

УДК 541.64 : 547 (256.2+257.6)

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
СИСТЕМЫ ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ — АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ
ХРОМА — 2,2'-ДИПИРИДИЛ**

A. M. Коршун, B. B. Mazurek

Система ацетилацетонат хрома — триизобутилалюминий полимеризует метилметакрилат по механизму анионного типа. Найден способ активирования ее 2,2'-дипиридилом при -60° . На активированной системе при комнатной температуре получен с количественным выходом ПММА, обладающий повышенной стереорегулярностью и термостабильностью. Предложена общая схема процесса и выведены уравнения, описывающие кинетику процесса и изменение молекулярной массы ПММА в ходе полимеризации. При 0° определены константы реакций передачи цепи на мономер ($3,5 \cdot 10^{-4}$) и роста цепи (182 мин^{-1}).

Продолжая исследования по полимеризации полярных винильных мономеров под действием системы триизобутилалюминий (ТИБА) — ацетил-ацетонат хрома (Cr(AA)_3 , [1], мы установили, что данная система инициирует анионную полимеризацию метилметакрилата (ММА). В присутствии 2,2'-дипиридила (ДП) активность катализатора может быть резко повышена.

В настоящем сообщении приводятся данные по кинетике и механизму полимеризации, инициированной активированным катализатором.

Работу проводили в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха. Толуол, ТИБА и Cr(AA)_3 очищали и синтезировали, как в работе [1]. MMA очищали обычным образом, перегоняли на колонке, дегазировали, сушили над CaH_2 и хранили в атмосфере сухого аргона над свежей порцией CaH_2 ; перед использованием подвергали форполимеризации над ТИБА. Ацетилацетонат алюминия (Al(AA)_3) синтезировали по методике [2] и использовали в виде раствора в толуоле. Полимеризацию проводили в дилатометрах, как и в [1]. Полимеры сушили при 100° в вакууме до постоянного веса. Вязкость определяли при 25° в толуоле и хлороформе; Молекулярную массу рассчитывали по формулам $[\eta] = 7,1 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,73}$ (толуол) [3] и $[\eta] = 4,8 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,80}$ (хлороформ) [4].

Определение MMA-звеньев в сополимере со стиролом проводили газожидкостной пиролитической хроматографией [5].

При смешении Cr(AA)_3 с ТИБА (толуол, 25° , $[\text{Cr(AA)}_3] = 0,003 - 0,012 \text{ моль/л}$, $[\text{Cr}] : [\text{Al}] = 4 : 1 - 1 : 4$) в присутствии MMA взаимодействие между компонентами катализатора отсутствует, что видно по сохранению окраски, присущей раствору Cr(AA)_3 . В этих условиях полимеризация MMA идет с очень низким выходом, что, очевидно, следует отнести за счет инициирования ее алюминийорганическим компонентом [6], поскольку Cr(AA)_3 , взятый в отдельности, полимеризацию MMA не ведет.

При смешении компонентов катализатора до введения мономера раствор сразу приобретает темно-коричневую окраску. Активность системы возрастает, выход полимера достигает $10 - 11\%$ за 1 сутки. Сополимер MMA со стиролом содержит 90% MMA-звеньев (при исходном мольном соотношении MMA — стирол = 1 : 1), что указывает на перадикальный механизм. Вероятно, в данном случае полимеризацию MMA вызывают гид-

риды хрома — продукты распада неустойчивых при комнатной температуре алкилов хрома [7], образующихся при взаимодействии компонентов катализатора.

Полагая, что алкилы должны быть более активными при полимеризации MMA, нежели гидриды, мы решили стабилизировать алкилы хрома 2,2'-дипиридилом. Поскольку введение ДП до смешения $\text{Cr}(\text{AA})_3$ с ТИБА препятствует их взаимодействию, нами была разработана следующая методика активирования системы. Смешение $\text{Cr}(\text{AA})_3$ с ТИБА проводили

