес образующегося полимера возрастает с глубиной полимеризации и в области глубоких превращений это возрастание очень велико. После того, как прореагировало около 80% мономера, происходит примерно удвоение молекулярного веса. Следовательно, полимерные молекулы взаимодействуют с себе подобными с образованием полимерных молекул удвоенного, утроенного молекулярного веса. Тем самым экспериментально подтверждается наличие обрыва роста цепей на полимере. Это обстоятельство значительно сказывается на молекулярновесовом распределении (МВР) полимера. На рис. 5 приведено МВР полиметилметакрилата, полученного через 15 мин. (выход 78%), и полимера, выдержанного в условиях полимеризации (-50°) 24 часа (выход 91%). При выдержке МВР становится более широким за счет увеличения в основном высокомолекулярного «хвоста».

Течение реакции полимеризации ММА на примере полимеризации раствора 0,5 моль/л при -40 — -80° можно описать следующим образом: введенный в систему БЛ в основном расходуется на образование алкоголята лития и только небольшая часть — на образование активных центров. Эти последние в свою очередь разрушаются в результате мономолекулярной реакции, реагируя с полимером. На большом протяжении реакции концентрация активных центров остается практически постоянной и только к концу процесса она заметно уменьшается. Можно подобрать такие условия (высокая концентрация катализатора и малая концентрация мономера), когда к моменту завершения реакции еще остаются «живые» полимеры.

Многие исследователи, изучавшие реакцию полимеризации винильных и дивинильных соединений щелочноорганическими соединениями, допускают, что элементарный акт заключается во взаимодействии двух диполей: металлоорганического соединения и мономера. Такая точка зрения по существу является уточнением, детализацией представлений, высказанных Циглером еще более 30 лет назад, о реакции полимеризации как о реакции последовательного металлоорганического синтеза.

В свете этих представлений рассматриваемую нами реакцию следует изобразить следующим рядом схем:





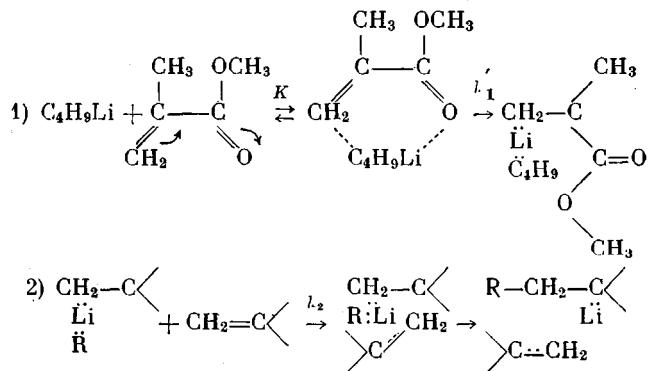
Очевидно, различие между первичным актом и последующими (ростом цепей) сводится только к различию в степени полярности связи углерод — литий в литийорганических соединениях. Если в исходном соединении, БЛ, полярность связи обусловлена только индукционным эффектом, то во вновь образующихся литийорганических соединениях полярность связи усиlena за счет σ -л-сопряжения. Такое усиление может привести к повышению реакционноспособности литийорганических соединений, но это повышение должно быть сравнительно небольшим, если еще учесть возрастание стерических препятствий во втором случае. Установленное нами различие между величиной констант реакций зарождения и роста цепей на 4—5 порядков не находит объяснения в свете изложенных представлений.

