

УДК 541.64:547(538.141+256.2)

**КИНЕТИКА ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ПРИСУТСТВИИ
ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДА**

*Игнатова Е.В., Лачинов М.Б., Зубов В.П.,
Гарина Е.С., Кабанов В.А.*

Проведено кинетическое исследование чередующейся сополимеризации стирола с метилметакрилатом в присутствии диэтилалюминийхлорида, инициируемой УФ-облучением в массе и в растворах тетрахлорэтоксена. Мольные соотношения метилметакрилат : стирол = 1,2; [диэтилалюминийхлорид] : [метилметакрилат] = 0,5. Показано, что скорость сополимеризации пропорциональна интенсивности инициирующего УФ-облучения в степени 0,5. Молекулярная масса сополимеров остается постоянной до 20–25% конверсии. Порядок реакции по суммарной концентрации мономеров равен 1,5. Методом вращающегося сектора измерено среднее время жизни активных центров $t = 0,65 \pm 0,32$ с. Показано, что молекулярные массы образующихся сополимеров практически не зависят от скорости реакции в интервале обычных скоростей инициирования по причине сильной передачи цепи на мономер. Рассчитана константа передачи цепи на мономер $C_m = (2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ моль/л·с. Установлено, что сополимеризация системы стирол – метилметакрилат – диэтилалюминийхлорид представляет собой цепной радикальный процесс, для которого характерны малое время жизни активных центров, бимолекулярный обрыв цепи, высокая скорость роста и высокая скорость самопередачи.

Несмотря на большое число работ, посвященных чередующейся сополимеризации, механизм этой реакции до сих пор остается предметом дискуссий, что в основном обусловлено малым количеством кинетических данных. Ряд авторов [1–3] подвергает сомнению радикально-цепной характер этого процесса. За исключением работы Спирина [4], в литературе практически отсутствуют значения элементарных кинетических констант чередующейся сополимеризации.

В данной работе предпринято исследование кинетики чередующейся сополимеризации стирола (Ст) с метилметакрилатом (ММА) в присутствии диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) с целью оценки некоторых кинетических параметров процесса. Исследовали систему Ст – MMA – ДЭАХ, мольные соотношения [ММА] : [Ст] = 1,2; [ДЭАХ] : [ММА] = 0,5, в массе и в растворах тетрахлорэтоксена (ТХЭ).

Мономеры и растворитель очищали по общепринятым методикам. Технический ДЭАХ очищали вакуумной перегонкой в токе аргона, дозировали в тонкостенные шарики, заполненные аргоном.

Приготовление образцов осуществляли последовательной переконденсацией ТХЭ, MMA и Ст к ДЭАХ в вакууме; все операции проводили в темноте, так как рассеянный свет инициирует сополимеризацию. Полученные смеси облучали при 10 и 15° УФ-светом с $\lambda = 365$ нм. Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим методом на начальных стадиях превращения. Среднее время жизни радикалов измеряли методом вращающегося сектора. Среднюю степень полимеризации определяли вискозиметрически в растворе толуола при 30°, используя уравнение $[\eta] = 5,76 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{P}_n^{0,746}$ [5]. ММР рядка сополимеров определены по данным гель-хроматографического анализа (гель-хроматограф марки ХЖ-1303, длина колонки 1,80 см, растворитель ДМФ, предел разрешения ММ от $3 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^6$).

В предварительных опытах было установлено, что в системе Ст — MMA — ДЭАХ при 10° протекает спонтанная реакция. Тщательная очистка мономеров от перекисей не приводит к уменьшению скорости спонтанной реакции, однако при разбавлении системы инертным растворителем скорость ее значительно падает. При УФ-инициировании скорость сополимеризации возрастает, однако при используемой интенсивности облучения вклад спонтанной реакции в массе остается относительно высоким (~15%). Поэтому исследование кинетических закономерностей реакции проводили при суммарной концентрации мономеров 2,3 и 1,3 моль/л, когда

