

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 6

УДК 541.64:542.952

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПО ЦВИТТЕР-ИОННУМУ МЕХАНИЗМУ

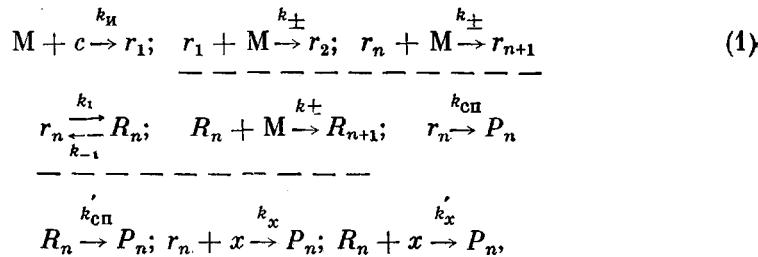
Ф. Раногаец, Е. В. Кочетов, М. А. Маркевич,
Н. С. Ениколопян*

Настоящая работа является продолжением исследований полимеризации по цвиттер-ионному механизму. По такому механизму протекает анионная полимеризация акрилонитрила [1], метакрилонитрила (МАН) [2], формальдегида [3], β -пропиолактона [4] под действием третичных фосфинов и аминов.

Растущая макромолекула при цвиттер-ионной полимеризации представляет собой полимерный цвиттер-ион, в котором противоположные заряды находятся на концах одной и той же полимерной молекулы. Расстояние между концами полимерного цвиттер-иона в растворе определяется конформационной статистикой полимерной цепи и электростатическим взаимодействием зарядов. В зависимости от соотношения этих факторов, как было показано в работе [5], активные центры находятся в виде ионных пар или свободных ионов. Мономолекулярная константа перехода активного центра из одного вида в другой зависит от степени полимеризации. При этом, чем длиннее полимерный цвиттер-ион, тем вероятнее, что активный центр находится в виде свободного иона. Поскольку константа скорости роста на свободном ионе больше, чем на ионной паре, скорость роста полимерной цепи растет с ее длиной.

Растущий свободный ион может образовывать ионную пару также с противоионом другого растущего полимерного цвиттер-иона или с противоионом погибшей полимерной молекулы, поскольку последняя сохраняет противоион. Однако, как было показано в работе [6], при медленном инициировании и быстрой гибели активных центров, стационарная концентрация активных центров невелика, и поэтому взаимодействием ионов различных растущих цепей можно пренебречь. В начале полимеризации мала также концентрация погибших полимерных молекул, так что доля свободных ионов определяется мономолекулярным равновесием.

Основанную на указанных предпосылках кинетическую схему анионной полимеризации по цвиттер-ионному механизму можно записать следующим образом:



* Институт «Руджер Боскович», Загреб, Югославия.

где c , M , x , r_n , R_n , P_n — концентрации катализатора, мономера, ингибитора, ионных пар, свободных ионов и полимера степени полимеризации n соответственно; k_u , k_{\pm} , k_- , k_{cn} , k'_{cn} , k_x , k'_x , k_1 , k_{-1} — константы скоростей инициирования, роста на ионных парах и свободных ионах, спонтанной гибели и гибели на ингибиторе ионных пар и свободных ионов соответственно, мономолекулярные константы перехода активных центров.

Отсюда получим выражения для скорости полимеризации в зависимости от концентрации инициатора и мономера

$$-\frac{dM}{dt} = k_{\pm} M \Sigma r_n + k_- M \Sigma R_n \quad (2)$$

Концентрации ионных пар и свободных ионов получим из кинетических уравнений для концентраций активных центров в стационарном приближении

$$\frac{d(r_n + R_n)}{dt} = k_{\pm} M r_{n-1} - k_{\pm} M r_n + k_- M R_{n-1} - k_- M R_n - k_r r_n - k'_r R_n = 0, \quad (3)$$