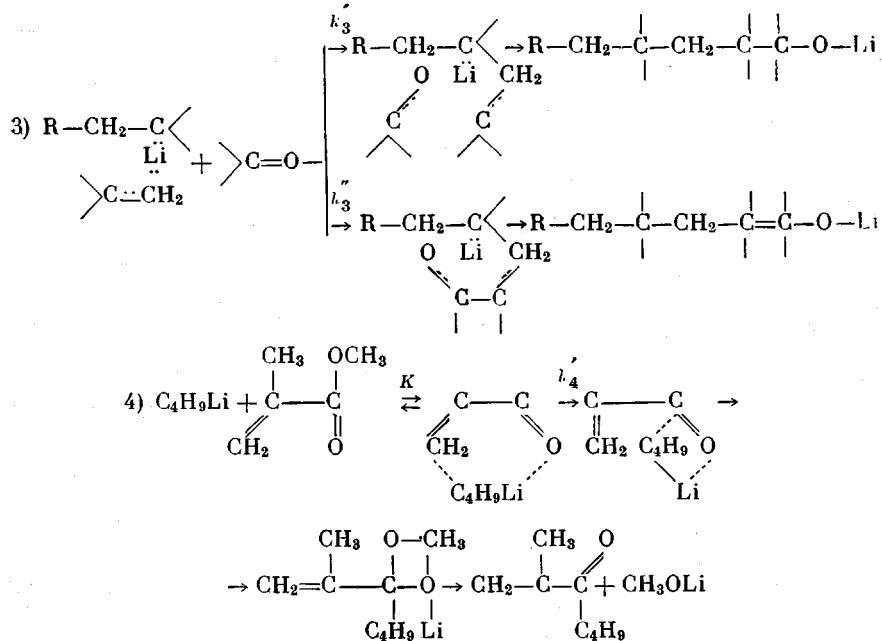
Для того, чтобы реакция протекала с образованием полимеров высокого молекулярного веса (400 000—500 000) величины k_1 и k_2 должны быть значительно больше k_3 и k_4 . Но и в этом случае найденная зависимость τ от начальных концентраций мономера, катализатора и от глубины полимеризации не должна реализоваться, так как уже на самой начальной стадии реакции величина $k_1\tau k_0$ будет значительно больше 0,5 и тем самым окажется нарушенным условие справедливости уравнения.

Величины констант k_3 и k_4 , как относящиеся к однотипным реакциям, должны быть также близки между собой. Следовательно, наблюдаемое наличие избирательности при обрыве цепей на полимере не находит объяснения.

Наконец, все элементарные реакции являются реакциями между валентнонасыщенными соединениями и, следовательно, должны характеризоваться высокой энергией активации и должны медленно протекать при низких температурах (-80 — -40°). Если это справедливо для первой, третьей и четвертой реакций, то это не оправдывается для второй реакции — роста полимерных цепей.

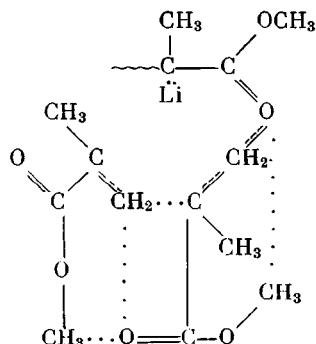
Изложенные соображения заставили искать иное толкование механизма реакции, учитывающее как результаты экспериментального исследования, так и способность литийорганических соединений давать комплексные соединения с электронодонорными реагентами. Ниже изображена предлагаемая для обсуждения схема протекания реакций:





Реакция зарождения цепей состоит из двух последовательных стадий: образования ассоциата из молекулы БЛ и мономера и изомеризации его в направлении образования комплексного соединения активного центра полимеризации. Изомеризация его в направлении карбонильной группы приводит к разрушению катализатора с образованием алкоголятов лития. Так как в этих реакциях взаимодействуют валентнонасыщенные молекулы, то, естественно, при низких температурах они протекают с малой скоростью. Низкие величины кажущейся энергии активации и предэкспонента обусловлены наличием промежуточной реакции.

Образовавшееся, согласно первой реакции, комплексное соединение (активный центр), имеющее линейное строение вследствие *sp*-гибридизации, при избытке мономера, вероятно, со значительной скоростью реагирует с мономером и образует новое комплексное соединение плоскостного строения (*sp*²-гибридизация). Так как в таком комплексном соединении по соседству оказываются два углеродных атома, имеющих противоположные заряды, то внутри координационной сферы должно с большой скоростью протекать перераспределение электронов и образование вновь линейного комплексного соединения — активного центра полимеризации. Как показывает рассмотрение модели, при образовании плоскостного комплексного соединения между остальными группами атомов мономера неизбежно должны действовать силы электростатического притяжения:



поэтому, вероятно, и создаются условия для образования изотактического полимера. Обрыв роста цепей происходит в результате изомеризации линейного комплекса с образованием алкоголята лития, или при взаимодействии по связи C=O. Приходится допустить, что вследствие наличия стерических препятствий является маловероятной реакция линейного комплекса с мономером по карбонильной группе. Такая реакция становится возможной в том случае, когда отсутствует сопряжение между C=C и C=O-связями, как это имеет место в полимере. Этим обстоятельством, вероятно, и обусловлена избирательность реакции обрыва роста цепей на полимере.

