

УДК 541(64+127):547(39+538.141)

**КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РОСТА ЦЕПИ
ПРИ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
И МЕТИЛ- α -ХЛОРАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДА**

*Игнатова Е. В., Лачинов М. Б., Королев Б. А.,
Зубов В. И., Кабанов В. А.*

Проведено кинетическое исследование механизма роста цепи спонтанной чередующейся сополимеризации стирола с метил- α -хлоракрилатом в присутствии комплексообразователя — диэтилалюминийхлорида в растворах дихлорэтана. На основании анализа концентрационных зависимостей скорости сополимеризации от состава мономерных смесей при различных суммарных концентрациях сомономеров установлено, что реакция роста осуществляется как путем присоединения отдельных сомономеров, так и их донорно-акцепторных комплексов. Рассчитан ряд кинетических и статистических параметров реакций роста цепи в изученной системе, проведено их сопоставление с результатами кинетического исследования механизма роста цепи при чередующейся сополимеризации стирола с метилметакрилатом в присутствии диэтилалюминийхлорида.

Одна из центральных проблем чередующейся сополимеризации — выяснение механизма роста цепи этой реакции. Известно [1], что рост цепи для некоторых чередующихся систем может проходить за счет последовательных актов присоединения отдельных мономерных звеньев к активным центрам («мономерный» механизм роста); в других системах чередование звеньев в цепи сополимера обусловлено гомополимеризацией комплексов сомономеров («комплексный» механизм роста) [2]; наконец, возможно одновременное существование мономерного и комплексного механизмов роста [2, 3]. В работе [4] было показано, что сополимеризация метил- α -хлоракрилата (МХА) со стиролом в присутствии кислот Льюиса приводит к образованию чередующегося сополимера. Цель настоящей работы — изучение механизма роста цепи при чередующейся сополимеризации этой пары в присутствии диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) с помощью ранее разработанного кинетического аппарата [5], основанного на анализе зависимостей скоростей сополимеризации от состава мономерной смеси в растворах различных суммарных концентраций сомономеров.

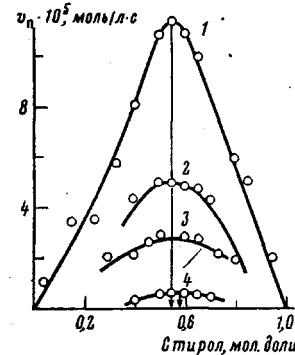
Стирол и растворитель — дихлорэтан (ДХЭ) очищали по общепринятым методикам. МХА синтезировали по известной методике [6]. Технический ДЭАХ очищали вакуумной перегонкой в токе аргона. Образцы приготавливали последовательной переконденсацией ДХЭ, МХА и стирола к ДЭАХ в вакууме в отсутствие рассеянного света. Во всех случаях соотношение мольных концентраций ДЭАХ и МХА $m = [ДЭАХ] : [МХА] = 0,5$. Кинетику спонтанной сополимеризации изучали дилатометрическим методом. Расчеты кинетических параметров сополимеризации проводили с помощью ЭВМ.

В системе стирол — МХА — ДЭАХ в изученных условиях (растворитель — ДХЭ, 10°) с достаточно высокой скоростью протекает спонтанная сополимеризация, что позволило проводить кинетические измерения без дополнительного инициирования реакции в растворах ДХЭ. В результате сополимеризации получен чередующийся сополимер стирол — МХА, что подтверждено сопоставлением ЯМР-спектра выделенных образцов.

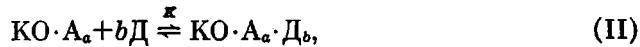
с ЯМР-спектром соответствующего сополимера, интерпретированного в работе [4].

На рис. 1 представлены зависимости скорости спонтанной сополимеризации в системе стирол – МХА – ДЭАХ от состава исходной мономерной смеси для ряда фиксированных суммарных концентраций сомономеров, которые имеют вид куполообразных кривых. Из рис. 1 видно, что в изученном интервале разбавлений системы стирол – МХА – ДЭАХ инертным растворителем незначительно смещается положение максимума на кривой зависимости скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси, поэтому расчеты кинетических параметров механизма роста цепи были проведены по методу «сечений» [7–9].