где для упрощения последующих формул введены обозначения $k_r = k_{cn} + k_x x$, $k'_r = k'_{cn} + k'_x x$. Полагая, что константа равновесия активных центров степени полимеризации n дается выражением $K^{(n)} = K^{(1)} n^{3/2}$ [5], и скорость установления равновесия намного больше скорости роста, т. е. для свободных ионов и ионных пар выполняется соотношение

$$R_n = K^{(n)} r_n, \quad (4)$$

получим из уравнения (3) рекуррентную формулу для концентрации ионных пар степени полимеризации n

$$r_n = \frac{k_{\pm} M + k_- M k^{(n-1)}}{(k_{\pm} M + k_r) \pm (k_- M + k'_r) K^{(n)}} r_{n-1}, \quad (5)$$

где $r_1 = \frac{k_{\pm} c M}{(k_{\pm} M + k_r) + K^{(1)} (k_- M + k'_r)}$, k_r — константа гибели свободных ионов.

Отсюда для r_n имеем, при условии $\frac{k_r + k'_r K^{(n)}}{k_{\pm} M + k_- M K^{(n)}} < 1$:

$$r_n = \frac{k_r c M}{k_{\pm} M + K^{(1)} n^{3/2} k_- M} \cdot e^{-\sum_{x=1}^{n-1} \frac{k_r + k'_r K^{(1)} x^{3/2}}{k_{\pm} M + k_- M K^{(1)} x^{3/2}}} \quad (6)$$

Анализ уравнения (6) был проведен ранее в работе [5], где было показано: 1) $k_r \neq 0$, т. е. гибелю свободных ионов пренебрегать нельзя; 2) $k_- / k'_r > k_{\pm} / k_r$; 3) при малых n концентрация ионных пар следует нормальному экспоненциальному распределению $r_n \sim e^{-n/P_{\pm}}$, а при больших n распределению $P^{-n/P_{\pm}}$ следует концентрация свободных ионов R_n ($P_{\pm} = \frac{k_{\pm} M}{k_r}$, $P_- = \frac{k_- M}{k'_r}$). Для суммарных концентраций ионных пар

свободных ионов получим, согласно (6) при условии (4) (заменив суммирование интегрированием)

$$\begin{aligned} \Sigma r_n &= 2 \frac{k_u c M}{k_r P_- K^{(1)}} e^{-\frac{2k_r}{k_- K^{(1)} M}} \\ \Sigma R_n &= \frac{k_u c M}{k'_r} e^{-\frac{2k_r}{k_- K^{(1)} M}} \end{aligned} \quad (7)$$

Подставим (7) в уравнение (2), получим выражение для зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера и инициатора в предположении, что $k_{\pm} / k_r K^{(1)} \ll 1$ (это условие выполняется в случае полимеризации метакрилонитрила на триэтилфосфине)

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{k_u k_c M^2}{k_r} e^{-\frac{2k_r}{k_r - K^{(1)}} M} \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации катализатора. Формальный порядок скорости по мономеру может быть выше второго, и отклонение от второго порядка возрастает с ростом параметра $k_r / k_r - K^{(1)}$. Такая зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера связана с тем, что скорость роста данной полимерной цепи возрастает по мере увеличения ее длины за счет того, что возрастает вероятность пребывания данного активного центра в виде более реакционного свободного иона.

Выражение для скорости цвиттер-ионной полимеризации (8) получено при следующих предположениях: 1) инициирование полимеризации — медленное, а гибель — достаточно быстрая, так что для концентрации активных центров выполнено условие стационарности; 2) концентрации высокореакционных свободных ионов и менее реакционных ионных пар связаны соотношением (4), т. е. переход одного вида активного центра в другой — мономолекулярный; квадратичным взаимодействием растущих полимерных цепей можно пренебречь из-за их малой стационарной концентрации. Концентрация погибших полимерных цепей, сохраняющих катион и неактивный анион в результате гибели, также мала, и образованием ионных пар между ионами растущих и погибших цепей можно пренебречь (это условие означает также, что формула (8) справедлива лишь для малых глубин превращения); 3) вклад свободных ионов в полимеризацию больше, чем ионных пар.

