

УДК 541(64+127):547.256.2

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ВЛИЯНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ
СИСТЕМЫ $\text{AlEt}_3 - 2,2'$ -ДИПИРИДИЛ**

Скворцовиch Э. П., | Мазурек B. B., | Миловская E. B.

Анионная полимеризация метилметакрилата под влиянием модифицированной системы $\text{AlEt}_3 - 2,2'$ -дициридила в толуоле при -50° проходит по первому порядку по мономеру и по третьему порядку по инициатору. Предложена кинетическая схема, включающая стадии медленного инициирования и роста цепи и учитывающая ассоциацию активных форм инициатора.

Как было установлено [1–3], сочетание AlR_3 с $2,2'$ -дициридилом (ДП) приводит к каталитической системе, активной в полимеризации мономеров метакрилового и акрилового ряда. Каталитическая активность системы $\text{AlEt}_3 - \text{ДП}$ обусловлена образованием соединений типа алкиламидов алюминия [4]. Реакция необратима, и скорость взаимодействия между компонентами каталитической системы зависит от стехиометрии комплекса; система $2\text{AlEt}_3 - \text{ДП}$ наиболее активна. Каталитическая активность системы возникает лишь при условии выдерживания компонентов катализатора в отсутствие мономера [3]. Зависимость активности системы при любой стехиометрии комплекса от времени выдержки τ_b носит сложный характер (рис. 1).

Наблюдаемые эффекты являются отражением процессов, происходящих во времени, которые, как можно представить, заключаются не только в формировании катализатора в результате протекания необратимой реак-

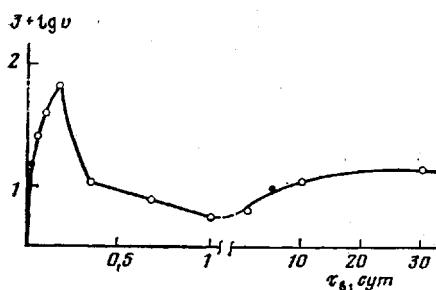


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации MMA от времени выдерживания τ_b каталитической системы. $[\text{AlEt}_3] : [\text{ДП}] = 2$; $[\text{ДП}] = 1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{MMA}] = 1$ моль/л

Рис. 2. Типичные кинетические кривые полимеризации MMA. Растворитель толуол, -50° ; $[\text{AlEt}_3] : [\text{ДП}] = 2$; $[\text{ДП}] = 1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{MMA}] = 0,25$ (1), 0,5 (2), 1,0 (3) и 1,5 моль/л (4). I – полимеризация на «активной» системе (рассчитана по уравнению (14) [5]); II – полимеризация на «состаренной» системе (рассчитана по уравнению (18)); точки – экспериментальные данные

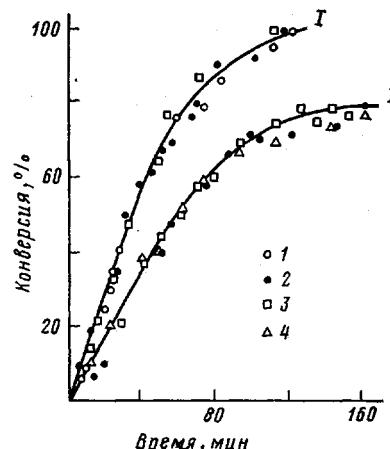


Рис. 2

ции между компонентами системы, но и в превращении одной (более активной) катализитической системы в другую (менее активную)¹. Таким образом, сочетание AlEt_3 с ДП приводит к набору катализитических систем, различающихся своей активностью. Из этого набора систем для кинетических исследований были выбраны две, образующиеся при $\tau_b=0,5$ и $\tau_b=120$ ч. Кинетическое изучение анионной полимеризации метилметакрилата (ММА) при -50° под действием катализитической системы $\text{AlEt}_3 : \text{ДП} = 2 : 1$ с $\tau_b=0,5$ ч («активная» система) сообщалось ранее [5].

В настоящей работе приведены результаты кинетического изучения низкотемпературной полимеризации MMA на «состаренной» системе при отношении $\text{AlEt}_3 : \text{ДП} = 2$, с $\tau_b = 120$ ч.

