

УДК 541.64:547.381

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -МЕТИЛАКРОЛЕИНА
НА ЩЕЛОЧНООРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИATORAX

И. В. Андреева, М. М. Котон, Ю. В. Медведев

Ранее было показано, что полимеры акролеина и его α -алкилзамещенных гомологов, полученные в условиях анионной полимеризации, содержат звенья различного типа, образующиеся за счет раскрытия как винильной, так и карбонильной групп [1—4]. Одновременное участие в полимеризации обеих кратных связей, столь различных по своей природе, определяет значительное своеобразие такого процесса по сравнению с полимеризацией монофункциональных мономеров. В этом случае полимеризацию акролеинов формально можно рассматривать как сополимеризацию двух «сомономеров», имеющих винильную и альдегидную функции. Установленный нами факт независимости микроструктуры полиакролеина от глубины полимеризации [5, 6] позволил ввести величину эффективной константы скорости роста, являющейся аддитивной суммой констант скоростей элементарных реакций роста активных центров металлоорганической и алкоголятной природы по обеим кратным связям, что существенно упростило кинетическое описание процесса.

Цель данной работы — изучение кинетики полимеризации α -метилакролеина (МАК) на щелочноорганических инициаторах в полярных средах.

Экспериментальная часть

Исходный МАК перегоняли на ректификационной колонке и отбирали фракцию с т. кип. 67,5—68°. Дистилляты дважды обрабатывали свежепрокаленным цеолитом и затем переконденсировали в мерник с алюмогидридом лития, откуда мономер отгоняли в полимеризационные ампулы.

Тетрагидрофуран (ТГФ) очищали по методу, описанному ранее [5]. Диметилформамид (ДМФА) выдерживали над гидридом кальция, затем добавляли металлический натрий и после растворения последнего отгоняли под вакуумом. Диметилсульфоксид (ДМСО) сушили над гидридом кальция и разгоняли под вакуумом.

Бутиллитий (БЛ) и вафтилнатрий (НН) синтезировали по общепринятым методам [7, 8]. Тритилят калия (ТК) синтезировали при встряхивании в течение 50 час. избытка суспензии калия с трифенилхлорметапом в свежеперегпанном сухом ТГФ.

Методика заполнения ампул и проведения полимеризации описаны ранее [5].

Результаты и их обсуждение

Мы исследовали полимеризацию МАК с Li^+ , Na^+ - и K^+ -содержащими инициаторами в широкой области температур в растворе ТГФ, в ТГФ, содержащем 0,15 моль/л ДМСО и в ДМФА.

На рис. 1, а приведен ряд кинетических кривых, полученных при полимеризации МАК в среде ТГФ с различными противоионами. Характер приведенных кривых, и особенно кривых конверсия X — условное время ϕ , где последнее связано с обычным временем t соотношением $d\phi = mdt$ [9] (рис. 1, б), зависит от природы противоиона. В отличие от K^+ - и Na^+ -со-