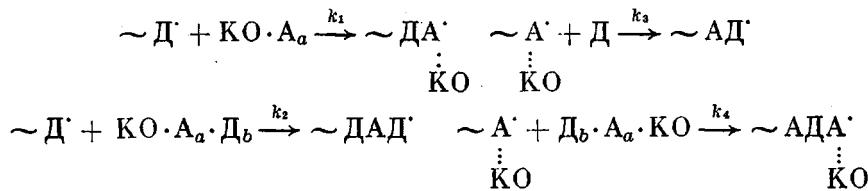
Рис. 1. Зависимость скорости спонтанной сополимеризации стирола с МХА в присутствии ДЭАХ от состава исходной мономерной смеси: $m=0,5$; растворитель – дихлорэтан; 10° ; $[MXA]+[стирол]=2,5$ (1), 1,9 (2), 1,5 (3), 0,7 моль/л (4)



При описании кинетики процесса необходимо учитывать состав, образующихся бинарного и тройного комплексов. В литературе данные по составу соответствующих комплексов для системы стирол – МХА – ДЭАХ отсутствуют. В общем виде рассмотрим для системы стирол – МХА – ДЭАХ следующие равновесия:



где A – акцептор (МХА); KO – комплексообразователь (ДЭАХ); $KO \cdot A_a$ – комплекс ДЭАХ – МХА; D – донор (стирол); $KO \cdot A_a \cdot D_b$ – тройной донорно-акцепторный комплекс ДЭАХ – МХА – стирол; a и b – стехиометрические коэффициенты. В случае спонтанной сополимеризации рост цепей осуществляется по схеме



С учетом того что в стадии инициирования участвует тройной донорно-акцепторный комплекс, т. е. скорость инициирования $v_{ii}=k_{ii} \cdot K[KO \cdot A_a][D]^b$, справедливы следующие кинетические уравнения:

$$v_{ii}/[D]^c = p + q[D], \quad (1)$$

$$p = 2(amX)^{1,5} \left(K \frac{k_{ii}}{k_0} \right)^{0,5} \frac{k_3 k_1}{k_3 + amX k_1} \quad (2)$$

$$q = (KamX)^{1,5} \left(\frac{k_{ii}}{k_0} \right)^{0,5} \frac{amX k_1 k_4 + k_3 k_2}{k_3 + amX k_1}, \quad (3)$$

где v_{ii} – скорость сополимеризации; p и q – постоянные для каждого соотношения $[A] : [D] = X$ в мономерной смеси; параметры p и q характе-

Таблица 1

Значения p и q для спонтанной
чертежающейся сополимеризации
стирола с МХА в присутствии ДЭАХ

Стирол, мол. доли	$p \cdot 10^5$, л/моль·с	$q \cdot 10^5$, л/моль ² ·с
0,50	$2,6 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,3$
0,55	$2,3 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,4$
0,60	$1,9 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$
0,65	$1,4 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$

Таблица 2

Кинетические параметры чередующейся
сополимеризации стирола с МХА и ММА
[3] в присутствии ДЭАХ

Мономерная пара	$K\beta_1$, л/моль	$K\beta_2$, л/моль	α
МХА – стирол	2,5	0,5	0,7
ММА – стирол	$0,6-0,9$	$0,01-0,07$	$0,5-0,6$

ризуют вклад мономерного и комплексного механизмов соответственно и выражаются через комбинацию элементарных констант скоростей реакции роста (по уравнениям (2) и (3); c – константа, зависящая от стехиометрии тройного комплекса и механизма инициирования; k_0 – эффективная константа обрыва). Из уравнений (2) и (3) можно получить

$$2q/p = K\beta_2 + amXK\beta_1 \quad (4)$$

Уравнение (4) позволяет с точностью до константы равновесия образования тройного донорно-акцепторного комплекса K определить параметры реакции роста $\beta_1 = k_1/k_3$ и $\beta_2 = k_2/k_1$. Преобразуя уравнение (2), можно также получить

$$2(amX)^{0,5}/p = \left(\frac{k_0}{k_{\text{ин}}K} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_1} \frac{1}{amX} \right) \quad (5)$$

Уравнение (5) устанавливает линейную зависимость $2(amX)^{0,5}/p$ от $1/amX$, из которой можно определить параметр $\alpha = k_3/k_1$.