Полученные кинетические закономерности были исследованы на примере анионной полимеризации МАН, инициированной триэтилфосфином (ТЭФ) в растворе диметилформамида (ДМФА), для которой ранее нами был доказан цвиттер-ионный механизм [2].

Типичные кинетические кривые полимеризации МАН приведены на рис. 1. В начале реакции наблюдается небольшой индукционный период, что связано либо с выгоранием ингибитора, либо с нестационарностью по активным центрам. В настоящей работе мы не будем касаться начального нестационарного участка кинетической кривой, а будем рассматривать лишь стационарную кинетику полимеризации, где предполагаем выполненным условие стационарности по активным центрам. Подтверждением этому является следующее. На этом участке кинетической кривой наблюдается независимость молекулярного веса полиметакрилонитрила (ПМАН) от концентрации катализатора при одном и том же выходе (рис. 2, а). Если бы с самого начала полимеризации работал весь катализатор или некоторая его доля, т. е. инициирование происходило быстро в начале процесса, то молекулярный вес к одному и тому же выходу должен был уменьшаться с увеличением концентрации катализатора. Передача цепи в подобных системах, как было показано в [7], не наблюдается. Кроме того, молекулярный вес не возрастает, а уменьшается с глубиной конверсии.

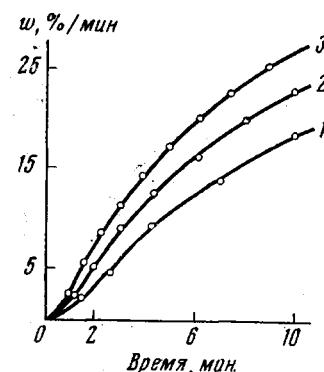


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации; $[МАН] = 1,2$ (1), $1,5$ (2) и $1,95$ моль/л (3); $[ТЭФ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

На малых глубинах полимеризации мы предполагаем выполненным условие (4) для соотношения между свободными ионами и ионными парами. Для системы МАН – ТЭФ – ДМФА, по-видимому, выполнено также условие $k_{\pm}/k_{-}K^{(1)} \ll 1$, так как полимеризация МАН в присутствии соли

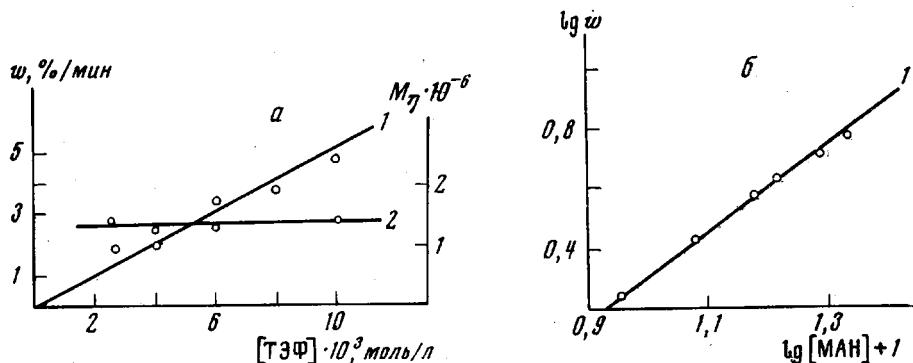


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации (1) и молекулярного веса полимера (2) от концентрации инициатора (а) и МАН (б); $[МАН] = 2,1$ моль/л
(а), $[ТЭФ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (б)

$(C_6H_5)_3P^+MeI^-$, диссоциирующей на ионы при растворении и смещающей равновесие в сторону ионных пар, практически не идет [6].

Таким образом, выражение для скорости полимеризации (8) справедливо для исследуемой системы МАН – ТЭФ – ДМФА.

Как видно из рис. 2, скорость полимеризации пропорциональна концентрации катализатора, что находится в соответствии с уравнением (8).

Результаты измерения зависимостей скорости полимеризации и молекулярного веса от концентрации мономера приведены в табл. 1. Формальный порядок скорости полимеризации, определенный из полученных результатов, оказался равным 2,5 (рис. 2, б) *. Следует отметить, что, так как диэлектрические постоянные ДМФА и МАН равны 37, 24,5 ** соответственно, то увеличение концентрации мономера приводит к уменьшению диэлектрической постоянной среды.

