

УДК 541(127+64):547(39+256.2)

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
ПОД ВЛИЯНИЕМ СИСТЕМЫ AlEt_3 —2,2'-ДИПИРИДИЛ*Скворцевич Э.П., Копп Е.Л., Мазурек В.В.,
Миловская Е.Б.*

Кинетическое изучение анионной полимеризации метилметакрилата под действием системы AlEt_3 —2,2'-дипиридила в толуоле при -50° показало, что процесс следует первому порядку по инициатору и мономеру. Предложена кинетическая схема, включающая две стадии: медленное инициирование, скорость которого не зависит от концентрации мономера, и рост цепи. Выведены уравнения для скорости полимеризации и кривой конверсии. Определены значения констант скорости реакции инициирования ($5 \cdot 10^{-3}$ сек $^{-1}$), роста цепи ($5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$) и отношение констант скоростей реакции передачи цепи на мономер и реакции роста ($1,18 \cdot 10^{-4}$). Доказано, что в исследуемой катализитической системе реакция инициирования проходит по алкиламидной связи.

Алюминийалкилы, сами по себе не являясь катализаторами анионной полимеризации, легко превращаются в таковые уже при замене по крайней мере одного атома углерода в связях Al—C на более электроотрицательный атом азота. Переход к каталитически активным алкиламидам алюминия можно осуществить по реакции со вторичными аминами, имеющими ароматические заместители у азота [1, 2]. Как недавно было установлено, взаимодействие алюминийалкилов с 2,2'-дипиридилем (ДП) не останавливается на стадии комплексообразования, между реагентами имеет место необратимая реакция, которая приводит к образованию соединений алюминийамидного типа [3]. Соответственно сочетание AlR_3 —ДП оказалось весьма активным возбудителем низкотемпературной анионной полимеризации [4–6]. В настоящем сообщении приведены результаты кинетического изучения полимеризации метилметакрилата (ММА) с использованием системы AlEt_3 —ДП.

Перед тем как перейти к изложению экспериментального материала, представляется уместным остановиться на условиях создания катализитически активной системы и на некоторых закономерностях протекающей под ее влиянием полимеризации.

Изучение взаимодействия между компонентами катализитической системы в модельных условиях показало, что в зависимости от исходного стехиометрического отношения AlEt_3 к ДП образуются комплексы состава AlEt_3 —ДП и 2AlEt_3 —ДП. Скорость необратимого взаимодействия, т. е. скорость образования истинного катализатора, зависит от стехиометрии комплекса и при прочих равных условиях система 2AlEt_3 —ДП заметно активнее, чем AlEt_3 —ДП. Катализитическая активность системы возникает лишь при условии выдерживания компонентов катализатора в отсутствие мономера [6]. Зависимость активности системы (при любой стехиометрии комплекса) от времени выдержки $t_{\text{выд}}$ носит чрезвычайно сложный характер: скорость полимеризации сначала возрастает, затем заметное время остается постоянной и, наконец, существенно уменьшается.

Наблюдаемые эффекты являются отражением того, что во времени происходит не только формирование катализатора в результате протекания необратимой реакции между компонентами системы, но и трансформация одной более активной каталитической формы в другую, менее активную. Таким образом, сочетание AlEt_3 с ДП приводит к целому ряду катализитических систем, различающихся по своей активности. Для детального кинетического изучения была выбрана одна система, а именно система, отвечающая исходному стехиометрическому соотношению компонентов $\text{AlEt}_3 - \text{ДП} = 2 : 1$ при $t_{\text{выд}} = 30$ мин. Выбор последней величины был продиктован стремлением охарактеризовать поведение системы на наиболее активной стадии процесса, т. е. в условиях, когда можно было