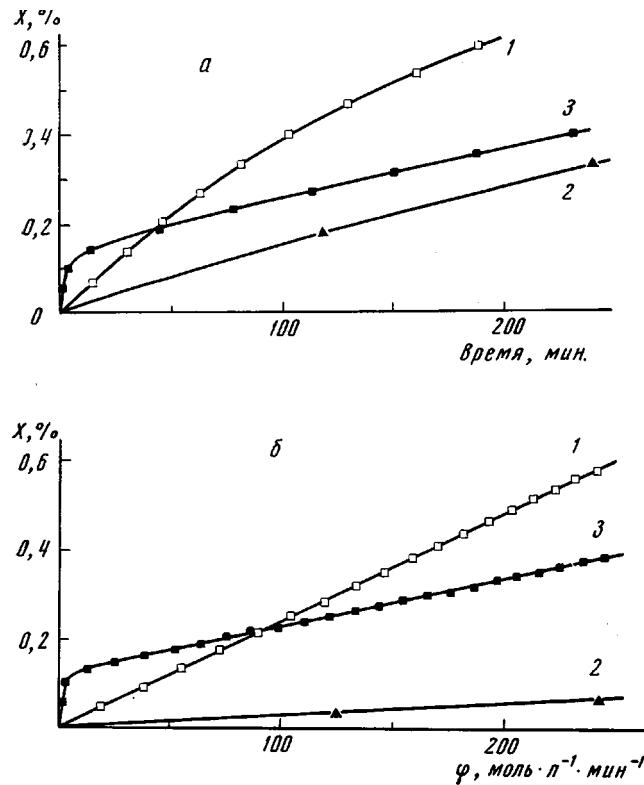


Рис. 1. Влияние природы противоионов K^+ (1), Na^+ (2) и Li^+ (3) на характер зависимости кинетических кривых от времени (а) и от условного времени (б) при концентрациях инициатора $n_0 \cdot 10^{-2} = 1$ (1); 1,9 (2) и 1,5 моль/л и концентрациях мономера $m_0 = 2,0$ (1); 6,3 (2) и 1,5 моль/л (3) при -23° (1); 0 (2) и 50° (3)

держащих инициаторов в случае Li^+ -содержащих на кривых $X - \varphi$ могут быть выделены два стационарных участка, различающихся скоростью полимеризации.

Природа противоиона оказывает определяющее влияние на скорость процесса; при полимеризации МАК она растет в ряду: ТК > НН > БЛ.

На рис. 2 приведены кинетические кривые, полученные при полимеризации МАК на ТК в среде ТГФ, в ТГФ, содержащем электронодонорную добавку (0,15 моль/л ДМСО) и в ДМФА. Видно, что с увеличением полярности среды или в присутствии электронодонорной добавки скорость полимеризации возрастает, особенно на начальных участках кинетических кривых. Одновременно меняется характер кривых. Если в среде ТГФ кривые $X - \varphi$ имеют, как правило, линейный характер, то в более полярных средах наблюдаются отклонения от линейности (рис. 2, б).

Исследована полимеризация МАК при постоянной концентрации мономера, равной 2,0 моль/л, на ТК в растворах ТГФ и ДМФА. Концентрацию инициатора n_0 варьировали в области $1,5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Поскольку скорость полимеризации МАК в среде ДМФА значительно выше, чем в ТГФ, для получения сопоставимых по скорости результатов процесс проводили при 0° в ТГФ и при -30° в ДМФА. Установлено, что скорость полимеризации нелинейно растет с концентрацией инициатора. Порядок реакции по инициатору составляет 0,72 для ТГФ и 0,57 для ДМФА.

Для полимеризации МАК с различными инициаторами в среде ТГФ, а также при использовании ТК в различных средах характерно увеличе-

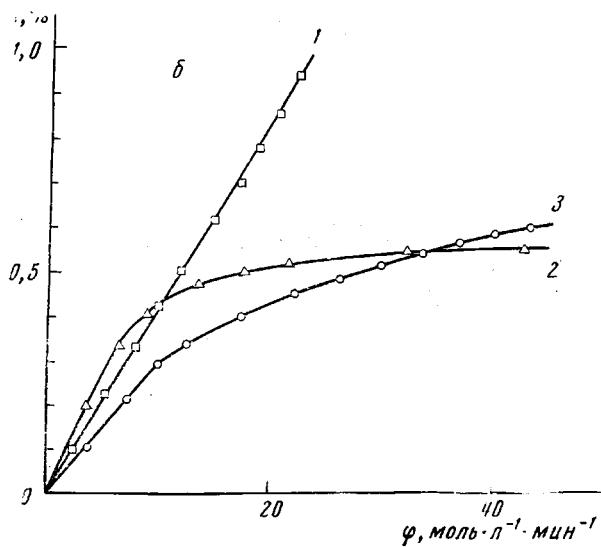
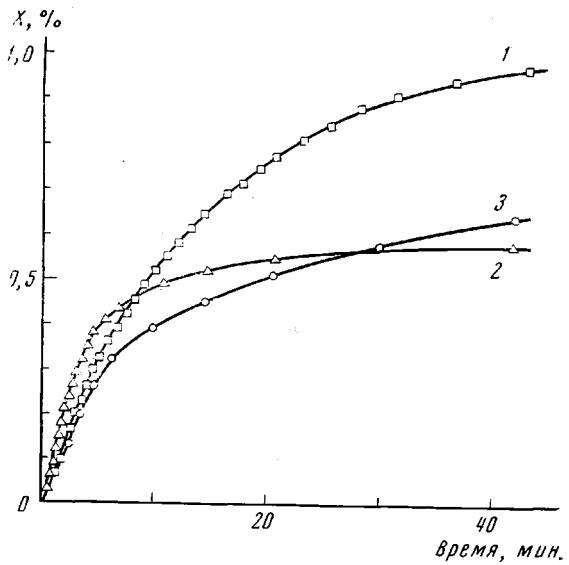