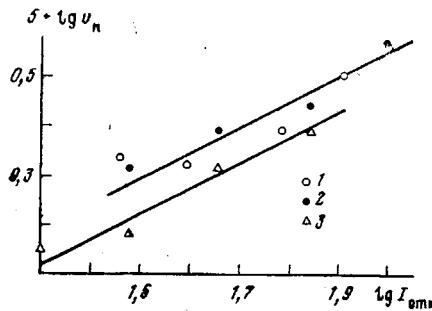


Рис. 1

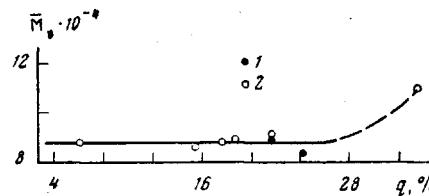


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации от интенсивности инициирующего света при сополимеризации Ст с MMA в присутствии ДЭАХ в растворе ТХЭ:

1 — [Ст] + [ММА] = 2,30 моль/л; 15°; 2 — [Ст] + [ММА] = 2,30 моль/л; 10°; 3 — [Ст] + [ММА] = 1,32 моль/л; 10°

Рис. 2. Зависимость молекулярных масс сополимеров Ст с MMA, полученных в присутствии ДЭАХ от конверсии при 15°:

1 — [Ст] + [ММА] = 6,90 моль/л (полимеризация в массе); 2 — [Ст] + [ММА] = 2,30 моль/л (полимеризация в растворе ТХЭ)

вклад спонтанной реакции составляет 3—5%. В соответствии с данными ЯМР-анализа сополимеры, полученные как при спонтанной, так и при УФ-инициируемой реакции, обладают чередующимся строением.

На рис. 1 представлены зависимости скорости сополимеризации от интенсивности инициирующего облучения для системы Ст — MMA — ДЭАХ при двух различных суммарных концентрациях мономеров. Обнаружено, что скорость реакции пропорциональна интенсивности инициирующего УФ-облучения в степени 0,5, что подтверждает бимолекулярный механизм обрыва активных центров. Аналогичный результат был получен при исследовании чередующейся сополимеризации Ст с MMA в присутствии SnCl_4 [6].

При изучении сополимеризации в системе Ст — MMA — $\text{Et}_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$ Гей-лорд отмечал увеличение характеристической вязкости образующихся сополимеров с ростом конверсии [3]. Позднее в работе [7] при исследовании кинетики спонтанной реакции в системе Ст — MMA — ДЭАХ было показано, что молекулярная масса образующихся сополимеров практически не зависит от конверсии. Результаты, представленные на рис. 2, подтверждают постоянство молекулярных масс сополимеров, полученных до 20—25% превращения; лишь после ~30% конверсии наблюдается некоторое увеличение \bar{M}_n образующегося сополимера. Эти факты согласуются с обычными закономерностями радикальной сополимеризации. Полученные данные позволяют понять существующее на первый взгляд противоречие между данными работ [3] и [7]: измерение молекулярных масс в работе [3] проведено для сополимеров, выделенных не при начальных степенях превращения, а при 20—60% конверсии.

Из зависимости скорости сополимеризации от концентрации мономеров определен порядок реакции по суммарной концентрации мономеров, который в пределах ошибки эксперимента равен ~1,5 (рис. 3), что также

соответствует обычным закономерностям радикальной полимеризации (с учетом возможного участия мономеров в элементарной стадии фотоинициирования). Приведенные результаты свидетельствуют о радикальном механизме процесса и в этом смысле согласуются с данными, полученными нами ранее при изучении механизма роста цепи в этой же системе в области низких температур (-140° — -50°).

Для оценки времени жизни активных центров τ был использован метод вращающегося сектора. Использование этого метода и все последующие

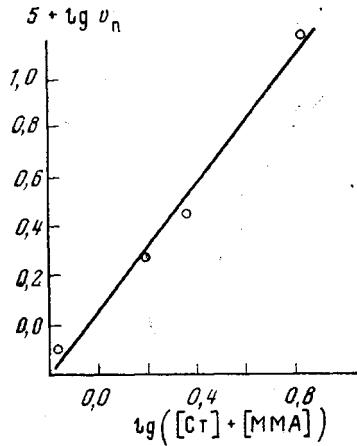


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации от суммарной концентрации мономеров для системы Ст – ММА – ДЭАХ в массе и в растворах ТХЭ при 10°

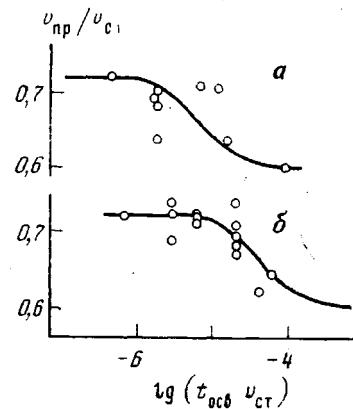


Рис. 4

Рис. 4. Результаты секторных измерений для системы Ст – ММА – ДЭАХ в растворах ТХЭ при 15° :