Для обработки экспериментальных данных на основании этой кинетической схемы по уравнениям (1)–(5) необходимо выбрать значения коэффициентов a и b , определяющие состав кинетически активного комплекса. Если в простейшем случае принять, что $a=b=1$ (при этом $c=2$), следует ожидать, что с увеличением общей концентрации мономеров положение максимума на кривых зависимости скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси приблизится к соотношению [стирол] : [МХА] = 0,33. Однако, как видно из рис. 1, это предположение не выполняется, а положения максимумов всех полученных кривых с ростом концентрации мономеров стремятся к мольной доле стирола, равной 0,5. Следовательно, этот вариант состава кинетически активного комплекса исключается. Наблюдаемое положение максимумов на кривых зависимости скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси возможно в результате образования кинетически активного комплекса иного состава, т. е. при a и (или) $b \neq 1$. Наиболее вероятно образование комплексов ДЭАХ : МХА = 1 : 1 и ДЭАХ : МХА : стирол = 1 : 1 : 2 (КО₂ · А · Д₂) (т. е. $a=1$, $b=2$) или комплексов ДЭАХ : МХА = 1 : 2 и ДЭАХ : МХА : стирол = 1 : 2 : 2 (т. е. $a=b=2$).

Выбор между этими альтернативными вариантами состава кинетически активных комплексов проводили на основании проверки соответствия экспериментальных данных кинетическим уравнениям (1)–(5). Полученные экспериментальные данные не спрятываются в координатах уравнений (1)–(3) в предположении об образовании комплекса ДЭАХ : МХА : стирол = 1 : 1 : 2, но хорошо ложатся на прямые в координатах уравнений (1)–(5), если предположить, что образуются комплексы ДЭАХ : МХА : стирол = 1 : 2 : 2. На этом основании а также из положения максимума на зависимостях скорости сополимеризации (рис. 1), свидетельствующего о равных количествах А и Д в тройном комплексе, можно заключить, что состав кинетически активного комплекса КО₂ · А · Д₂.

Обработкой экспериментальных данных для спонтанной сополимеризации в соответствии с уравнениями (1)–(3) (рис. 2) рассчитаны соответствующие значения p и q для различных X (табл. 1). Полученные данные подтверждают, что рост цепи в системе стирол – МХА – ДЭАХ происходит

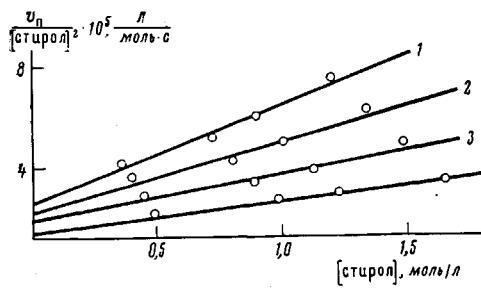


Рис. 2

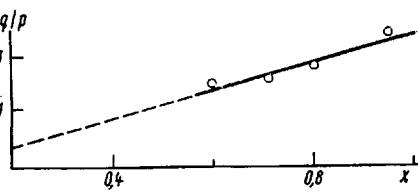


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $v_a / [\text{стирол}]^2$ от концентрации стирола для его спонтанной сополимеризации с МХА в присутствии ДЭАХ при $mX=0,50$ (1), 0,41 (2), 0,33 (3), 0,27 (4)

Рис. 3. Зависимость $2q/p$ от X для спонтанной сополимеризации стирола с МХА в присутствии ДЭАХ

Рис. 4. Зависимость $2X^{0.5}/p$ от $1/X$ для спонтанной сополимеризации стирола с МХА в присутствии ДЭАХ

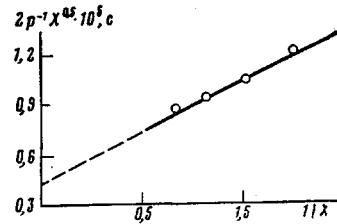


Рис. 4

по смешанному механизму, так как величины p и q отличны от нуля. Значения $K\beta_1=2,5$ л/моль и $K\beta_2=0,5$ л/моль (рис. 3) определены на основании уравнения (4). Величина $\alpha=k_s/k_i=0,7$ установлена из линейной зависимости $2(amX)^{0.5}/p$ от $1/amX$ (уравнение (5), рис. 4).