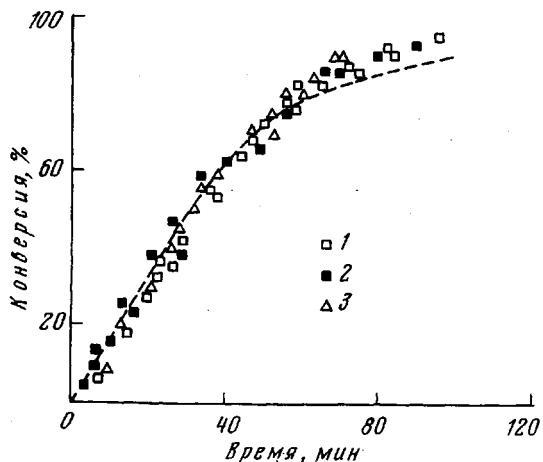


Рис. 1

Рис. 1. Типичный вид кинетической кривой при полимеризации MMA

Растворитель толуол, -50° , $[\text{AlEt}_3]/[\text{ДП}] = 2$, $[\text{ДП}] = 1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{MMA}]$, моль/л: 0,25 (1); 0,5 (2); 1,0 (3); точки — экспериментальные данные, кривая рассчитана по уравнению (14)

Рис. 2. Зависимость логарифма скорости от логарифма концентрации: 1 — катализатора, $[\text{MMA}] = 1$ моль/л; 2 — мономера, $[\text{ДП}] = 1,25 \cdot 10^{-2}$, растворитель — толуол

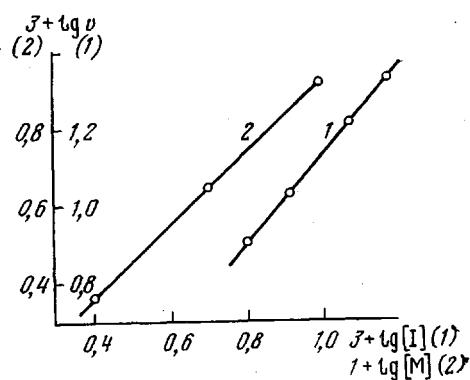


Рис. 2

пренебречь заметной трансформацией начальных активных центров. Полимеризацию MMA проводили при -50° , что при прочих равных условиях отвечает максимальной скорости процесса.

Процесс проводили в двухкамерной ампуле с градуированной шейкой, в вакууме (10^{-4} torr) в цельнопаянной системе. В качестве растворителя использовали толуол. Подготовка мономера, растворителя, дозировка компонентов катализатора и их анализ описаны в работе [6].

Типичный вид кинетической кривой приведен на рис. 1. Процесс характеризуется очень небольшим периодом индукции, величина которого не зависит от концентрации мономера. По начальным прямолинейным участкам (за вычетом периодов индукции) были определены кинетические порядки по инициатору* и мономеру (рис. 2, а, б), что позволяет принять для скорости полимеризации уравнение

$$v = K[I][M], \quad (1)$$

где K — суммарная константа скорости реакции, а $[I]$ и $[M]$ — концентрации инициатора и мономера соответственно.

Путем графического дифференцирования кривой конверсии была построена зависимость приведенной скорости v/\bar{M} от времени (рис. 3). Эта зависимость отражает изменение концентрации действующих

* За концентрацию инициатора принята концентрация ДП.

центров $[N^*]$, поскольку

$$v = k_2[N^*][M], \quad (2)$$

где k_2 — константа скорости реакции роста.

Из рис. 3 следует, что инициирование медленное, так как $[N^*]$ неуклонно возрастает. С этими представлениями согласуются данные о ММР полимера (ГПХ, растворитель ТГФ), показывающие его возрастание в ходе процесса, как результат увеличения низкомолекулярной фракции полимера. Так, величина \bar{M}_w/\bar{M}_n меняется от 1,29 до 1,30 и 1,37 при конверсии в 27, 56 и 100% соответственно. Независимость $[N^*]$ от концентрации мономера указывает на то, что мономер не участвует в стадии, определяющей скорость инициирования. Поэтому первый порядок реакции полимеризации по мономеру должен быть отнесен за счет реакции роста.