$[Ct] + [MMA] = 2,30 \text{ моль/л}$ (а); $[Ct] + [MMA] = 1,32 \text{ моль/л}$ (б)

расчеты основаны на допущении, что скорость роста v_p , обрыва v_0 и передачи цепи через мономер v_m можно выразить уравнениями

$$v_p = k_p^{\alpha\Phi} \cdot \Sigma[M] \cdot \Sigma[R^*] \quad (1)$$

$$v_0 = k_0^{\alpha\Phi} (\Sigma[R^*])^2 \quad (2)$$

$$v_m = k_m^{\alpha\Phi} \cdot \Sigma[M] \cdot \Sigma[R^*], \quad (3)$$

где $\Sigma[M]$ и $\Sigma[R^*]$ — суммарные концентрации обоих типов мономеров и растущих цепей. Строго говоря, из приведенных уравнений только уравнение (2) имеет экспериментальное обоснование в виде установленного нами половинного порядка общей скорости полимеризации по скорости фотоинициирования. Уравнения (1) и (3) в любом случае можно записать, только если полагать соответствующие константы скорости некими эффективными параметрами. Однако разумно принять, что эти параметры и тем более их отношения характеризуют по порядку величин истинные элементарные процессы, протекающие в исследуемой нами системе.

Измерение времен жизни τ методом вращающегося сектора проведено при сополимеризации в системе Ст – ММА – ДЭАХ для двух суммарных концентраций мономеров, равных 2,30 и 1,32 моль/л. Полученные значения соотношений скорости реакции при прерывистом освещении к скорости при постоянном освещении v_{np}/v_{ct} от продолжительности периода освещения t_{ocb} с определенным разбросом группируются вокруг теоретической зависимости v_{np}/v_{ct} от t_{ocb}/τ (рис. 4). Это позволило оценить величины τ , которые оказались $\sim 1 \text{ с}$, т. е. лежат в ряду обычных значений для цепной радикальной полимеризации, и вычислить отношение эффективных констант скорости роста и обрыва цепи $k_p^{\alpha\Phi}/k_0^{\alpha\Phi}$ (таблица).

К сожалению, подобрать сильный ингибитор и найти обычным способом скорость инициирования для изучаемой системы не удалось. В качестве альтернативы с целью найти $k_0^{\text{eff}}/(k_p^{\text{eff}})^2$ была получена зависимость молекулярных масс образующихся сополимеров от скорости реакции изменением интенсивности инициирующего УФ-облучения. Однако соответствующий график в координатах $1/\bar{P}_n - v_n/([Ct] + [\text{MMA}])^2$ для спонтанной и УФ-инициированной реакции, приведенный на рис. 5, показывает, что

Значения средних времен жизни активных центров и соотношения эффективных констант скорости роста и обрыва цепи

[Ct] + [MMA], моль/л	$v_n \cdot 10^5$, моль/л·с	τ , с	$k_p^{\text{eff}}/k_0^{\text{eff}} \cdot 10^6$
2,30	$1,23 \pm 0,13$	$0,31 \pm 0,30$	$1,6 \pm 1,5$
1,32	$1,03 \pm 0,14$	$0,65 \pm 0,32$	$4,8 \pm 3,0$

в исследованном интервале скоростей инициирования молекулярные массы сополимеров в пределах ошибки измерений не зависят от скорости реакции из-за наличия в системе сильной самопередачи. Поэтому из данных рис. 5 не представляется возможным определить величину второго отношения $k_0^{\text{eff}}/(k_p^{\text{eff}})^2$, а следовательно, рассчитать в отдельности параметры роста и обрыва цепи.

Значение константы самопередачи C_m^{eff} определяется величиной отрезка, отсекаемого на оси ординат графика $1/\bar{P}_n$ от $v_n/([Ct] + [\text{MMA}])^2$, составляет $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с и не зависит от общей концентрации мономеров.

