

УДК 541.64:547.339.2

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ЦВИТТЕР-ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
МЕТАКРИЛОНИТРИЛА НА ТРИЭТИЛФОСФИНЕ

*Маркевич М. А., Кочетов Е. В., Раногаец Ф.,
Ениколопян Н. С.*

Исследована нестационарная цвиттер-ионная полимеризация метакрилонитрила на триэтилфосфине. Определены элементарные константы процесса полимеризации.

Как было показано ранее [1—4], полимеризация метакрилонитрила (МАН), инициированная триэтилфосфином (ТЭФ) протекает по цвиттер-ионному механизму: медленная реакция инициирования приводит к разделению зарядов в пределах однозначной молекулы $\text{EtP}_3^+ - \text{CH}_2 - \text{C}^- \text{CN}$

далее рост полимерной цепи состоит в присоединении молекул мономера к карбаниону. В результате реакции роста увеличивается число ковалентных связей между зарядами, что вносит следующие особенности: по мере увеличения степени полимеризации активного центра — цвиттер-иона — увеличивается вероятность пребывания концов (т. е. зарядов) полимерной цепи в виде свободных ионов. Этот переход (ионные пары — свободные ионы) является мономолекулярным, и его константа возрастает с длиной полимерного цвиттер-иона. Так как реакционная способность свободных ионов много больше, чем ионных пар, то скорость роста данной полимерной цепи возрастает с ее длиной. Поэтому по ходу полимеризации следовало ожидать увеличения эффективной константы скорости роста, что должно проявиться при условии отсутствия взаимодействия зарядов различных полимерных цепей. Это условие выполнено по крайней мере в начале процесса полимеризации МАН на ТЭФ, поскольку малы скорость инициирования и концентрация ионов в системе.

К сожалению, не удалось получить прямых экспериментальных подтверждений возрастания эффективной константы скорости роста полимерной цепи с ее длиной, поскольку анионная полимеризация МАН сопровождается реакцией спонтанной гибели [5]. Суммарный эффект самоускорения роста полимерной цепи с ее длиной проявляется как увеличение порядка начальной скорости полимеризации по мономеру [3].

Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера была рассмотрена в работе [3], где были получены следующие соотношения констант:

$$k_{ii} k_{-} / k_r' = 3,5 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин}; \quad k_r / k_{-} K_d^{(1)} = 0,3 \text{ моль/л}, \quad (1)$$

где k_{ii} , k_{-} , k_r' , k_r — константы скорости инициирования, роста на свободных ионах, гибели на свободных ионах и ионных парах соответственно; $K_d^{(1)}$ — мономолекулярная константа перехода ионные пары — свободные ионы для активного центра со степенью полимеризации, равной единице.

Введение в полимеризационную систему электролита, имеющего тот же противоион, и диссоциирующего на ионы при растворении, приводит к тому, что все «циклические» ионные пары превращаются в «линейные», константа диссоциации которых уже не зависит от длины полимерного цвиттер-иона. Скорость полимеризации должна быть пропорциональна квадрату концентрации мономера. Действительно, эти результаты были получены в работе [4]. Из зависимостей начальных скоростей полимеризации и молекулярных весов ПМАН от концентрации мономера, катализатора, введенного электролита и глубины полимеризации определены следующие соотношения констант скоростей:

$$k_a = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{мин}; \quad k_{-}/k_r' = 6,25 \cdot 10^3 \text{ л}/\text{моль}; \quad k_r/k_{-} k_3 = 4,8 \quad (2)$$

где k_3 — константа диссоциации «линейной» ионной пары четвертичный фосфоний — карбанион: $\text{R}_4\text{P}^+, -\text{C}^- \text{...}$.

На основании зависимостей начальных скоростей полимеризации от концентрации соли и факта запределивания кривых полимеризации в присутствии воды как агента обрыва [2—4] мы полагали, что реакционная способность ионных пар много меньше, чем свободных ионов (точнее, $k_{\pm} \leq k_{-} K_d^{(1)}$).

Соотношения констант скоростей (1) были получены из зависимостей начальных стационарных скоростей полимеризации от концентрации мономера. Условия стационарности не позволяют определить раздельно константы скорости роста и гибели.