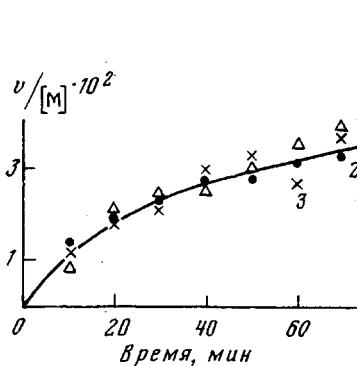


Рис. 3

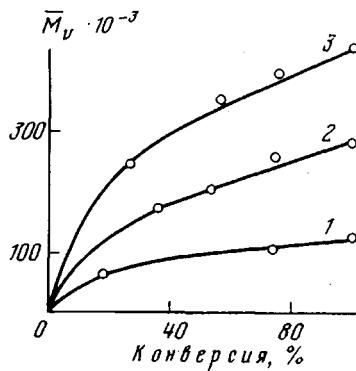


Рис. 4

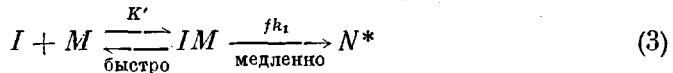
Рис. 3. Зависимость приведенной скорости от времени. Условия см. рис. 1

Рис. 4. Зависимость ММ полимера от концентрации мономера и конверсии
 $[AlEt_3]/[DPI]=2$; $[DPI]=1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л; [ММА], моль/л: 0,25 (1); 0,5 (2); 1,0 (3)

Этот вывод находит себе подтверждение в том, что ММ растет с концентрацией мономера (рис. 4). Рост ММ с конверсией, а также возрастание $[N^*]$ во времени дают основание полагать, что реакция обрыва не играет сколько-нибудь существенной роли в процессе полимеризации. Таким образом, этот процесс может рассматриваться как безобрывный, включающий в себя две индивидуальные реакции: инициирование и рост цепи.

Предлагаемая кинетическая схема должна быть детализирована для того, чтобы в ней нашло объяснение отрицательное влияние дополнительного вводимого электронодонора (ЭД) на инициирование и рост цепи [6]. Влияние ЭД, по-видимому, объясняется протеканием обеих этих реакций через промежуточное комплексообразование алюминийорганических соединений (инициатора и активных центров) с мономером.

Реакция инициирования запишется следующим образом:



Здесь K' — константа равновесия комплексообразования, fk_1 — константа скорости инициирования (k_1 — константа скорости расходования инициатора и f — эффективность).

Принимая, что равновесие комплексообразования устанавливается быстрее, чем последующая перегруппировка комплекса, можно скорость реакции инициирования выразить через уравнение

$$\frac{d[N^*]}{dt} = \frac{fK'k_1[I]_0[M]}{K'[M]+1} \quad (4)$$

Независимость скорости реакции инициирования от концентрации мономера объясняется тем, что равновесие сильно смещено в сторону образования комплекса и, следовательно, $K'[M] \gg 1$, а поэтому уравнение (4) преобразуется в

$$\frac{d[N^*]}{dt} = fk_1[I]_0 \quad (5)$$

Реакция роста может быть выражена аналогичной последовательностью реакций



В отличие от реакции инициирования здесь необходимо допустить относительно низкое значение константы комплексообразования, т. е. $K''[M] \ll 1$. Тогда уравнение

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{K''k_2'[N^*][M]}{K''[M]+1} \quad (7)$$

перейдет в

$$-\frac{d[M]}{dt} = K''k_2'[N^*][M] \quad (8)$$

Для простоты написания обозначим

$$K''k_2' = k_2 \quad (9)$$

В соответствии с предлагаемой схемой

$$[N^*] = f[I]_0 - [I] \quad (10)$$

Полагая, что превращение комплекса $I \cdot M$ протекает по реакции первого порядка с константой скорости k_1 , мы можем представить $[I]$ в виде

$$[I] = [I]_0 e^{-k_1 t}, \quad (11)$$

и после подстановки в уравнение (10) получим

$$[N^*] = f[I]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (12)$$

Комбинируя уравнения (8), (9) и (12), получаем для скорости полимеризации уравнение