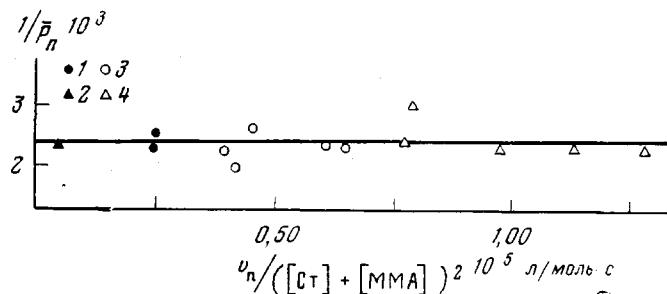


Рис. 5. Зависимость степени полимеризации образующихся сополимеров от скорости сополимеризации в массе и в растворах ТХЭ для системы Ст – ММА – ДЭАХ:

1 — $[\text{Ct}] + [\text{MMA}] = 6,90$ моль/л; 10° (полимеризация в массе); 2 — $[\text{Ct}] + [\text{MMA}] = 2,31$ моль/л; 15° (спонтанная реакция); 3 — $[\text{Ct}] + [\text{MMA}] = 2,30$ моль/л; 15°; 4 — $[\text{Ct}] + [\text{MMA}] = 1,32$ моль/л; 10°

Полученное значение C_m^{eff} соответствует измерениям Фунта для спонтанной сополимеризации в системе Ст – ММА – ДЭАХ в толуоле [7]. В работах [1–3] был подвергнут сомнению радикальный механизм чередующейся сополимеризации на основании того, что введение передатчика CCl_4 не оказывало влияния на молекулярные массы образующихся сополимеров. Из полученных нами данных следует, что поскольку в изучаемой системе существует сильная передача цепи на мономер, влияние CCl_4 на молекулярную массу сополимера может быть замаксировано, если передатчик берется в недостаточно больших концентрациях, как это делалось в работах [1–3].

Для ряда образцов изученной серии получены гель-хроматограммы, на основании которых были рассчитаны ММР. Все исследованные образцы обладают унимодальным распределением, а параметр, характеризующий ширину ММР $M_w/M_n = 2,06$.

Таким образом, проведенное кинетическое исследование показало, что сополимеризация Ст – ММА в присутствии ДЭАХ представляет собой

цепной радикальный процесс, для которого характерны бимолекулярный обрыв растущих цепей, высокая скорость самопередачи и весьма малое по сравнению с временем полупревращения мономера время жизни активных центров.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии полимеров
им. В. А. Каrina

Поступила в редакцию
21 XI 1979

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Литература

1. *M. Hirooka, H. Yabuuchi, S. Kawasumi, K. Nakaguchi, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 1281, 1973.*
2. *I. Furukawa, Y. Iseda, K. Haga, N. Kataoka, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1147, 1970.*
3. *N. G. Gaylord, H. Antropiusova, J. Polymer Sci., B7, 145, 1969.*
4. *Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцымирская, Высокомолек. соед., A18, 755, 1976.*
5. *H. Inagaki, Y. Murakami, Bull. Inst. Chem. Res., 45, 132, 1967.*
6. *H. Hirai, M. Komiya, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 2419, 1975.*
7. *B. Funt, G. Powelchak, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 2639, 1976.*

THE KINETICS OF THE ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH METHYLMETHACRYLATE IN THE PRESENCE OF DIETHYL ALUMINIUM CHLORIDE

*Ignatova Ye. V., Lachinov M. B., Zubov V. P.,
Garina Ye. S., Kabanov V. A.*

Summary

The kinetics of the alternating copolymerization of styrene with MMA initiated by UV-irradiation in bulk and in tetrachloroethylene solutions in the presence of diethyl-aluminium chloride (DEAC) has been studied for the molar ratios [MMA] : [styrene] = =1.2 and [DEAC] : [MMA] = 0.5. It has been shown that the rate of the copolymerization is proportional to the intensity of the initiating UV-irradiation in the 0.5 power. The molecular mass of copolymers is constant up to 20-25% conversion. The order of the reaction towards the total monomers concentration is equal to 1.5. The average life time of active centers was measured by the rotating sector method and was found to be 0.65 ± 0.32 s. For the usual range of the initiation rate the independence of the molecular mass of the copolymer on the reaction rate was shown. This fact can be explained by the intensive inherent chain transfer. The rate constant of the inherent chain transfer was calculated ($C_m = (2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ mol/l·s). It has been established that the copolymerization of styrene with MMA in the presence of DEAC is a chain radical process with the short life time of active centers, bimolecular chain termination and high rates of the chain propagation and inherent chain transfer.