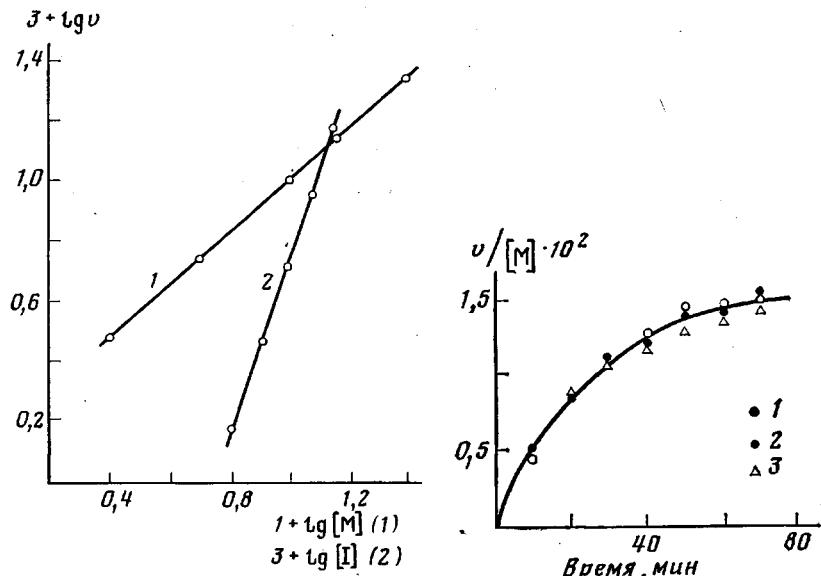


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимости логарифма скорости от логарифма концентрации мономера (1) ($[\text{ДП}] = 1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и инициатора (2) ($[\text{MMA}] = 1$ моль/л)

Рис. 4. Характер изменения приведенной скорости от времени (полимеризация на «состаренной системе» рассчитана по уравнению (18))

Полимеризацию проводили в толуоле при -50° в двухкамерных дилатометрах с использованием цельнопаянной аппаратуры. Подробно методика эксперимента описана ранее [5]. Типичные кинетические кривые полимеризации приведены на рис. 2. Как и в случае полимеризации на «активной» системе, процесс характеризуется небольшим индукционным периодом, величина которого не зависит от концентрации мономера. Из сравнения кинетических кривых видно, что изучаемая система менее активна, чем выдержанная в течение 0,5 ч. По начальным прямолинейным участкам (за вычетом индукционного периода) были определены кинетические порядки по мономеру и инициатору², равные соответственно 1 и 3 (рис. 3). Выражение для скорости полимеризации v имеет вид

$$v = k[M][I]^3, \quad (1)$$

где k — эффективная константа скорости реакции; $[M]$ и $[I]$ — концентрации мономера и инициатора соответственно.

Путем графического дифференцирования кривой конверсии была построена зависимость приведенной скорости ($v/[M]$) от времени (рис. 4). Эта зависимость отражает изменение концентрации действующих актив-

¹ Процесс «старения» носит обратимый характер.

² За концентрацию инициатора принятая концентрация ДП.

ных центров N^+ , поскольку

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

где k_2 — константа скорости реакции роста.

Из рис. 4 следует, что реакция характеризуется медленным инициированием, так как $[N^+]$ неуклонно возрастает. С этими представлениями согласуются данные о ММР полимеров (ГПХ, растворитель ТГФ), показывающие его возрастание в ходе процесса, как результат увеличения низкомолекулярной фракции полимера. Так, величина M_w/M_n увеличивается от 1,02 до 2,39 при увеличении конверсии от 25 до 100%. Независимость $[N^+]$ от концентрации мономера свидетельствует о том, что мономер не участвует в стадии, определяющей скорость инициирования. Поэтому первый порядок реакции по мономеру должен быть отнесен

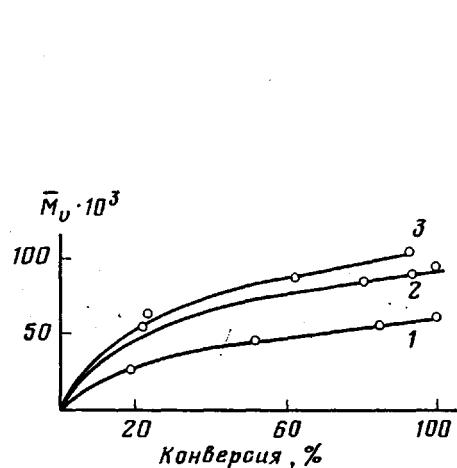


Рис. 5

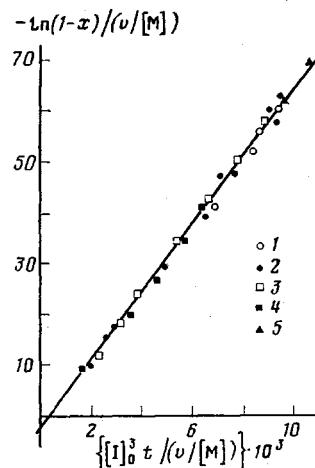


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость \bar{M}_w от концентрации мономера и степени конверсии; $[AlEt_3] : [ДП] = 2$; $[ДП] = 1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[MMA] = 0,5$ (1), 1,0 (2) и 1,5 моль/л (3)

Рис. 6. Представление кинетических данных в координатах уравнения (22). $[MMA] = 1$ (2, 4, 5), 0,5 (1); 1,5 моль/л (3); $[I] \cdot 10^2 = 1,5$ (4), 1,25 (1, 2, 3), 0,8 моль/л (5)

за счет реакции роста. Этот вывод подтверждается тем, что ММ полимера увеличивается с концентрацией мономера (рис. 5). 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, как и в случае «активной» катализитической системы, процесс полимеризации на изучаемой «состаренной» системе представляет собой безобрывный, состоящий из двух индивидуальных стадий процесс. Одна из стадий — инициирование существенно отличается от той же реакции на «активной» системе. Эти отличия заключаются в том, что полимеризация MMA, инициированная «состаренной» системой, характеризуется третьим порядком по инициатору. Этот порядок указывает на участие в акте инициирования сложных агрегированных форм инициатора. При длительном выдерживании инициирующей системы первоначально образующиеся продукты реакции $AlEt_3$ с ДП в соотношении 2:1 переходят в неактивные димерные ассоциаты. Эти ассоциаты представляют собой основную форму существования инициатора I. Факт образования димеров и даже n -меров алюминийорганических соединений известен [6].