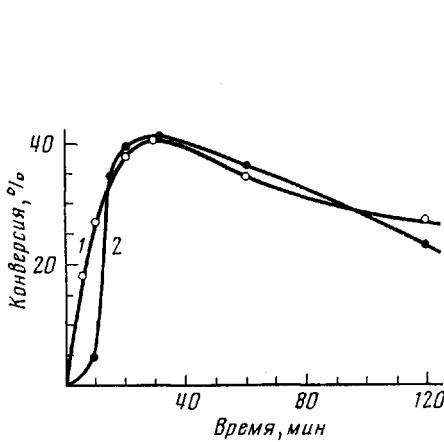


Рис. 1

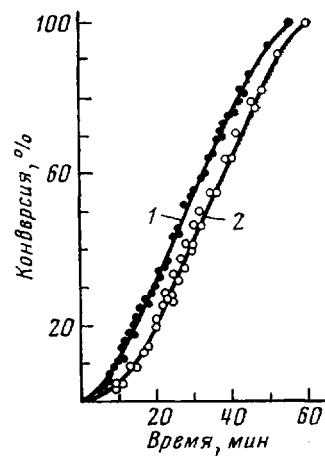


Рис. 2

Рис. 1. Влияние времени взаимодействия компонентов катализатора при -60° ($t_{\text{выд}} \text{ при } 25^\circ = 30 \text{ мин.}$) (1) и времени выдерживания катализатора при 25° ($t_{\text{выд}} \text{ при } -60^\circ = 30 \text{ мин.}$) (2) на его активность при 25° за 25 мин. полимеризации. $[\text{MMA}] = 3$; $[\text{Cr}] = 0,006 \text{ моль/л}$. Здесь и на рис. 2—5: $[\text{Cr}]:[\text{Al}]:[\text{ДП}] = 1:3:1,5$; толуол; 0°

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации при $[\text{MMA}] = 2$ (1) и 1 моль/л (2); $[\text{Cr}] = 0,006 \text{ моль/л}$

при -60° и после небольшой выдержки добавляли ДП, затем температуру реакционной смеси доводили до комнатной, систему выдерживали при этой температуре и вводили мономер.

Активность системы резко возрастает (100%-ная конверсия за 60 мин. при 0°). Система наиболее активна при взаимодействии $\text{Cr}(\text{AA})_3$ с ТИБА до введения ДП в течение 30 мин., а также при выдерживании катализитической системы при комнатной температуре в течение 30 мин. до введения мономера (рис. 1). Наибольшая активность достигается при соотношении $[\text{Cr}(\text{AA})_3] : [\text{ТИБА}] : [\text{ДП}] = 1:3:1,5$ (табл. 1). Сополимер MMA со стиролом, полученный на активированной системе, содержит 98% MMA-звеньев (при исходном мольном соотношении MMA — стирол = 1 : 1), что указывает на механизм анионного типа.

При использовании добавки ДП образуются полимеры, обладающие повышенной стереорегулярностью и термостабильностью [8] (табл. 2).

Кинетические кривые полимеризации в присутствии ДП характеризуются наличием небольших периодов индукции, сменяющихся линейным ходом почти вплоть до 100%-ной конверсии, что свидетельствует о независимости скорости полимеризации от текущей концентрации мономера (рис. 2).

По наклонам прямолинейных участков были определены кажущиеся кинетические порядки реакции полимеризации по инициатору и мономеру. Учитывая, что периоды индукции невелики, порядки реакции были отнесены к начальным концентрациям реагентов. Порядки по инициатору и мономеру оказались равными единице. Первый порядок по мономеру

на первый взгляд не согласуется с линейным ходом кинетических кривых, свидетельствующим о постоянной скорости вплоть до полного исчерпания мономера. Предположение о медленном инициировании, компенсирующем убыль мономера за счет возрастания числа активных центров, представляется слишком искусственным, так как оно требует допущения о протекании реакции инициирования с самоускорением.

Таблица 1

Зависимость выхода ПММА от концентрации c и соотношения компонентов системы
(Толуол, 25°, [MMA]=3 моль/л)

Каталитическая система	c , моль/л	Соотношение компонентов	Время полимеризации, часы	Конверсия, %
ТИБА – ДП	0,02 : 0,02	1 : 1	24	4,80
ТИБА – ДП	0,02 : 0,01	2 : 1	24	12,40
Cr(AA) ₃ – ТИБА	0,006 : 0,02	1 : 3	24	10,5
Cr(AA) ₃ – ТИБА – ДП	0,006 : 0,02 : 0,02	1 : 3 : 3	24	47,0
Cr(AA) ₃ – ТИБА – ДП	0,006 : 0,02 : 0,04	1 : 3 : 6,5	25	19,60
Cr(AA) ₃ – ТИБА – ДП	0,006 : 0,02 : 0,01	1 : 3 : 1,5	1,3	100

