

УДК 541(127+64):547.538.141

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцимирская

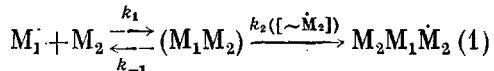
Дилатометрическим методом исследована кинетика сополимеризации стирола и малеинового ангидрида в уксусном ангидриде. Выявлено, что порядок скорости реакции по произведению концентраций мономеров близок к 0,5, а скорость реакции возрастает при увеличении доли малеинового ангидрида. Это свидетельствует о протекании чередующейся сополимеризации путем последовательного присоединения мономеров. Определены кинетические параметры системы.

Радикальная сополимеризация стирола с малеиновым ангидридом представляет интерес как относительно простой пример чередующейся сополимеризации винильных мономеров, внимание к которой значительно усилилось в последние годы, благодаря обнаруженным возможностям активации ряда полярных мономеров с помощью комплексообразователей и растворителей, позволивших вовлечь их в чередующуюся сополимеризацию с электронодонорными мономерами. Многочисленные исследования привели к заключению, что механизм чередующейся сополимеризации сложен и не может быть понят на основе существующих представлений о радикальной реакционноспособности. Дискутируется несколько представлений о механизме этой реакции. Наиболее распространены гипотезы о протекании реакции путем предварительного образования либо комплекса с переносом заряда (КПЗ) между мономерами [1–6], либо комплекса между растущим радикалом и мономером [7, 8]. Развиваются представления о сополимеризации путем последовательного соединения мономеров с сильно отличающейся полярностью [12, 13]. Наиболее слабым пунктом первой гипотезы является недоказанное постулирование весьма высокой активности комплексов из мономеров. Это может наблюдаться, если структура комплекса мономер 1 — мономер 2 соответствует переходному состоянию, в противном случае комплексообразование приводит к снижению активности мономеров [7]. Из второй гипотезы следует, что перегруппировка комплекса радикал — мономер в свободный радикал должна протекать с меньшей скоростью, чем распад комплекса на радикал и мономер. Это затруднено из-за экзотермичности и молекулярного характера перегруппировки комплекса. Третий механизм не объясняет возрастания скорости и параметра  $Q$  в уравнении Алфрея — Прайса, наблюдающегося при полимеризации и сополимеризации некоторых полярных мономеров, активированных кислотами Льюиса [9–11, 14].

Экспериментальных доказательств, свидетельствующих в пользу того или иного механизма, чрезвычайно мало. Наиболее веские доказательства в пользу статистической сополимеризации получены недавно в работах [12, 13], где методом ЭПР обнаружено, что при низких температурах в системах 2,3-диметилбутадиен — малеиновый ангидрид и 2,3-диметилбутадиен — бутилметакрилат в комплексе с  $ZnCl_2$  и  $R_2AlCl$  при инициировании радиацией существуют одновременно радикалы, соответствующие и электронодонорным и электроакцепторным мономерам. Значитель-

ную информацию о механизме реакции можно получить при исследовании кинетики реакции. Разнозначные и противоречивые сведения о кинетике чередующейся сополимеризации имеются в нескольких работах [3, 5, 6]. В работе [15] сделана попытка интерпретации кинетики сополимеризации, однако использованные авторами корреляционные уравнения и ряд допущений без доказательства их правомерности не позволяют считать попытку успешной.

Нами была исследована кинетика гомогенной сополимеризации стирола  $M_1$  и малеинового ангидрида  $M_2$  дилатометрическим методом. В качестве растворителя использовали уксусный ангидрид, полагая, что он инертен по отношению к малеиновому ангидриду. Инициатором служил ДАК. Средняя контракция на одно мономерное звено оказалась равной  $24 \text{ см}^3/\text{моль}$ . При протекании реакции по механизму присоединения радикала к комплексу из мономеров в соответствии со схемой



Зависимость скорости сополимеризации от произведения концентраций мономеров в уксусном ангидриде при  $60^\circ$  и  $[\text{ДАК}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ;  $[M_1] : [M_2] = 1 : 3$  (1),  $1 : 2$  (2),  $1$  (3),  $2$  (4) и  $3$  (5). Значения характеристик у осей абсцисс и ординат — отрицательные

и с учетом, что концентрация комплекса мала по сравнению с концентрациями мономеров, скорость сополимеризации

$$w_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [M_1] [M_2] \left( \frac{2f k_{\text{расп}} I}{k_o} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $k_{\text{расп}}$  — константа скорости распада ДАК,  $f=0,7$  — эффективность инициирования [16].