Таблица 1

Зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса полимера от концентрации мономера ($[ТЭФ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

$[МАН]$, моль/л	w , %/мин	$M_\eta \cdot 10^{-6}$
0,9	1,75	0,38
1,2	2,65	0,70
1,5	3,74	1,05
1,65	4,25	1,25
1,95	5,1	1,55
2,16	5,8	—

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса от концентрации мономера в присутствии соли ($[(C_6H_5)_3P^+I^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[ТЭФ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

$[МАН]$, моль/л	w , %/мин	M_η
2,4	0,267	34500
3,0	0,326	—
3,3	0,362	39300
4,2	0,415	49000
5,1	0,481	55000
5,1	0,490	—

Формально порядок скорости полимеризации по мономеру в таких системах (где диэлектрическая постоянная среды уменьшается с ростом концентрации мономера) должен быть меньше, чем при проведении реакции в изодиэлектрических условиях за счет изменения констант реакций при

* Порядок скорости по мономеру в присутствии воды при концентрации МАН 1,5–4,5 моль/л больше 2 и равен 2,6.

** Еман измерена на приборе ИКП-1, разработанном К. М. Соболевским и М. А. Ахмаметьевым [8], за что авторы выражают им искреннюю признательность.

изменении диэлектрических свойств среды [7, 9]. Это означает, что если бы не было самоускорения роста полимерной цепи по мере увеличения ее длины, то формальный порядок скорости по мономеру был бы меньше второго. Отклонение скорости полимеризации от второго порядка в большую сторону связано именно с самоускорением роста цепи с ее длиной.

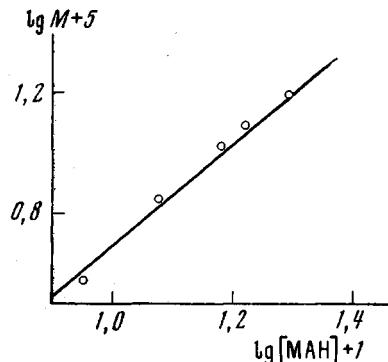


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость молекулярного веса ПМАН от концентрации МАН; $[ТЭФ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; глубина превращения 26–28%

Рис. 4. Зависимость $\lg w / M_0^2$ от $1 / M_0$; $[ТЭФ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации от концентрации МАН в присутствии соли $(C_6H_5)_3MeP^+I^-$; $[(C_6H_5)_3MeP^+I^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[ТЭФ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

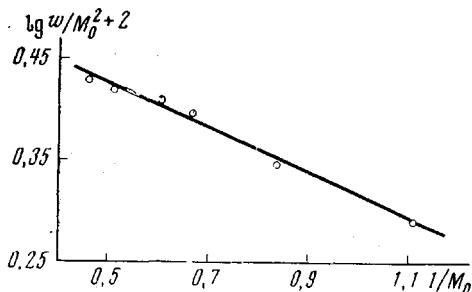


Рис. 4

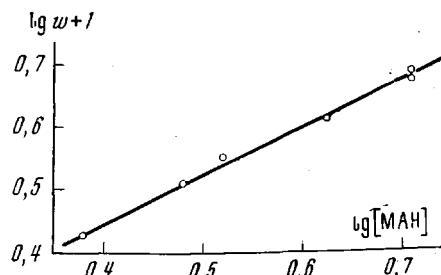


Рис. 5

Формальный порядок молекулярного веса по мономеру должен быть выше первого, что также связано с самоускорением роста полимерной цепи с ее длиной. Действительно, как видно из рис. 3, порядок молекулярного веса к одному и тому же проценту превращения больше 1 и равен 1,7.