В табл. 2 приведены значения параметров $K\beta_1$, $K\beta_2$ и α для системы стирол — МХА — ДЭАХ и изученной ранее [5] системы стирол — метилметакрилат (ММА) — ДЭАХ. Как видно из табл. 2, параметры $K\beta_1$ и $K\beta_2$ для системы стирол — МХА — ДЭАХ выше, чем для системы стирол — MMA — ДЭАХ. Следовательно, в изученных реакциях чередующейся сополимеризации активность тройного донорно-акцепторного комплекса стирол — МХА — ДЭАХ выше активного тройного донорно-акцепторного комплекса стирол — MMA — ДЭАХ (так как $K\beta_1=K \cdot \frac{k_4}{k_3}$ характеризует эффективную относительную активность $\text{KO} \cdot \text{A}_a \cdot \text{D}_b$ и свободного мономера D в их реакциях присоединения к акцепторному радикалу роста $\sim \text{KO} \cdot \text{A}'$, а $K\beta_2=K \cdot \frac{k_2}{k_1}$ — относительную активность $\text{KO} \cdot \text{A}_a \cdot \text{D}_b$ и $\text{KO} \cdot \text{A}_a$ в их реакциях присоединения к донорному радикалу роста $\sim \text{D}'$).

Как видно из табл. 2, значения $\alpha=k_s/k_i$ в случае сополимеризации системы стирол — МХА — ДЭАХ и стирол — MMA — ДЭАХ близки между собой.

Полученные для системы стирол — МХА — ДЭАХ параметры $K\beta_1$, $K\beta_2$ и α в достаточной мере характеризуют процесс роста цепи и дают возможность количественной оценки вклада каждого механизма в реакцию роста при чередующейся сополимеризации.

В соответствии с работой [5] для нахождения статистических параметров реакции роста цепи в системе стирол — МХА — ДЭАХ использованы следующие уравнения:

$$P(C)=P(A) \cdot P(C/A)+P(D) \cdot P(C/D), \quad (6)$$

где $P(C/A)$ и $P(C/D)$ — соответственно условные вероятности присоединения комплекса к радикалам роста, оканчивающимся звеном $\text{KO} \cdot \text{A}$ или D' ; $P(A)$ и $P(D)$ — соответственно вероятности роста цепи макрорадикалами,

оканчивающимися звеном КО·А или Д

$$P(C/A) = \frac{K\beta_1 \cdot am[A]}{K\beta_1 \cdot am[A] + 1} \quad (7)$$

$$P(C/D) = \frac{K\beta_2 \cdot [D]}{K\beta_2 \cdot [D] + 1} \quad (8)$$

$$P(A) = 1 - P(D) = \frac{(1 + K\beta_2 \cdot [D])^{-1}}{(1 + K\beta_2 \cdot [D])^{-1} + 1 - P(C/A)} \quad (9)$$

Рассчитанные по данным формулам зависимости $P(C)$, $P(A)$, $P(C/A)$ и $P(C/D)$ для изученного интервала составов мономерных смесей при раз-