Рис. 2. Влияние среды на характер зависимости кинетических кривых от времени (а) и от условного времени (б) при использовании K^+ -противоиона в ТГФ (1); ТГФ + 0,15 моль/л ДМСО (2) и ДМФА (3) при $n_0 \cdot 10^{-2} = 0,3$ (1), 1 (2) и 0,5 (3) моль/л и $t_0 = 1,7$ (1) и 2,0 (2, 3) моль/л при 18 (1); 19 (2) и 50° (3)

ние скорости полимеризации с температурой. Одновременно наблюдается изменение характера кинетических кривых. Так, если при полимеризации системы МАК — ТК — ТГФ ниже 20° кривые $X - \varphi$ линейны вплоть до высоких значений конверсий, то при более высоких температурах наблюдается отклонение от линейности (рис. 3).

Кинетические кривые, полученные при полимеризации МАК со щелочноорганическими инициаторами, имеют общий характер по крайней мере в области небольших конверсий. Отсутствие заметного индукционного периода, характерное для всех кривых, и практически мгновенное инициирование при смешении инициатора с мономером свидетельствует в пользу

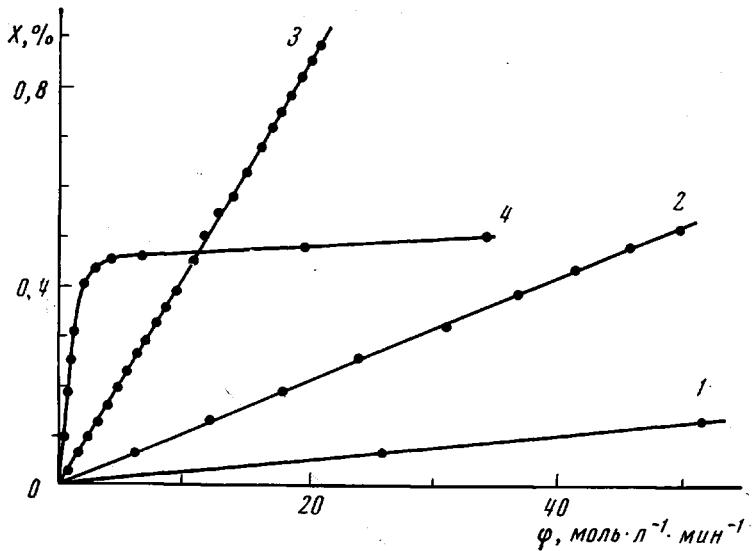


Рис. 3. Влияние температуры на характер кривых $X - \varphi$ для системы МАК — ТК — ТГФ при $n_0 \cdot 10^{-2} = 1$ (1, 2); 0,3 (3) и 0,1 моль/л (4) при -23 (1); -12 (2), 18 (3) и 50° (4)

быстрого (по сравнению с ростом) процесса инициирования. Аналогичное явление было отмечено ранее при полимеризации акролеина (АК) [5, 6]. Такой характер процесса позволяет использовать упрощенную кинетическую схему, в которой не учитывается реакция инициирования.