На рис. 4 приведена зависимость $\lg w / M_0^2$ от $1 / M_0$ в соответствии с уравнением

$$\lg \frac{w}{M_0^2} = \lg \frac{k_{\text{к}} k_{\text{r}}}{k_{\text{r}}'} c_0 - \frac{1}{2,3} \frac{2k_{\text{r}}}{k_{\text{к}} K^{(1)}} \cdot \frac{1}{M_0}, \quad (9)$$

полученным из уравнения (8). Как видно из рисунка, спрямление экспериментальных данных в соответствии с уравнением (9) достаточно хорошее. Из наклона прямой и отрезка, отсекаемого на оси ординат, были получены следующие значения соотношений констант:

$$\frac{k_{\text{к}} k_{\text{r}}}{k_{\text{r}}'} = 3,5 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин}; \quad \frac{k_{\text{r}}}{k_{\text{к}} K^{(1)}} = 0,3 \text{ моль/л} \quad (10)$$

Близкие величины для соотношения указанных констант были получены при спрямлении кинетических кривых в соответствии с уравнением (9). Следует отметить, что спрямление кинетических кривых в указанных координатах согласно уравнению (9) связано со значительными ошибками из-за неточности графического дифференцирования. Кроме того, удовлетворительное спрямление кинетических кривых наблюдается лишь для малых глубин превращения. На больших глубинах наблюдаются отклонения, которые, по-видимому, связаны с влиянием погибшего полимера [6]. Таким образом, полученные результаты находят удовлетворительное объяс-

нение в рамках представлений о цвиттер-ионной полимеризации, при которой константа перехода малореакционных ионных пар в высокореакционные свободные ионы является мономолекулярной и зависит от длины полимерной цепи, что приводит к самоускорению роста цепи по мере увеличения ее длины.

Введение в полимерную систему соли $(C_6H_5)_3MeP^+I^-$, диссоциирующей на ионы при растворении, должно приводить к образованию ионных пар типа $R_4P^+C^- \cdots \Phi$, константа диссоциации которых уже не зависит от длины полимерной цепи. При этом концентрация свободных ионов определяется степенью диссоциации таких ионных пар. Порядок скорости полимеризации и молекулярного веса по мономеру в присутствии соли должен быть меньше, чем в отсутствие соли, так как в присутствии соли исчезает эффект самоускорения роста полимерной цепи с ее длиной. Скорость полимеризации в этом случае дается уравнением

$$w = \frac{k_{ii}k_-}{k_r + \gamma k_r'} \gamma c M^2, \quad (11)$$

где $\gamma \sim 1 / [\text{соль}]$ определяет долю свободных ионов $\Sigma R_n = \gamma \Sigma r_n$, которая зависит от концентрации введенного электролита и не зависит от концентрации мономера в системе.

Результаты измерений скорости и молекулярного веса ПМАН в присутствии соли приведены в табл. 2.

Как видно из рис. 5, порядок скорости по мономеру при добавлении соли меньше, чем в отсутствие соли и равен 1,8. Отклонение от второго порядка, как указывалось выше, по-видимому, связано с уменьшением диэлектрической постоянной среды при увеличении концентрации мономера.

Таким образом, введение в систему соли $(C_6H_5)_3MeP^+I^-$, диссоциирующей на ионы при растворении, приводит к уменьшению порядка скорости и молекулярного веса по мономеру за счет устранения эффекта самоускорения роста полимерной цепи по мере увеличения ее длины.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. ДМФА марки ч. многократно перегоняли, отбирая фракцию, кипящую при $152,5^\circ$. Перегнанный ДМФА сушили гидридом кальция в вакууме при интенсивном перемешивании не менее двух месяцев. Содержание воды после такой осушки было за пределами чувствительности метода Фишера ($< 10^{-3}$ моль/л). Очистка позволяла получить хроматографически чистый ДМФА.

МАН получали из метакриламида по методике, описанной в работе [10], и сушили аналогично ДМФА. Полученный МАН был хроматографически чистым.

ТЭФ синтезировали и сушили по методу, описанному в работе [11].