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = fk_2[I]_0[M](1 - e^{-k_1 t}) \quad (13)$$

которое после интегрирования приводит к уравнению для конверсии

$$x = 1 - e^{-\frac{fk_2[I]_0}{k_1} \{k_1 t - (1 - e^{-k_1 t})\}} \quad (14)$$

Для определения параметров уравнения (14) преобразуем его, используя уравнение (13), следующим образом:

$$-\frac{\ln(1-x)}{(v/[M])} = \frac{fk_2[I]_0 t}{(v/[M])} - \frac{1}{k_1}; \quad \left[-\frac{\ln(1-x)}{(v/[M])} = \psi \right] \quad (15)$$

Определенные по экспериментальным данным значения ψ , отложенные относительно $([I]_0 t) / (v/[M])$, усредняются прямой с наклоном, равным fk_2 , отсекающей на оси ординат отрезок, численно равный $(-1/k_1)$ (рис. 5). Таким образом были определены значения k_1 и fk_2 , оказавшиеся равными $k_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ сек $^{-1}$ и $fk_2 = 3,4 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек. Значение k_2 было

определенено из данных о ММ полимера. Исходя из предположения о наличии реакции передачи цепи на мономер (с константой скорости k_4) известное уравнение

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{N^*}{[M_0]x} + \frac{k_4}{k_2} \quad (16)$$

при использовании уравнения (2) преобразуется в выражение

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{v/[M]}{k_2[M_0]x} + \frac{k_4}{k_2} \quad (17)$$

Откладывая $1/\bar{P}_n$ относительно $(v/[M])/[M_0]x$, находим по наклону значение $1/k_2$, откуда $k_2 = 5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ и $f = 0,7\%$ (рис. 6). На оси ор-

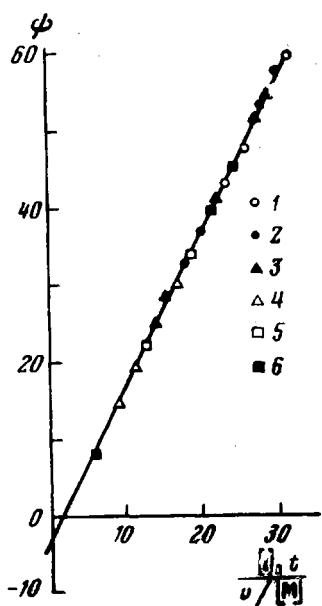


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость ϕ от отношения $[I]_0 t / (v/[M])$

Концентрация, моль/л: $[M]_0 = 1$ (1-4), 5 - 0,5, 6 - 0,25 моль/л; $[I]_0 \cdot 10^2 = 1,5$ (1); 1,25 (2, 5, 6); 0,8 (3); 0,63 (4)

Рис. 6. Зависимость обратного коэффициента полимеризации от $[(v/[M])/[M]_0 x] \cdot 10^2$.

Условия см. рис. 5

Рис. 7. Зависимость конверсии от концентрации инициатора $[\text{ММА}] = 1 \text{ моль/л}$; $[\text{ДП}] \cdot 10^2, \text{ моль/л}: 0,63 (1); 0,8 (2); 1,25 (3)$; точки экспериментальные, кривые рассчитаны по уравнению (14)

динат при этом отсекается величина k_4/k_2 , численно равная $1,18 \cdot 10^{-4}$. Остановимся несколько более подробно на величине f . Хорошо известно, что при анионной полимеризации полярных мономеров фактор эффективности обычно невелик, как результат протекания побочных реакций. Как уже было отмечено, в данном случае образование истинного катализатора из компонентов катализитической системы протекает во времени в результате необратимой реакции, имеющей место в отсутствие мономера. Кинетиче-