Однако в начале полимеризации наблюдается индукционный период t (рис. 1), длительность которого зависит от концентрации мономера и не зависит от концентрации катализатора. Если индукционный период связан с «собственной» нестацио-

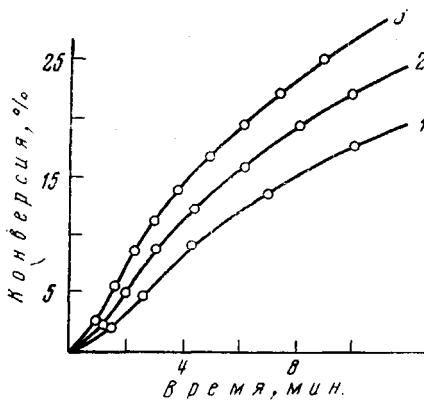


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации при $[МАН]=1,2$ (1); 1,5 (2) и 1,95 моль/л (3). Здесь и на рис. 2 $[Et_3P]=10^{-2}$ моль/л; 40,8°

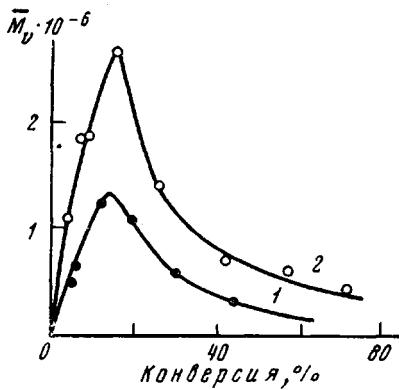


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса ПМАН от глубины полимеризации при $[МАН]=1,2$ (1) и 2,1 моль/л (2)

ярностью по активным центрам, а не с влиянием ингибитора, вносимого в реакционную среду с растворителем, мономером или катализатором, то математическая обработка схемы полимеризации с учетом нестационарности по концентрации активных центров позволила бы раздельно определить некоторые константы.

Цель данной работы — исследование начальных нестационарных участков кинетических кривых полимеризации. Методика эксперимента описана в работе [3]. Полимеризацию проводили в растворе ДМФА при 40,8°. Кинетику полимеризации измеряли дилатометрически. Индукционный период определялся как отсечение на оси абсцисс касательной к кинетической кривой в точке максимальной скорости.

ПМАН меняется с глубиной полимеризации следующим образом: вначале растет и достигает предельного значения при глубине полимеризации ~15%, а затем падает (рис. 2). Падение молекулярного веса с глубиной полимеризации связано с расходованием мономера, однако, основной причиной является, по-видимому, накопление в системе полимерных ионов [2, 4]. При больших глубинах полимеризации концентрация активных центров (свободных ионов) определяется как внутримолекулярным, так и межмолекулярным взаимодействием полимерных ионов. Строгий учет обоих этих факторов затруднителен. Кроме того, меняется вязкость полимеризационной системы. В этой работе мы не будем рассматривать глубоких стадий процесса полимеризации и ограничимся лишь малыми глубинами.

Из зависимостей выхода полимера и молекулярного веса от времени полимеризации можно определить скорость инициирования, а отсюда константу скорости инициирования. Вычисленная из этих данных величина константы скорости инициирования несколько меньше, чем полученная в работе [4], что связано, по-видимому, с более широким МВР ПМАН в данном случае. В дальнейшем будем использовать значение $5,6 \cdot 10^{-4}$ л/моль·мин.

Как видно из рис. 1 и 2, в начале полимеризации возрастает как скорость, так и молекулярный вес. Рассмотрим возможные причины этой нестационарности и покажем, что она связана с собственной нестационарностью по активным центрам.

Одной из возможных причин появления индукционного периода является наличие ингибитора в системе, который расходуется за это время. Таким ингибитором может быть вода, которая всегда присутствует в системе. Однако добавки воды в полимеризационную систему не приводят к

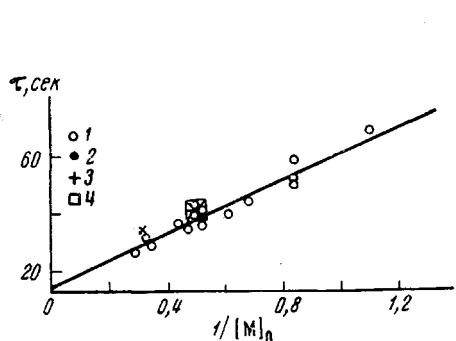


Рис. 3. Зависимость индукционного периода от $1/[M]_0$ при $[Et_3P]=10^{-2}$ (1); $8 \cdot 10^{-3}$ (2); $6 \cdot 10^{-3}$ (3) и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4); $40,8^\circ$