Для описания кинетических кривых следует учитывать реакцию роста полимерных цепей и гибель активных центров. Первая реакция в случае бифункциональных мономеров более сложна по сравнению с полимеризацией монофункциональных мономеров как из-за возможности раскрытия двух различных по природе кратных связей (винильной и карбонильной), так и из-за одновременного участия в процессе различных по природе активных центров, включая металлоорганические соединения и алкоголяты щелочных металлов. Для количественной характеристики реакции роста введем величину эффективной константы скорости этой реакции k_p , которая связана с константами скоростей элементарных реакций k_{ij} следующим соот-

ношением: $k_p = \sum_{n=1}^m C_n k_{ij}$, где k_{ij} — константа, характеризующая скорость

присоединения МАК по j -й функции к активному центру i -го типа, C_n — коэффициент, учитывающий вклад рассматриваемой реакции в общем балансе реакции роста цепей. k_p имеет тот же смысл, что и предложенная ранее для АК [5]. В данном сообщении рассматривается лишь кинетический аспект полимеризации МАК, а результаты исследования структуры полиакролеинов будут опубликованы отдельно.

Реакция гибели активных центров, наблюдаемая при полимеризации МАК и характеризующаяся константой k_b , связывается нами с прохождением реакции Канниццаро на участках полимерных цепей, построенных из звеньев винильного типа. В этом случае имеется полная аналогия между процессами полимеризации МАК и АК, и для кинетической характеристики поведения системы попытаемся использовать уравнение, хорошо описывающее ход кинетических кривых в случае АК [6]

$$-\ln(1-X) = k_p' n_0 t + E n_0 [1 - \exp(-k_b t)] k_b^{-1} \quad (1)$$

где k_p' — константа, характеризующая скорость процесса полимеризации системы на втором стационарном участке кинетических кривых (физи-

ческий смысл этой константы был рассмотрен в предыдущей работе [6]), $E = k_p - k_p'$.

На рис. 4 приведен ряд кинетических кривых в координатах $-\ln(1-X)$ — время, полученных при полимеризации МАК в среде ТГФ с различными инициаторами. Нетрудно видеть, что расчетные кривые (сплошные линии) удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Вместе с тем обращает на себя внимание отмеченная ранее зависимость характера кинетических кривых от природы инициатора. Поскольку изменение природы карбанионной компоненты при условии быстрой реакции инициирования не должно сказываться на кинетике процесса, то наблюдаемые различия целиком обусловлены природой противоиона.

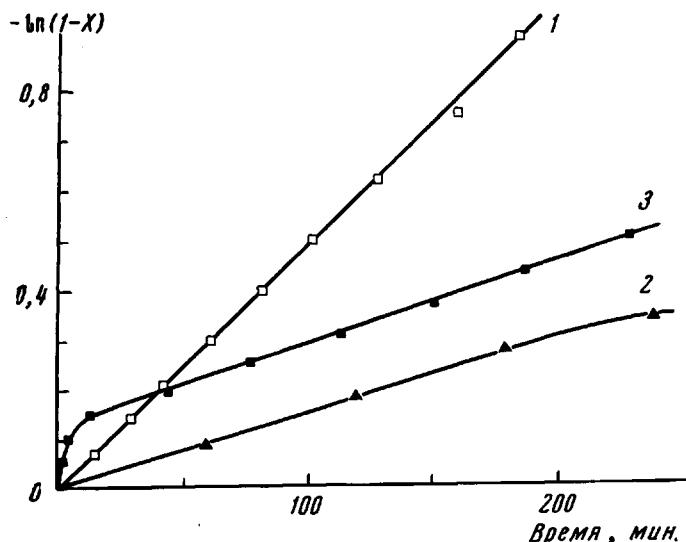


Рис. 4. Влияние природы противоиона на характер кривых $-\ln(1-X)$ — τ в ТГФ для K^+ (1); Na^+ (2) и Li^+ (3) при $n \cdot 10^{-2} = 1$ (1); 1,9 (2) и 1,5 моль/л (3) при -23 (1); 0 (2) и 50° (3)

Многостадийность реакции Канниццаро [10] и сложность равновесных процессов, происходящих при появлении в системе карбоксилатных групп и отражающихся на концентрации активных центров различной природы, в первую очередь на относительной доле свободных ионов и ионных пар, определяет феноменологический характер константы k_0 . В этом случае основной интерес представляет определение константы k_p , характеризующей скорость полимеризации системы на начальном стационарном участке кинетических кривых. Эти участки соответствуют полимеризации по безобрывному механизму. Такому характеру процесса благоприятствует использование инициаторов, имеющих большой противоион, например K^+ -содержащих систем, невысоких температур полимеризации и сравнительно малополярных сред типа ТГФ.