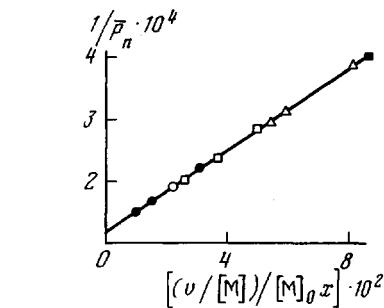


Рис. 6

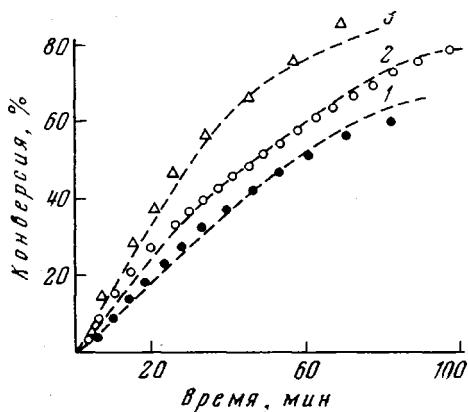


Рис. 7

ские зависимости образования истинного катализатора в настоящее время неизвестны и поэтому можно предположить, что небольшая величина f является просто следствием образования небольшого количества катализатора, в то время как мы относим ее к исходной концентрации ДП*. Роль реакций ограничения роста цепи в случае изучаемых систем, видимо, невелика, что следует из сравнительно небольшой величины ММР (см. выше).

Таблица 1

Кинетические характеристики полимеризации ММА под влиянием анионных катализаторов
(Растворитель — толуол, -50°)

Катализатор	$k_1 \cdot 10^3$, сек $^{-1}$	k_2 , л/моль·сек	$f \cdot 10^2$	Ссылка
AlEt ₃ — ДП	5	5	0,7	—
BuLi	0,10	12	—	[7]
<i>n</i> -Bu ₂ Mg *	—	0,1	1	[8]
α -Метилстирил Na **	—	130	—	[9]
Кумилцептий **	—	230	—	[9]

* 1 моль/л ТГФ. ** В ТГФ, для кумилцептия -60° .

На рис. 1 и 7 приведены данные, которые показывают соответствие использованной кинетической схемы с экспериментальными результатами: точки экспериментальные, кривые расчетные. Найденные величины k_1 , k_2 и f приведены в табл. 1, куда для сопоставления включены соответствующие данные, полученные при полимеризации ММА под влиянием анионных инициаторов. Приведенные результаты отчетливо свидетельствуют о том, что активность алюминийорганических катализаторов в анионном процессе вполне соизмерима с активностью катализаторов на основе щелочных и щелочноземельных металлов.

Полученные кинетические характеристики целесообразно дополнить некоторыми сведениями, касающимися механизма процесса. Хорошо известно, что взаимодействие соединений R_2AlX -типа (X — амидная, тиильная и т. п. группы) с соединениями, содержащими кратную связь, происходит по наиболее полярной Al-X-связи [10, 11]. Лишь в случае значительных стericических препятствий внедрение может происходить по менее полярной, но более стericически доступной связи [12, 13]. Применительно к полимеризации внедрение по полярной связи означает возможность появления в каждой полимерной цепи осколков от инициатора. Действительно, при использовании в качестве инициатора диэталюминийдифениламида было установлено, что каждая полимерная цепь содержит $\sim NPh_2$ -группу [2]. Для изучаемой системы AlEt₃ — ДП можно было предположить и иной путь внедрения, а именно в связь Al-C, менее полярную, но и менее стericически затрудненную; в этом случае полимерная молекула не содержала бы специфических групп, ранее связанных с алюминием. Исследование, проведенное с помощью УФ-спектроскопии, позволило установить, что полимер содержит группы ароматиче-

Таблица 2

Влияние глубины конверсии на удельное поглощение «концевых» групп в точке максимума
([MMA]=0,5 моль/л,
[ДП]= $1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л,
 $t_{выд}=30$ мин., температура полимеризации -50°)

Конверсия, %	$D/c \cdot 10^{-3}$
54	3,992
75	3,972
100	4,007

* Скорость протекания необратимой реакции, отвечающей образованию истинного катализатора, была установлена в модельных условиях (3) при концентрации, примерно на порядок превышающей концентрацию, используемую для полимеризации.