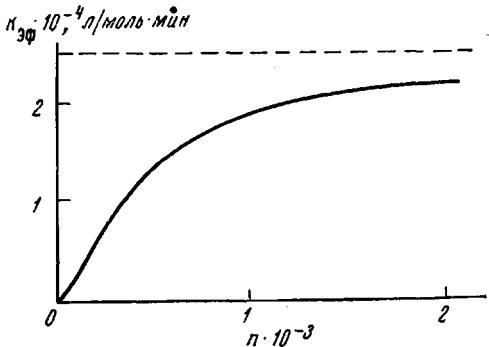


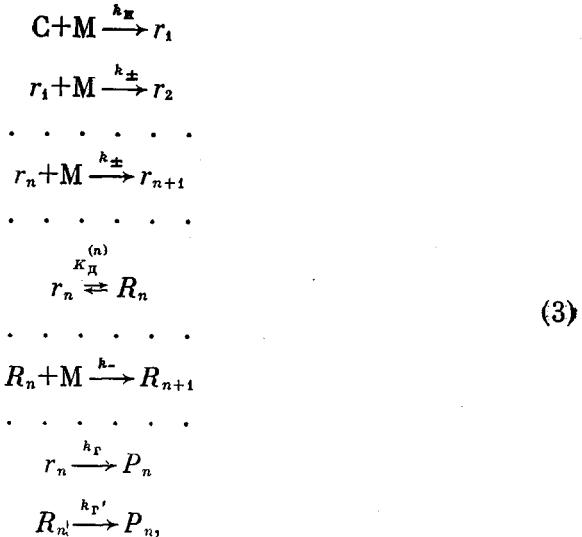
Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости роста от степени полимеризации

заметному изменению τ ; стационарная скорость полимеризации и молекулярный вес ПМАН при этом уменьшаются пропорционально концентрации введенной воды. Таким образом, наличие следов воды (за пределом чувствительности метода Фишера) не может быть причиной возникновения индукционного периода.

Рассмотрим случай, когда в системе присутствует в незначительном количестве некий эффективный ингибитор, природу которого мы не знаем (растворитель, мономер и катализатор являются хроматографически чистыми). Этот ингибитор может быть внесен в систему с мономером (M), растворителем и катализатором (C). Строгий математический анализ схемы полимеризации при медленном инициировании и быстрой реакции гибели приводит в условиях стационарности к тому, что в первом случае τ должен быть обратно пропорционален начальной концентрации катализатора, а во втором случае обратно пропорционален начальным концентрациям мономера и катализатора. Однако величина τ не зависит от концентрации катализатора. Если же ингибитор присутствует в катализаторе и попадает в реакционную систему вместе с ним, то величина τ должна быть обратно пропорциональна концентрации мономера. Как видно из рис. 3, эта зависимость действительно линейна, и можно предположить, что ингибитор мы вносим в реакционную среду вместе с катализатором. Две причины, однако, заставляют в этом усомниться: 1) прямая на рис. 3 не идет в ноль при $1/M_0 \rightarrow 0$; 2) концентрация катализатора в наших условиях не превышает 10^{-2} моль/л. Последнее означает, что наибольшая возможная концентрация ингибитора не больше, чем 10^{-6} моль/л. Если одна молекула ингибитора приводит к обрыву только одной полимерной цепи, то концентрация погибших полимерных цепей за время индукционного периода не может быть больше, чем 10^{-6} моль/л. Однако за время индукционного периода концентрации полимерных цепей превышают 10^{-5} моль/л; молекулярный вес ПМАН продолжает возрастать еще в течение времени, равном двум-трем индукционным периодам. Эти результаты исключают возможность объяснения индукционных периодов наличием ингибитора в системе.

Рассмотрим схему цвиттер-ионной полимеризации с учетом нестационарной концентрации активных центров. Получим выражение для величи-

ны τ в зависимости от параметров процесса полимеризации



где r_n, R_n, P_n — концентрации активных центров в виде ионных пар и свободных ионов и погибшего полимера степени полимеризации n соответственно; $K_d^{(n)} = K_d^{(1)} n^{3/2}$ — моломолекулярная константа равновесия ионные пары — свободные ионы для активного центра степени полимеризации n [6].

Скорость полимеризации равна

$$-\frac{dM}{dt} = k_{\pm} M \sum r_n + k_- M \sum R_n \tag{4}$$

Получим выражения для концентраций активных центров — ионных пар и свободных ионов — в нестационарном случае. Для этого запишем дифференциальные уравнения для концентраций активных центров степени полимеризации n

$$\begin{aligned}
 \frac{dr_n}{dt} &= k_{\pm} M r_{n-1} - k_{\pm} M r_n - k_1^{(n)} r_n + k_{-1}^{(n)} R_n - k_r r_n \\
 \frac{dR_n}{dt} &= k_- M R_{n-1} - k_- M R_n + k_1^{(n)} r_n - k_{-1}^{(n)} R_n - k_r' R_n
 \end{aligned} \tag{5}$$