Скорость чередующейся сополимеризации при последовательном присоединении мономеров, в соответствии с общим выражением для скорости сополимеризации [16] в случае  $r_1 = r_2 = 0$  описывается выражением

$$\begin{aligned} w_2 &= \frac{(k_{12} k_{21})^{1/2} ([M_1] [M_2])^{1/2} w_a^{1/2}}{\left( k_{11} \frac{k_{21} [M_1]}{k_{12} [M_2]} + 2k_{12} + k_{22} \frac{k_{12} [M_2]}{k_{21} [M_1]} \right)^{1/2}} = \\ &= w_a^{1/2} \frac{\bar{k}_p}{\bar{k}_o^{1/2}} \cdot 2 ([M_1] [M_2])^{1/2}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $k_{ij}^0$  — константа обрыва цепи,  $w_a$  — скорость инициирования,  $\bar{k}_p$  и  $\bar{k}_o$  — кажущиеся константы скоростей реакций роста и обрыва цепей. Из выражения (3) видно, что  $\bar{k}_p$  является средним геометрическим из констант  $k_{12}$  и  $k_{21}$ ;  $\bar{k}_o$  представляет сложную величину, зависимую не только от кинетических констант, но и от соотношения мономеров. Из сопоставления уравнений (2) и (3) видно, что порядок  $n$  скорости реакции по произведению концентраций мономеров  $[M_1] [M_2]$  зависит от механизма реакции. Данные по зависимости скорости полимеризации от  $[M_1] [M_2]$  приведены на рисунке; в табл. 1 приведены значения  $\bar{k}_p / \bar{k}_o^{1/2}$  в зависимости от соотношения мономеров и наблюдаемые порядки скоростей по произведению концентраций мономеров. Эти данные свидетельствуют о зависимости  $n$  от соотношения мономеров, что может наблюдаться только в случае статистического

Таблица 1

Влияние соотношения  $M_1$  и  $M_2$  на кинетические параметры сополимеризации при  $60^\circ$  и ДАК =  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л

$[M_1] + [M_2]$ , моль/л	$[M_1] : [M_2]$	$\bar{k}_p / k_o^{1/2}$	$n$	$[M_1] + [M_2]$ , моль/л	$[M_1] : [M_2]$	$\bar{k}_p / k_o^{1/2}$	$n$
0,52	1:3	0,63	0,29	0,52	1:1	0,375	0,57
1,50	1:3	0,68	0,29	0,52	2:1	0,28	0,63
0,52	1:2	0,53	0,35	0,52	3:1	0,25	0,66

механизма реакции, так как  $\bar{k}_o$  зависит от соотношения мономеров. В пользу статистического механизма свидетельствует и близость значения  $n$  к 0,5, так как при полимеризации присоединением комплексов в соответствии с уравнением (2) величина  $n$  должна равняться или даже превосходить единицу, если  $w_n$  зависит от концентрации мономеров. Зависимость  $w_n$  от концентрации мономеров во всех случаях приводит к превышению наблюдаемого порядка реакции по сравнению с порядком реакции роста цепи [16], что может объяснить небольшое превышение  $n$  над 0,5 (табл. 1). Значение  $n$  может повышать и инициирование комплексами мономеров. Скорость спонтанной сополимеризации в наших условиях составляла  $\sim 7\%$  от инициированной сополимеризации, что позволило пренебречь скоростью спонтанного инициирования комплексами.

Наблюдаемое возрастание  $n$  в зависимости от соотношения мономеров возможно, если в уравнении (3)

$$\frac{k_{22}^0 k_{12}}{k_{21}} < \frac{k_{11}^0 k_{21}}{k_{12}} \quad (4)$$

$$k_o \approx k_{11}^0 \frac{k_{21} [M_1]}{k_{12} [M_2]} + 2k_{12}^0, \quad (5)$$

т. е. обрыв цепи осуществляется в основном при взаимодействии ПС-радикалов и ПС-радикала с ангидридным. В этом случае при  $[M_1] < [M_2]$  значение  $n$  уменьшается из-за уменьшения  $k_{11}^0 k_{21} [M_1] / k_{12} [M_2]$  и, наоборот, при  $[M_1] > [M_2]$  происходит возрастание  $n$ . По этим же причинам увеличение доли  $M_2$  приводит к возрастанию  $\bar{k}_p / \bar{k}_o^{1/2}$ .

Представляет интерес оценка абсолютных значений  $\bar{k}_p$  и  $\bar{k}_o$ . Возможности определения времен жизни радикалов методом врачающегося сектора при сополимеризации мономеров рассмотрены в работе [17]. В исследуемой системе при  $[M_1] = [M_2]$  константы  $\bar{k}_p$  и  $\bar{k}_o$  становятся истинными константами, хотя и сложными по своей природе. Это дает основание предполагать возможность определения отношения  $\bar{k}_p / \bar{k}_o$  обычными методами, в том числе методом флеш-фотолиза инициатора [18]. Путем простых, но продолжительных выкладок можно показать, что

$$\Delta_{12} = \frac{(k_{12} + k_{21}) \bar{k}_p}{(k_{12} k_{21})^{1/2} \bar{k}_o} 2[M] \ln \Phi_1 / \Phi_2, \quad (6)$$