Для системы МАК — K^+ — ТГФ в области температур -40 — 50° энергия активации реакции роста достигает 14,2 ккал/моль. Последняя значительно превышает величину 6,8 ккал/моль, установленную ранее при полимеризации АК с K^+ -противоионом [11]. Такое увеличение энергии активации реакции роста с введением метильного заместителя в α -положение молекулы АК, по-видимому, связано с понижением реакционной способности как мономера, главным образом винильного «сомономера», так и активных центров металлоорганической природы. Хотя зависимость $\lg k_p - 1/T$ для Na^+ - и Li^+ -содержащих систем прослежена нами в узкой области температур, не позволяющей надежно оценивать величину энергии активации, имеющиеся данные достаточны для утверждения, что по крайней мере в

среде ТГФ константы скорости роста меняются симбатно размеру противоионов. Аналогичные результаты были получены ранее при полимеризации АК ниже -20° [11], а также в случае полимеризации других бифункциональных мономеров — диенов [12]. Наблюдаемый ряд активности инициаторов $K^+ > Na^+ > Li^+$ может быть скоррелирован с величинами энергии связей в соответствующих ионных парах.

На рис. 5 приведены аррениусовские зависимости $\lg k_p - 1/T$, полученные при полимеризации МАК на ТК в среде ТГФ + 0,15 моль/л ДМСО и в ДМФА. Поскольку в обеих системах скорость расходования мономера существенно различается, то процессы проводили в разных температурных интервалах. Энергии активации реакции роста для этих систем достигают

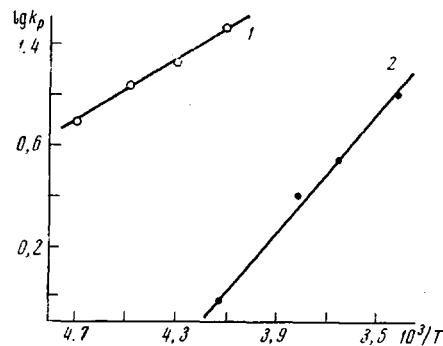


Рис. 5. Зависимость $\lg k_p$ от $1/T$ при $m_0 = 2,0$ моль/л для систем МАК — ТК — ДМФА (1) и МАК — ТК — ТГФ + 0,15 моль/л ДМСО (2) при $n_0 \cdot 10^{-2} = 0,5$ (1) и 1 моль/л (2)

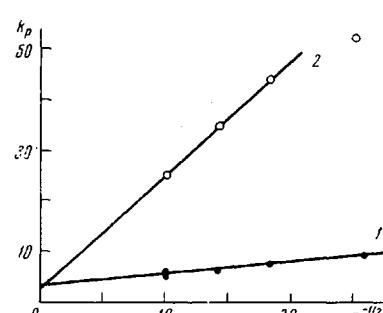


Рис. 6. Зависимость k_p от $n_0^{-1/2}$ для систем МАК — ТК — ТГФ (1) и МАК — ТК — ДМФА (2) при $m_0 = 2,0$ моль/л при 0 (1) и -30° (2)

12,0 и 6,0 ккал/моль соответственно, т. е. ниже, чем для чистого ТГФ. Однако среда влияет не только на скорость реакции роста, но и на реакцию гибели активных центров. Поэтому неудивительно, что с ростом полярности среды наблюдаются более высокие скорости полимеризации лишь в области относительно невысоких конверсий, тогда как с ростом глубины полимеризации может произойти инверсия активности систем.

Наблюданное увеличение константы скорости роста как с ростом полярности среды, так и в присутствии малых добавок сильных электронодоноров, практически не влияющих на суммарную диэлектрическую постоянную среды, но способных к эффективной сольватации активных центров, может быть связано в первую очередь с активацией центров роста.