Решим эту систему дифференциальных уравнений при условии, что $R_n = K_d^{(n)} r_n$; это условие означает, что скорость установления равновесия ионные пары — свободные ионы, как процесс электростатической диссоциации — ассоциации, много больше скорости роста полимерной цепи. В начале процесса полимеризации выполнены также условия $M = M_0 = \text{const}$, $C = C_0 = \text{const}$. Получим следующие выражения для концентраций активных центров:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= r_1^0 (1 - e^{-\alpha_1 t}) \\
 r_2 &= r_1^0 \frac{k_{\pm} M_0 + k_- K_d^{(1)} M_0}{\alpha_2 (1 + K_d^{(2)})} \left[1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1} e^{-\alpha_1 t} + \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1} e^{-\alpha_2 t} \right] \\
 r_3 &= r_1^0 \frac{[k_{\pm} M_0 + k_- K_d^{(1)} M_0][k_{\pm} M_0 + k_- K_d^{(2)} M_0]}{\alpha_2 \alpha_3 (1 + K_d^{(2)}) (1 + K_d^{(3)})} \times \\
 &\times \left[1 - \frac{\alpha_2 \alpha_3 e^{-\alpha_1 t}}{(\alpha_2 - \alpha_1)(\alpha_3 - \alpha_1)} + \frac{\alpha_1 \alpha_3 e^{-\alpha_2 t}}{(\alpha_2 - \alpha_1)(\alpha_3 - \alpha_2)} - \frac{\alpha_1 \alpha_2 e^{-\alpha_3 t}}{(\alpha_3 - \alpha_1)(\alpha_3 - \alpha_2)} \right]
 \end{aligned} \tag{6}$$

и т. д.

$$R_n = K_d^{(n)} r_n, \quad (7)$$

где $r_1^0 = \frac{k_u C_0 M_0}{(k_{\pm} M_0 + k_r) + K_d^{(1)} (k_- M_0 + k_r')}; \quad \alpha_n = \frac{(k_{\pm} M_0 + k_r) + K_d^{(n)} (k_- M_0 + k_r')}{1 + K_d^{(n)}}$

Подставим значения концентраций активных центров (6) и (7) в выражение для скорости полимеризации (4). Проинтегрировав полученное выражение, получим уравнение, описывающее накопление полимера в течение всего процесса полимеризации. Это уравнение оказалось достаточно сложным и мы его здесь не приводим. Нашей задачей является получение выражения для величины τ , который определяется как отрезок, отсекаемый на оси абсцисс асимптотой кинетической кривой накопления полимера. Эту асимптоту получим из кинетического уравнения накопления полимера при достаточно большом времени полимеризации ($t \rightarrow \infty$) при условии, что расходование мономера происходит в основном на свободных ионах

$$\Delta M = \frac{k_u k_- C_0 M_0^2}{k_r' e^{-\frac{2k_r}{K_d^{(1)} k_- M_0}}} \left[t - \left(\frac{1}{k_r'} + \frac{2}{K_d^{(1)} k_- M_0} \right) \right] \quad (8)$$

Наклон асимптоты полностью совпадает с выражением для стационарной скорости полимеризации [3]. Из уравнения (8) имеем выражение для τ

$$\tau = 1/k_r' + 2k_- K_d^{(1)} [M]_0 \quad (9)$$

Как видно из рис. 3, величина τ не зависит от концентрации катализатора и обратно пропорциональна концентрации мономера, что находится в соответствии с теоретическим выражением (8) для τ . Из рис. 3 определим следующие значения элементарных констант:

$$k_r' = 4 \text{ мин}^{-1}; \quad k_- K_d^{(1)} = 2,6 \text{ л/моль} \cdot \text{мин} \quad (10)$$

Эти значения констант и полученные ранее выражения (1) и (2) позволяют рассчитать все элементарные константы полимеризации при 40,8°

$$k_- = 2,5 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}; \quad k_{\pm} \leq 2,0 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}; \quad k_r = 0,84 \text{ мин}^{-1};$$

$$K_d^{(1)} = 10^{-4}; \quad K_s = 0,07 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \quad (11)$$

Реакционная способность свободного иона много больше, чем ионной пары. Вызывает удивление очень малое значение величины K_s ; она оказалась на три порядка меньше, чем константа диссоциации электролита Ph₃MeP⁺I⁻. К сожалению, не удалось измерить непосредственно значение константы диссоциации тетраалкилфосфониевой соли с противоионом ~C(CH₃)₃CN из-за нестабильности карбаниона [5].