ской структуры, поглощающие в области $42\ 000$ – $28\ 000\ cm^{-1}$ (рис. 8). Установленный факт дает основание утверждать, что в случае изучаемого катализатора внедрение мономера также происходит по связи Al–N. Анализом образцов ПММА, полученных на разных степенях конверсии, установлено, что удельное поглощение D/c полимеров практически не зависит от конверсии*. Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Результаты анализа показывают, что акт инициирования реализуется с возникновением «концевых» групп и рост цепи не отягощен в сколь-либо заметной мере реакциями, приводящими к образованию активных центров иной природы, например, в результате реакции передачи цепи на мономер. В противном случае следовало ожидать уменьшения отношения D/c с конверсией.

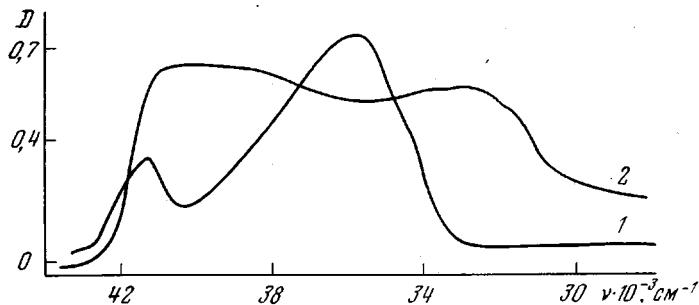


Рис. 8. УФ-спектры: 1 – ДП, 2 – ПММА, полученный на системе; $[ДП]=2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[цепей ПММА]=2,93 \cdot 10^{-4}$ моль/л, растворитель – хлороформ

Полимеризацию проводили в двухкамерных дилатометрах, емкостью 8,5; 10; 15 и 20 мл с градуированной шейкой (пена деления 0,01 мл) с использованием цельнопаянной аппаратуры. В одну камеру дилатометра конденсировали мономер и толуол, другая служила для приготовления катализатора. Его готовили смещением компонентов катализитической системы при одной и той же концентрации ($3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л $AlEt_3$; $[Al]/[ДП]=2:1$), выдерживая заданное время ($\tau_{выд}=30$ мин.) при 20° . Далее дилатометр терmostатировали при температуре полимеризации, разбивали перегородку, перемешивали содержимое двух камер и проводили полимеризацию. Температуру опыта поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Полимеризацию прерывали, выливая реакционную смесь в петролейный эфир, подкисленный HCl . Полимеры сушили в вакууме до постоянной массы при 40° , конверсию рассчитывали по сухому остатку. Характеристическую вязкость определяли в хлороформе при 25° , молекулярную массу рассчитывали по формуле: $[\eta]=3,4 \cdot 10^{-5} M^{0,83}$ [1].

При расчете кинетических параметров процесса вместо \bar{M}_n использовали \bar{M}_v . Основанием для такой замены служили данные, полученные с использованием ГПХ, которые свидетельствуют о сравнительно узком ММР полимеров.

Ниже приведены примеры ММ полимеров, полученных осмометрическим путем и измерением вязкости. Измерения проводили на высокоскоростном мембранным осмометре фирмы «Hewlett Packard».

\bar{M}_v	\bar{M}_n	\bar{M}_v/\bar{M}_n
272	188	1,44
280	217	1,28
368	284	1,29
520	453	1,14

Все кинетические расчеты сделаны с применением метода наименьших квадратов.