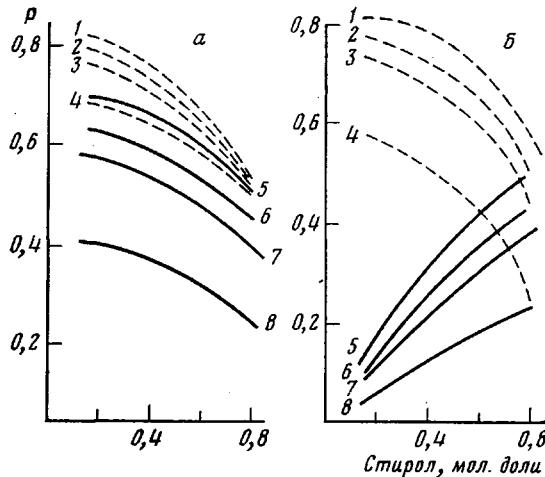


Рис. 5. Зависимости $P(A)$ (1–4) и $P(C)$ (5–8) (а) и $P(C/A)$ (1–4) и $P(C/D)$ (5–8) (б) от состава исходной мономерной смеси при чередующейся сополимеризации стирола с МХА в присутствии ДЭАХ: $[стирол] + [МХА] = 2,5$ (1, 5), 1,9 (2, 6), 1,5 (3, 7) и 0,7 моль/л (4, 8)

личных концентрациях сомономеров приведены на рис. 5, а (кривые 5–8) видно, что рост цепи осуществляется по смешанному механизму ($0,3 \leq P(C) \leq 0,70$). С увеличением общей концентрации мономеров, а следовательно, и концентрации тройного донорно-акцепторного комплекса, возрастает роль комплексного механизма причем при общей концентрации мономеров $> 1,5$ моль/л (кривая 7) комплексный механизм становится преобладающим. Из зависимостей, приведенных на рис. 5, а, кривые 1–4 также следует, что реакцию роста цепи ведут макрорадикалы обоих типов, т. е. оканчивающиеся как звеном комплексносвязанного МХА, так и стирольным звеном ($0,5 \leq P(A) \leq 0,8$; $P(D) = 1 - P(A)$). Присоединение тройного донорно-акцепторного комплекса происходит преимущественно к радикалам роста, оканчивающимися звеном комплексносвязанного МХА (рис. 5, б).

Таким образом, кинетическое исследование системы стирол – МХА – ДЭАХ и ранее изученной системы стирол – ММА – ДЭАХ [3, 5] показало, что чередующаяся сополимеризация в обоих случаях представляет собой радикальный процесс, в котором реакция роста осуществляется по смешанному механизму, т. е. с одновременным присоединением как комплексов сомономеров, так и их отдельных звеньев к растущим концам цепи. Чередующаяся сополимеризация стирола с МХА (более активным акцептором, чем ММА) сопровождается в первом случае большим вкладом комплексного механизма в реакцию роста.

ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Калабина А. В., Петрова Т. Л., Стояченко И. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1794.
- Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Петрова Т. Л., Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 407.

3. Zubov V. P., Lachinov M. B., Ignatova E. V., Georgiev G. S., Golubev V. B., Kabanov V. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, № 3, p. 619.
4. Hirabayashi T., Yokota K. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 1, p. 45.
5. Игнатова Е. В., Георгиев Г. С., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высоко-молек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1994.
6. Marvel C. S., Dec J., Cooke H. G., Cawen J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1940, v. 62, p. 3495.
7. Shirota Y., Yoshimura F., Matsumoto A., Mikawa H. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 4.
8. Стояченко И. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 1559-79.— Опубл. в РЖХим, 1979, № 17C169.
9. Georgiev G. S., Zubov V. P. Europ. Polymer J., 1978, v. 14, № 2, p. 93.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13.VII.1982

**KINETIC STUDY OF MECHANISM OF CHAIN PROPAGATION
FOR ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND METHYL
 α -CHLORACRYLATE IN THE PRESENCE OF DIETHYLALUMINUM
CHLORIDE**

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

S u m m a r y

The kinetic study of the mechanism of chain propagation for spontaneous alternating copolymerization of styrene with methyl- α -chloracrylate in the presence of complexing agent — diethylaluminium chloride in dichlorethane solutions has been accomplished. From analysis of concentrational dependences of the rate of copolymerization on composition of monomer mixtures at various total concentrations of comonomers the reaction of chain propagation was found to proceed by adition both individual comonomers and of their donor-acceptor complexes. Some kinetic and statistic parameters of reactions of chain propagation in this system were calculated and compared with analogous parameters for alternating copolymerization of styrene and methyl methacrylate with the same complexing agent.