Таблица 2

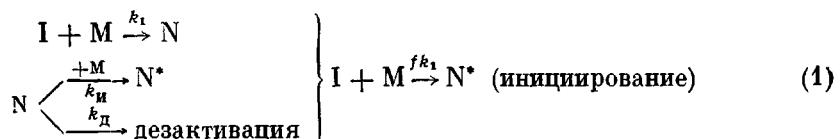
Свойства образующихся полимеров
(Толуол, [Cr(AA)₃]=0,006 моль/л)

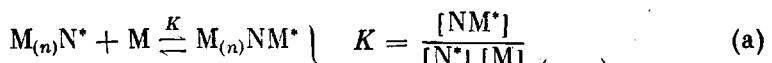
Каталитическая система	[MMA], моль/л	T , °C	Время полимеризации, часы	Препел-конверсия, %	ММ	Микроструктура			T_p^* , °C
						изо	гетеро	синдио	
Cr(AA) ₃ – ТИБА	3	25	24	10,5	240 000	10	32	58	235
Cr(AA) ₃ – ТИБА – ДП	3	0	1,25	100	470 000	0	26	74	275
То же	2	0	1	100	226 000	0	26	74	275
» »	1	0	1	100	200 000	0	26	74	—

* T_p — температура начала термического разложения.

Более вероятным представляется следующий механизм процесса. Инициирование является относительно быстрым и завершается к концу индукционного периода. Эффективность его в первом приближении пропорциональна концентрации мономера. Реакция роста двухстадийна. В первой стадии происходит координация мономера с активным центром, во второй — собственно внедрение. Равновесие в первой стадии устанавливается быстро и практически полностью смещено в сторону образования комплекса мономер — активный центр. Стадия внедрения протекает медленно; она определяет суммарную скорость реакции роста.

Опыты с дополнительным введением мономера после окончания полимеризации показали, что реакция кинетического обрыва практически отсутствует. Полимеризация протекает с образованием долгоживущих активных центров (рис. 3). Из изложенного вытекает следующая кинетическая схема:





$$w_2 = k_2 [NM^*], \quad (b)$$

где k_i , k_a , k_d , k_2 — константы скоростей соответствующих реакций; K — константа равновесия комплексообразования; f — эффективность инициирования; I — инициатор; M — мономер, N — активный центр, w_2 — скорость реакции собственно внедрения.

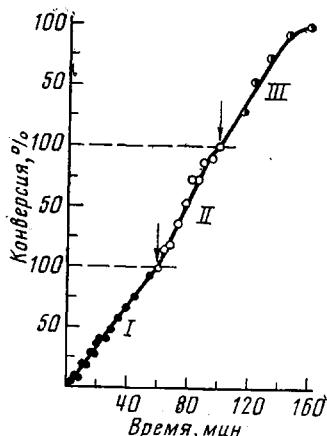


Рис. 3. Кинетика полимеризации MMA при дополнительном введении мономера (показано стрелками). Участок кривой I соответствует $[MMA] = 1$ моль/л; участки II и III — дополнительному введению MMA из расчета по 0,5 моль/л; $[Cr] = 0,006$ моль/л

В соответствии с предполагаемой схемой существуют закомплексованные (NM^*) и незакомплексованные (N^*) активные центры, суммарная концентрация которых определяется числом активных центров (N^*), образующихся по завершении реакции инициирования

$$[N^*]_0 = f[I]_0 \quad (2)$$

$$[N^*]_0 = [N^*] + [NM^*] \quad (3)$$

Комбинируя выражения (1a), (1б), (2) и (3), получим

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{Kk_2f[I]_0[M]}{K[M]+1}, \quad (4)$$

Полагая, что $K[M] \gg 1$, получаем

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2f[I]_0 \quad (5)$$

Зависимость эффективности инициирования от начальной концентрации мономера можно объяснить конкуренцией между реакцией инициирования, идущей с участием мономера, и реакцией, приводящей к дезактивации инициатора (без участия мономера)

$$f = \frac{k_a[M]_0}{k_a[M]_0 + k_d} \quad (6)$$

Если $k_d \gg k_a[M]_0$, то

$$f = \frac{k_a}{k_d} [M]_0 \quad (7)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2 \frac{k_a}{k_d} [I]_0 [M]_0 \quad (8)$$