где  $\Delta_{12}$  — разность пост-эффектов  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  (см. табл. 2), отнесенная к одному импульсу света,  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  — пост-эффекты при последовательном облучении 10 импульсами света с интервалами в 20 сек. за 420 сек. (время установления теплового равновесия),  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  — интенсивности света для  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  (в эксперименте выбрано:  $\Phi_1 = 2,5 \Phi_2$ ). Из выражения (6) видно, что наблюдаемая на опыте  $\Delta_{12}$  зависит от коэффициента  $(k_{12} + k_{21}) / (k_{12} k_{21})^{1/2}$ , который в широких пределах констант  $k_{12}$  и  $k_{21}$  мало отличается от 2, что определяет возможность определения отношения  $\bar{k}_p / \bar{k}_o$  с точностью до этого коэффициента. Полученные результаты приведены в табл. 2. Из этих данных, полагая энергию активации роста цепи малой величиной (порядка 2 ккал/моль), можно рассчитать значения констант для  $60^\circ$ :  $\bar{k}_p = 5500$ ,

Таблица 2

## Пост-сополимеризация мономеров при импульсном инициировании

[M <sub>1</sub> ]	[M <sub>2</sub> ]	[I] · 10 <sup>3</sup> , моль/л	T, °C	w · 10 <sup>5</sup> , моль/л · сек	$\bar{k}_p / \bar{k}_0^{1/2}$	$\Delta_1 \cdot 10^3$			$\bar{k}_p / \bar{k}_0 \cdot 10^6$
						$\Delta_2 \cdot 10^3$	$\Delta_{12} \cdot 10^5$	моль/л	
0,45	0,45	2,9 *	40	1,35	0,3	6,29	5,93	3,6	2,20
0,80	0,80	2,2 **	20	0,53	—	5,9	5,3	6,0	2,05

\* ДАК; \*\* метиловый эфир бензоина.

$\bar{k}_0 = 6,5 \cdot 10^7$  л/моль · сек. Эти значения согласуются с малыми значениями  $r_1$  и  $r_2$ .

Каких-либо экспериментальных данных по соотношению  $k_{12}$  и  $k_{21}$  получить не удалось. Из условия (4) и вполне вероятном  $k_{11} > k_{22}$ , подтверждением чего в какой-то мере может служить соотношение констант скоростей реакций обрыва цепи для стирольного и акрилатного, моделирующего ангидридный, радикалов [16], можно полагать, что  $k_{21} \gg k_{12}$ , поскольку ангидридный радикал имеет высокую реакционноспособность из-за индуктивного влияния карбонильных групп в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях. В этом случае  $k_{12} \ll \bar{k}_p$ . Учитывая, что при 60°  $k_{11} = 190$  л/моль · сек [16], наиболее вероятно, что  $k_{12} \approx k_{21} \approx \bar{k}_p$ , поскольку в этом случае  $r_1 = k_{11}/k_{12} \approx 0,03$ , что близко к экспериментальному значению  $r_1$ . Высокое значение  $k_{12}$  можно объяснить сильным полярным влиянием карбонильной группы в  $\beta$ -положении малеинового ангидрида [11, 19].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют в пользу протекания чередующейся сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом по механизму последовательного присоединения мономеров. Этот вывод не противоречит возможности участия комплексов мономеров в актах роста цепи, однако из-за высоких значений  $k_{12}$  и  $k_{21}$  для участия комплексов из-за их низкой концентрации мала. Представляется, что возможности для объяснения чередующейся сополимеризации различных мономеров путем их последовательного присоединения как альтернативы полимеризации через комплексы далеко не исчерпаны и могут быть существенно расширены при учете влияния на скорость процесса реакций обрыва цепи, ориентации и агрегирования мономеров и прочее. В то же время предположение о высокой активности комплексов мономеров в реакции роста пока не согласовано с соответствующими структурными и термодинамическими свойствами комплексов.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
28 XI 1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Bevington, C. Nicora, Polymer, 13, 249, 1972.
2. E. Tsuchida, T. Tomono, Makromolek. Chem., 141, 265, 1971.
3. E. Tsuchida, T. Tomono, H. Saito, Makromolek. Chem., 151, 245, 1972.
4. N. G. Gaylord, J. Macromolec. Sci., A6, 259, 1972.
5. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Н. К. Шакалова, Высокомолек. соед., B16, 14, 1974.
6. L. Jedlinski, J. Maslinski-Solich, J. Polymer Sci., C 42, 411, 1973.
7. А. Н. Праведников, С. Н. Новиков, Высокомолек. соед., A13, 1404, 1971.
8. M. Hirooka, J. Polymer Sci., B10, 171, 1972.
9. M. Imoto, T. Otsu, J. Harada, Makromolek. Chem., 65, 180, 1963.
10. S. Tasuke, N. Sato, S. Okamura, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2461, 1966.
11. Ю. Л. Спирин, Успехи химии, 38, 1201, 1969.
12. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
13. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Г. С. Георгиев, И. Л. Стояченко, В. А. Кабанов, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 2469, 1973.
14. M. Zenjiro, Y. Akira, K. Mitsuyasu, C. Richiro, J. Macromolec. Sci., A4, 1649, 1970.
15. B. Zeegers, B. Butler, J. Macromolec. Sci., A6, 1569, 1972.
16. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
17. J. P. Marano, L. H. Shendelman, C. A. Walker, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3461, 1970.
18. Ю. Л. Спирин, Т. Я. Ячимирская, Теорет. и эксперим. химия, 4, 849, 1968.
19. Ю. Л. Спирин, Кинетика и катализ, 8, 38, 1967.