Согласно принятой в настоящее время точке зрения, активные центры в зависимости от характера и энергии связи анионной компоненты — металлы могут представлять собой либо ионные пары (контактные или разделенные молекулами растворителя), либо свободные ионы. Перечисленные центры роста находятся в подвижном динамическом равновесии, зависящем от среды. Влияние добавок, сольватирующих ионы металлов, а также увеличение диэлектрической постоянной среды смещает равновесие в сторону более реакционных свободных ионов и разделенных ионных пар. Последнее находит подтверждение при анализе кривых $k_p - n_0^{-1/2}$ (рис. 6), полученных при полимеризации МАК на ТК в ТГФ и ДМФА. Нетрудно видеть, что обе серии точек удовлетворительно ложатся на две прямые, при этом отрезки, отсекаемые на оси ординат при экстраполяции прямых, согласно Шварцу [13], соответствуют значениям констант скоростей роста на ионных парах, а тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс — произведению константы скорости роста на свободных ионах на квадратный корень из константы диссоциации ионных пар на свободные ионы. Увеличение угла наклона прямой при замене ТГФ на ДМФА может быть свя-

зано с ростом константы диссоциации, т. е. с увеличением доли свободно-аионных центров роста. Последнее находится в соответствии с данными о порядках реакции по инициатору в различных средах.

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации α -метилакролеина (МАК) в присутствии K^+ , Na^+ и Li^+ -содержащих инициаторов в различных средах.
2. Суммарный процесс полимеризации МАК может быть описан при учете реакций роста и гибели активных центров. Реакция инициирования для всех систем не является лимитирующей стадией процесса.
3. Константа роста МАК в тетрагидрофуране зависит от природы противоиона и увеличивается в ряду $Li^+ < La^+ < K^+$.
4. Полимеризация МАК в более полярных средах или в присутствии электронодонорных добавок сопровождается увеличением константы скорости роста (при этом величина энергии активации роста снижается) и одновременным увеличением скорости гибели активных центров.
5. В процессе роста полимерных цепей участвуют по крайней мере два типа активных центров — свободные ионы и ионные пары.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Schulz, W. Passmann, Makromolek. Chem., **60**, 139, 1963.
2. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Докл. АН СССР, **155**, 836, 1964.
3. М. М. Котон, И. В. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Л. Я. Мадорская, Е. И. Покровский, А. И. Кольцов, В. А. Филатова, Высокомолек. соед., **7**, 2039, 1965.
4. R. C. Schulz, G. Wegner, W. Kern, Makromolek. Chem., **100**, 208, 1967.
5. И. В. Андреева, М. М. Котон, Ю. В. Медведев, Высокомолек. соед., **A11**, 1269, 1969.
6. И. В. Андреева, Ю. В. Медведев, Высокомолек. соед. **A11**, 2244, 1969.
7. H. Gilman, W. Landham, E. Moore, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 2327, 1940.
8. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомолек. соед., **8**, 332, 1966.
9. R. Ginnell, R. Simha, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 706, 715, 1943.
10. И. В. Андреева, А. И. Турбина, М. М. Котон, Докл. АН СССР, **177**, 1363, 1967.
11. Ю. В. Медведев, И. В. Андреева, М. М. Котон, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 49.
12. А. А. Арест-Якубович, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **8**, 681, 1966.
13. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, J. Phys. Chem., **69**, 612, 1965.

POLYMERIZATION KINETICS OF α -METHYLACROLEIN BY ALKALI-ORGANIC INITIATORS

I. V. Andreeva, M. M. Koton, Yu. V. Medvedev

Summary

A study has been made of the kinetics of polymerization of α -methylacrolein in the presence of Li^+ , Na^+ and K^+ -containing initiators in polar media. The influence of the counterion and medium, as well as of the polymerization temperature on the stages of growth and disappearance of active sites has been investigated. The initiation reaction is not the limiting step of the process. Some considerations are given in favor of participation in the growth stage of active sites as free ions and ion pairs.