Уравнение (8) соответствует экспериментально установленным кинетическим порядкам по начальным скоростям. В результате его интегрирования получается уравнение для линейного участка кинетической кривой

$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = k_2 \frac{k_{\alpha}}{k_d} [I]_0 t \quad (9)$$

Данные по молекулярным массам ПММА согласуются с предложенной кинетической схемой при допущении реакции передачи цепи на мономер, которая, как мы полагаем, так же протекает через стадию комплексообразования

$$w_{4m} = k_{4m} [MN^+] \quad (10)$$

Поскольку коэффициент полимеризации

$$\bar{P} = \frac{x[M]_0}{[N^+]_0 + \int w_{4m} dt}, \quad (11)$$

то с учетом уравнений (16), (2), (7), (9) и (10)

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{k_2 t} + C_m \quad (12)$$

где C_m — константа передачи цепи на мономер, равная k_{4m}/k_2 .

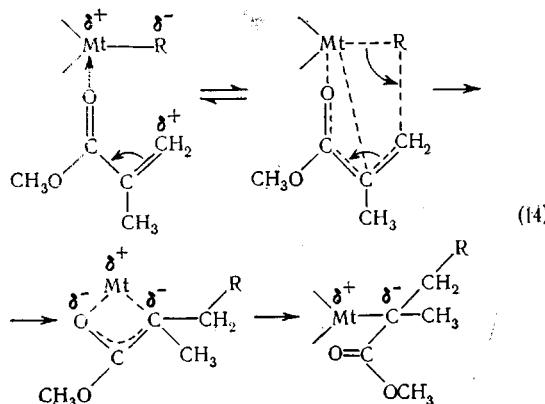
Построив зависимость $1/\bar{P}$ от $1/t$ (рис. 4), определили значения k_2 и C_m : $k_2 = 182 \text{ мин}^{-1}$; $C_m = 3,5 \cdot 10^{-4}$ (t бралось за вычетом периода индукции).

Используя выражение (12), с учетом (2), (7) и (9) получим

$$\frac{\frac{1}{\bar{P}} - C_m}{[I]_0} = \frac{f}{x[M]_0} = \frac{k_{\alpha}/k_d}{x} \quad (13)$$

По зависимости $(1/\bar{P} - C_m)/[I]_0$ от $1/x$ (рис. 5) определили значение k_{α}/k_d при $[M]_0 = 1$ и 2 моль/л , оказавшееся равным $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль}$.

Координационно-анионный механизм полимеризации ММА в соответствии с соображениями, развитыми Миловской с сотр. [9] на примере системы ММА — дифениламид алюминия, может быть представлен следующей схемой:



Координация карбонильной группы ММА с катионом металла в активном центре приводит к снижению электронной плотности на двойной связи мономера, что облегчает его взаимодействие с концом растущей цепи. Предполагается, что последнее идет с промежуточным образованием соединения с частично делокализованными связями $O \cdots C \cdots C$.

Возвращаясь к результатам исследования, необходимо отметить, что использованная нами катализическая система явилась весьма специфической. Она очень хорошо полимеризует метакрилаты (ММА до 100% за 60 мин. при 0°; БМА до 100% за 110 мин. при 0°), слабо — акрилонитрил (максимальная конверсия ~8% при 0°) и совсем не полимеризует акрилаты.

Мы полагаем, что как в случае акрилонитрила [1], так и в случае акрилов [10] дезактивация происходит за счет взаимодействия активных центров с функциональной группой мономера.

Как известно, алюминийалкилы не вызывают анионную полимеризацию виниловых мономеров [6], однако в последнее время появились данные о том, что алюминийалкилы в сочетании с дипиридилом могут полимеризовать метакрилаты по нерадикальному механизму [11, 12].