При анализе полимеров (УФ-спектроскопия) было установлено, что обычные методы очистки (экстракция или многократное переосаждение) не освобождают полимер полностью от следов катализатора. Это привело к необходимости разработать специальную методику очистки полимера. Она состоит в том, что полимер растворя-

* Ввиду того, что коэффициент экстинкции «концевых» групп полимерной цепи неизвестен, полимеры характеризовались удельным поглощением в точке максимума D/c , где D – оптическая плотность при $33\ 000\ cm^{-1}$, c – мольная концентрация цепей ПММА в растворе.

ют при кипячении в этиловом спирте и прогревают в течение 20–24 час., горячий раствор полимера выливают в петролейный эфир. Метод был проверен на искусственных смесях. Последние готовили смешением толуольного раствора полимера (ПММА получали радикальной полимеризацией с ДАК) с катализатором. Реагенты тщательно освобождали от влаги и воздуха, а операцию смешения проводили в условиях, аналогичных используемым для полимеризации.

Анализ полимера из искусственной смеси, обработанной по вышеприведенной методике, показал, что двух-, трехкратной обработки достаточно для полного освобождения от следов катализатора. Очищенные используемым методом образцы не изменяли своей молекулярной массы (контроль по вязкости).

Образцы растворяли в хлороформе и анализировали на приборе «Specord UV-VIS». В работе использовали кварцевые кюветы с толщиной 0,202 см, в кювете сравнения – раствор ПММА, полученного с ДАК в качестве инициатора.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Murahashi, H. Yuki, K. Hatada, Chem. High Polymer Japan, 24, 198, 309, 1967.
2. Е. Б. Миловская, М. Н. Макарычев-Михайлов, Э. П. Скворцов, Высокомолек. соед., A17, 1217, 1975.
3. Е. Л. Конн, Э. П. Скворцов, В. М. Денисов, А. И. Кольцов, Е. Б. Миловская, Изв. АН СССР, серия химия, 1977, 2055.
4. Е. Б. Миловская, Е. Л. Конн, Э. П. Скворцов, Авт. свид. 420634, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 11.
5. Е. Б. Миловская, Е. Л. Конн, Э. П. Скворцов, Высокомолек. соед., B16, 246, 1974.
6. Э. П. Скворцов, Е. Л. Конн, Е. Б. Миловская, Высокомолек. соед., A19, 1736, 1977.
7. З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, Высокомолек. соед., A10, 2145, 1968.
8. B. Bateup, P. Allen, Europ. Polymer J., 13, 761, 1977.
9. G. Löhr, G. Schulz, Europ. Polymer J., 10, 122, 1974.
10. H. Hoberg, J. Mur, Liebigs Ann. Chem., 733, 141, 1970.
11. T. Hirabayashi, K. Itoh, S. Sakai, J. Organomet. Chem., 28, 193, 1971.
12. H. Hoberg, J. Mur, Liebigs Ann. Chem., 748, 163, 1971.
13. K. Urata, T. Yogo, K. Itoh, Y. Yshii, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2209, 1974.

THE KINETICS OF METHYL METHACRYLATE POLYMERIZATION UNDER THE ACTION OF THE SYSTEM AlEt₃–2,2'-DIPYRIDYL

Skvortsevich E. P., Kopp E. L., Mazurek V. V., Milovskaya E. B.

Summary

The kinetic study of the anionic polymerization of methyl methacrylate under the action of the system: AlEt₃–2,2'-dipyridyl in toluene at -50° has shown that the process follows the first order of magnitude by initiator and monomer. A kinetic scheme is presented that includes two stages: slow initiation, the rate of which is independent of monomer concentration, and chain propagation. The equations are derived for polymerization rate and conversion curve. The values of the constants of initiation reaction rate ($5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), chain propagation ($5 \text{ l-mole} \cdot \text{s}$) and the ratio between the constants of reaction rates of chain transfer to monomer and propagation reaction ($1.18 \cdot 10^{-4}$) are determined. It is proved that in the catalytic system investigated initiation reaction occurs by alkylamide bond.