Невольно возникает вопрос: можно ли распространить предлагаемый механизм реакции на другие случаи полимеризации винильных и дивинильных соединений литийорганическими соединениями. Думаем, что можно. Дальнейшие исследования покажут насколько справедлива такая гипотеза.

Экспериментальная часть

Продажный толуол подвергали дополнительной очистке и осушке обычным методом. MMA освобождали от ингибитора промыванием 2%-ным раствором едкого калия, водой, сутки сушили над хлористым кальцием, затем в течение часа натриевой проволокой и разгоняли в вакууме на лабораторной колонке с насадкой из стеклянных колец диаметром 5 мм. БЛ готовили в среде гексана по методу Гильмана [2]. Опыты проводили в ампулах с двумя емкостями, отделенными одна от другой тонкой перегородкой. Тщательно вымытые и высушенные ампулы с помощью плифа присоединяли к распределительной вакуумной гребенке и прогревали в вакууме при 200–250° в течение 1,5–2 час. В большую емкость перегоняли мономер и растворитель из мерников, укрепленных на распределительной гребенке и ампулу отпаивали. Предварительно мономер и растворитель перегоняли из ампул с натриевой проволокой на этой же распределительной гребенке в заранее прогретые в вакууме мерники. В меньшую емкость, снабженную стеклянным заостренным бойком, прикрепленную к сосуду с катализатором, после прогрева в вакууме наливали необходимое количество катализатора и ампулу отпаивали. После приведения содержимого ампулы к заданной температуре, перегородку между двумя емкостями разбивали бойком и начинали отсчет времени по секундомеру. Обрыв полимеризации проводили быстрым вскрытием ампулы и перенесением содержимого в метanol. Полимер переосаждали из бензольного раствора метанолом и сушили до постоянного веса. Характеристическую вязкость определяли в бензольном растворе. Молекулярный вес полимера рассчитывали по формуле [3]:

$$[\eta] = 0,468 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0,77}$$

Выводы

- Изучено влияние температуры на полимеризацию метилметакрилата бутиллитием в толуоле.
- Подтверждено, что в области температур от –80 до –40° процесс описывается уравнениями:

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

$$\frac{1}{P} = \frac{M_0}{\bar{M}} = \left(2 \frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} \left(\frac{n_0}{x m_0} \right)^{1/2} - \frac{k_4 + k_1}{k_2}$$

- Вычислены константы элементарных реакций для температур –80, –70, –60, –50 и –40°, а также величины кажущихся энергий активации и предэкспоненциальных множителей.

- Предложен механизм полимеризации метилметакрилата.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 208.
 2. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Изд-во АН ССР, 1949, стр. 26, 353.
 3. К. З. Фаттахов, В. Н. Цветков, О. В. Калистов, Ж. эксп. и теорет. физ., 29, 345, 351, 1954.
-

ABOUT KINETICS AND MECHANISM OF METHYLMETHACRYLATE POLYMERIZATION WITH BUTYLolithIUM

A. A. Korotkov, V.N. Krasulina

Summary

Kinetics of methylmethacrylate polymerization with butyllithium in toluene have been studied at temperatures -80 , -70 , -60 , -50 and -40°C . Initial stage of the reaction is satisfactorily described with equations

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

$$\frac{1}{P} = \frac{M_0}{M} = \left(2 \frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} \left(\frac{n_0}{x \cdot m_0} \right)^{1/2} - \frac{k_4 + k_1}{k_2}.$$

Constants of initiation of active centers, propagation and reaction of catalyst with monomer carbonyl group have been determined at five temperatures. Apparent activation energies of initiation, propagation and reaction with carbonyl group are 5,5 kcal/mol, 10,7 kcal/mol and 5,8 kcal/mol. Frequency factors are $2,8 \cdot 10^3$, $2,3 \cdot 10^3$ and $9,9 \cdot 10^4$. The reaction mechanism is proposed.