В этой связи в данной работе возник вопрос о роли каждого из компонентов в процессе полимеризации. Следовало считаться с возможностью протекания полимеризации под действием Al-компонента катализической системы. Проведя опыты в тех же условиях, в отсутствие Cr-компонента,

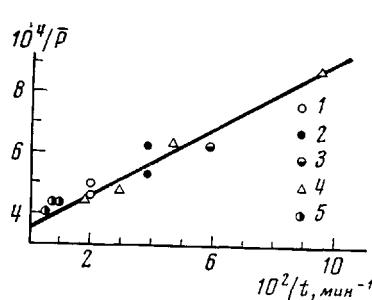


Рис. 4

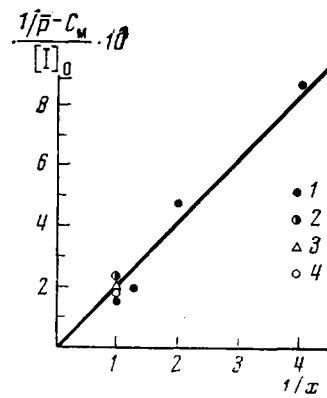


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $1/\bar{P}$ от $1/t$:
 $[Cr]=0,006$ (1, 4, 5), $0,009$ (2), $0,012$ моль/л (3); $[MMA]=1$ (1—3),
 2 (4) и $(1+0,5+0,5)$ моль/л (5).

Рис. 5. Зависимость $(1/\bar{P}-C_m)/[I]_0$ от $1/x$; $[Cr]=0,006$ (1, 4),
 $0,012$ (3) и $0,009$ моль/л (4); $[MMA]=2$ (1), 1 моль/л (2—4).

мы нашли, что система ТИБА — ДП полимеризует MMA, давая максимальный выход полимера 12,4% при $[ТИБА] : [ДП] = 2 : 1$ (табл. 1). При увеличении и уменьшении этого соотношения выход полимера уменьшается. Система $Al(AA)_3$ — ТИБА — ДП при различных концентрациях $Al(AA)_3$ полимеризацию не ведет.

Далее была проверена возможность инициирования полимеризации продуктами взаимодействия $Cr(AA)_3$ с ТИБА, а именно,mono- и диацетилацетонатами Al. Согласно [13], они могут образовываться при пониженных температурах при взаимодействии ацетилацетона с Al-алкилами. Проведя взаимодействие ТИБА с ацетилацетоном при различных соотношениях реагентов с последующим введением ДП, мы не наблюдали полимеризации MMA. Из этого вытекает, что Cr-компонент ответствен за полимеризацию MMA.

В настоящее время невозможно сказать что-либо определенное о строении активных центров. По-видимому, они представляют собой сложный комплекс, в образовании которого наряду с алкилхромовыми соединениями и ДП принимают участие и алюминийорганические соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Коршун, B. B. Мазурек, Высокомолек. соед., A17, 2657, 1975.
 2. Неорганические синтезы, под ред. Д. И. Рябчикова, Изд-во иностр. лит., 1951, сб. II, стр. 27.
 3. S. N. Chinai, I. D. Matlack, A. L. Resnik, R. J. Samuels, J. Polymer Sci., 17, 391, 1955.
 4. J. Bisschops, V. Desreux, J. Polymer Sci., 10, 437, 1953.
 5. Л. Д. Туркова, Б. Г. Беленький, Высокомолек. соед., A12, 467, 1970.
 6. P. E. M. Allen, B. A. Casey, W. Dankin, J. Macromolec. Sci., A4, 1091, 1970.
 7. R. P. A. Sneeden, H. H. Zeiss, J. Organomet. Chem., 13, 377, 1968.
 8. А. М. Коршун, В. В. Мазурек, Авт. свид. 482468, 1975; Бюлл. изобретений, 1975, № 32.
 9. Е. Б. Миловская, М. Н. Макарычев-Михайлов, Э. П. Скворцов, Высокомолек. соед., A17, 1217, 1975.
 10. D. G. H. Ballard, W. H. Janes, T. Medinger, J. Chem. Soc., B, 1168, 1968.
 11. M. Ikeda, T. Hirano, S. Nakayama, T. Tsuruta, Makromolek. Chem., 175, 2775, 1974.
 12. Е. Б. Миловская, Е. Л. Конн, Э. П. Скворцов, Высокомолек. соед., B16, 246, 1974.
 13. S. Pasynkiewicz, K. Dowbor, J. Organomet. Chem., 43, 75, 1972.
-