Методика эксперимента. Кинетику полимеризации измеряли дилатометрически. Дилатометры заполняли переконденсацией в вакууме необходимого количества МАН и ДМФА из градуированных объемов. После чего дилатометры переносили в терmostat ($T = 40,8^\circ$) и при перемешивании в токе аргона вводили катализатор в виде раствора в ДМФА. Полимеризацию обрывали метиловым спиртом. Полимер высаживали и промывали метиловым спиртом и сушили в вакууме до постоянного веса.

Измерение молекулярного веса проводили вискосиметрическим методом в растворе ДМФА при $29,2^\circ$. Молекулярный вес рассчитывали по формуле [12]

$$[\eta] = 3,06 \cdot 10^{-3} M_\eta^{0,503} \quad (12)$$

Выводы

1. Исследована кинетика цвиттер-ионной полимеризации метакрилонитрила (МАН) на триэтилфосфине в диметилформамиде при $40,8^\circ$.

2. Показано, что скорость полимеризации линейно растет с концентрацией инициатора и пропорциональна концентрации мономера в степени 2,5. Молекулярный вес не зависит от концентрации инициатора и пропорционален концентрации мономера в степени 1,7.

3. Полученные зависимости объяснены в рамках представлений о наличии в системе двух типов активных центров — ионных пар и свободных ионов, находящихся в равновесии и обладающих различной реакционной способностью. Константа мономолекулярного перехода ионных пар в свободные ионы возрастает с увеличением длины полимерной цепи, и тем самым скорость роста полимерной цепи увеличивается с ее длиной.

4. Исследована кинетика полимеризации в присутствии соли $(C_6H_5)_3MeP^+I^-$. В этом случае доля свободных ионов в системе определяется взаимодействием ковалентно несвязанных ионов, и диссоциация активных центров не зависит от степени полимеризации. Порядок скорости полимеризации по мономеру равен 1,8.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Кошетов, Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 1022, 1966; Е. В. Кошетов, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 180, 143, 1968.
2. Ф. Раногаец, Е. В. Кошетов, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 202, 642, 1972.
3. М. А. Маркевич, Н. Ф. Кедрина, Е. В. Кошетов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 185, 125, 1969; N. Mathes, V. Jaacks, Makromolek. Chem., 135, 49, 1970.
4. М. А. Маркевич, Л. К. Пахомова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 187, 609, 1969; V. Jaacks, N. Mathes, Makromolek. Chem., 131, 295, 1970.
5. М. А. Маркевич, Е. В. Кошетов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A13, 1033, 1971.
6. Ф. Раногаец, М. А. Маркевич, Е. В. Кошетов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 200, 634, 1972.
7. Е. В. Кошетов, Ал. Ал. Берлин, Е. М. Масальская, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A12, 1118, 1970.
8. М. А. Ахмаметьев, С. М. Казаков, К. М. Соболевский, В. Н. Сумительнов, Автометрия, 1971, № 5, 34.
9. Е. В. Кошетов, Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 1048, 1966.
10. D. T. Mowry, R. R. Morner, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1831, 1947.
11. H. Hibbert, Ber., 39, 160, 1906.
12. C. G. Overberger, E. M. Pearce, N. Mayes, J. Polymer Sci., 34, 109, 1959.

SOME REGULARITIES IN THE KINETICS OF POLYMERIZATION BY THE ZWITTERIONIC MECHANISM

*F. Ranogaets, E. V. Kochetov, M. A. Markevich,
N. S. Entkolopyan*

Summary

The kinetics of the zwitterionic polymerization of methacrylonitrile initiated by triethylphosphine in dimethylformamide solution have been studied. It has been found that the polymerization rate is proportional to the monomer concentration raised to the power 2.5 and the molecular weight to that raised to the power 1.7. The dependences obtained are explained in terms of the presence in the system of two types of active centers: ion pairs and free ions which are in equilibrium and have different reactivities. The constant of the monomolecular transition of ion pairs to free ions increases with increasing polymer chain length. Thus, the rate of the polymer chain propagation increases with its length. Phosphonium salt additions eliminate the effect of self-acceleration of chain propagation, the order of the polymerization rate with respect to monomer being close to 2.