Вычисленные значения констант (10), (11) позволяют оценить концентрацию активных центров в системе (см. формулу (7) в работе [3]). Стационарная концентрация активных центров не превышает 5 · 10⁻⁶ моль/л. При столь малой концентрации активных центров можно пренебречь эффектами ассоциации свободных ионов от различных макромолекул. Концентрация свободных ионов определяется только мономолекулярным равновесием «циклических» ионных пар; суммарные концентрации свободных ионов и «циклических» ионных пар примерно равны.

Если бы не было обрыва полимерных цепей, то эффективная константа скорости роста отдельной полимерной цепи возрастала бы с увеличением

n по следующему закону:

$$k_{\text{зф}} = \frac{k_{\pm} + K_{\text{д}}^{(n)} k_{-}}{1 + K_{\text{д}}^{(n)}} \quad (12)$$

(при этом мы не учитываем накопление погибших полимерных ионов). Теоретическая зависимость эффективной константы скорости роста приведена на рис. 4. Скорость роста полимерной цепи возрастает при увеличении ее степени полимеризации — это главная особенность цвиттер-ионной полимеризации.

При выводе кинетических уравнений цвиттер-ионной полимеризации [3, 4] мы полагали, что константа мономолекулярного перехода ионная пара — свободные ионы зависит от *n* полимерного цвиттер-иона следующим образом [6]:

$$K_{\text{д}}^{(n)} = K_{\text{д}}^{(1)} n^{3/2} \quad (13)$$

Эта зависимость была получена в предположении, что среднеквадратичное расстояние \bar{R}_0^2 между концами полимерной цепи дается выражением $\sqrt{\bar{R}_0^2} \sim \sqrt{n}$, которое выполняется строго лишь в θ -растворителе. В других растворителях полимерные молекулы характеризуются коэффициентом набухания $\alpha = \sqrt{\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2}$. Коэффициент набухания α медленно возрастает с молекулярным весом полимера, и при больших молекулярных весах $\alpha \sim n^{0.1}$ (см., например, [7]). Следует отметить, что 0,1 — это максимально возможное значение показателя для зависимости коэффициента набухания α от степени полимеризации; для конечных цепей это значение всегда меньше, чем 0,1. Таким образом, среднеквадратичное расстояние между концами реальной полимерной цепи дается выражением $\sqrt{\bar{R}^2} \sim n^{0.5-0.6}$.

Изменение свободной энергии цепи при изменении расстояния между концами от расстояния, когда концы находятся рядом и образуют «цикл», до наиболее вероятного расстояния равно

$$\Delta F_{\text{д}} = kT \ln \left[\left(\frac{3}{2\pi\bar{R}^2} \right)^{3/2} V \right],$$

где *V* — эффективный объем ионной пары. Мономолекулярная константа перехода ионная пара — свободные ионы для полимерного цвиттер-иона степени полимеризации *n* дается выражением

$$K_{\text{д}}^{(n)} \sim e^{-\frac{\Delta F_{\text{д}}}{kT}} = K_{\text{д}}^{(1)} n^{1.5-1.8} \quad (14)$$

Такая зависимость выполняется для конечных полимерных цепей в реальных растворителях.

При выводе уравнения для начальной скорости полимеризации концентраций активных центров (формулы (8) и (7) в работе [3]) и периода индукции (уравнение (9)) мы пользовались выражением для мономолекулярной константы равновесия в виде уравнения (13), тогда как следовало использовать выражение (14). Однако использование выражения (14) для мономолекулярной константы перехода ионные пары — свободные ионы не приводит к принципиальному изменению полученных ранее соотношений; изменяются лишь абсолютные значения некоторых полученных ранее соотношений констант скоростей. Вычисленные абсолютные значения констант скоростей (уравнения (10) и (11)) изменяются при этом не более чем на 30 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Раногаец, Е. В. Кочетов, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян,
Докл. АН СССР, 202, 642, 1972.
2. Ф. Раногаец, М. А. Маркевич, Е. В. Кочетов, Н. С. Ениколопян,
Докл. АН СССР, 200, 634, 1971.
3. Ф. Раногаец, Е. В. Кочетов, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян,
Высокомолек. соед., А15, 1343, 1973.
4. М. А. Маркевич, Е. В. Кочетов, Ф. Раногаец, Н. С. Ениколопян,
Высокомолек. соед., А15, 2063, 1973.
5. J. Joh, J. Kotake, T. Joshihara, R. Ide, K. Nakatsuka, J. Polymer Sci.,
5, A-5, 593, 1967.
6. М. А. Маркевич, Е. В. Кочетов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед.,
А13, 1033, 1971.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул
в растворе, «Наука», 1964.