Предлагаемый вывод основных кинетических зависимостей относится к процессу полимеризации, в котором соблюдается третий порядок по инициатору и первый по мономеру.

**Кинетические характеристики полимеризации MMA под влиянием системы
2AlEt₃ – ДП различной активности
(Растворитель – толуол, –50°)**

Инициирующая система	$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{л}/\text{моль}\cdot\text{с}$	Эффективность инициирования $f \cdot 10^2, \%$
AlEt ₃ – ДП («активная») [5]	$5 \cdot 10^{-3}$	5	0,7 *
AlEt ₃ – ДП («состаренная»)	–	0,7	11–15 **

* Рассчитана из кинетических данных. ** Из M_v .

Примечание. Значение k_1 для «состаренной» системы не может быть получено; в работе найдено значение кажущейся константы скорости инициирования, отвечающей произведению $k_1 K_1$.

Димер I быстро и обратимо (константа равновесия K_1) образует тримерный ассоциат I_3 ,



причем равновесие смещено влево. Далее I_3 медленно (с константой скорости k_1) превращается в действующий активный центр N^* .



Скорость образования активных центров равна

$$-\frac{d[N^*]}{dt} = k_1[I_3] = k_1 K_1 [I]^3, \quad (5)$$

где k_1 — константа скорости расходования инициатора, $k_1 K_1$ — кажущаяся константа скорости реакции инициирования.

Снижение скорости реакции инициирования во времени обусловлено дезактивацией димера I, которая протекает по первому порядку относительно I и по нулевому относительно мономера. Полагая, что эта реакция (константа скорости k_3) преобладает над реакцией перехода I в N^* , можно записать

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_3[I] \quad (6)$$

Из выражения (6) следует, что

$$[I] = [I]_0 e^{-k_3 t} \quad (7)$$

и после подстановки в выражение (5)

$$\frac{d[N^*]}{dt} = k_1 K_1 [I]_0^3 e^{-k_3 t} \quad (8)$$

Для упрощения временно введем обозначения

$$\left. \begin{array}{l} k_1 K_1 [I]_0^3 = A \\ 3k_3 = B \end{array} \right\} \quad (9)$$

Решение дифференциального уравнения (8) имеет вид

$$[N^*] = \frac{A}{B} (1 - e^{-Bt}) \quad (10)$$

Реакция роста идет в две стадии через промежуточное комплексообразование M с N^* :



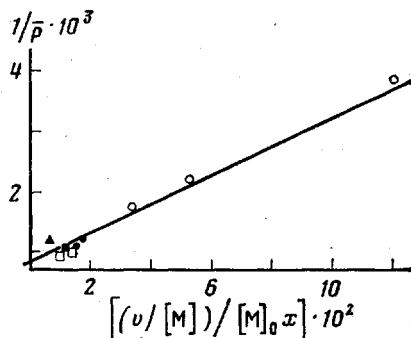


Рис. 7

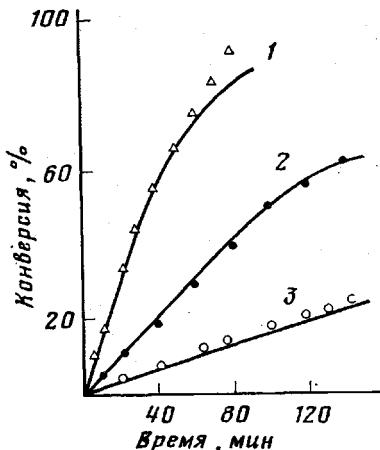


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость обратной степени полимеризации от $(v/[M])/[M]_0 x$. Обозначения, как на рис. 6

Рис. 8. Зависимости степени конверсии от времени при различных концентрациях инициатора. $[MMA]=1$ моль/л; $[ДП] \cdot 10^2=1,5$ (1), 1,0 (2), 0,6 моль/л (3); точки – эксперимент, кривые – расчет по уравнению (18)

Из реакции (11) вытекает следующее уравнение для скорости полимеризации:

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{K'' k_2' [N^*][M]}{K''[M]+1} \quad (12)$$

Примем, что равновесие с K'' смещено в сторону исходных веществ, т. е.

$$K''[M] \ll 1 \quad (13)$$

и, следовательно,

$$-\frac{d[M]}{dt} = K'' k_2' [N^*][M], \quad (14)$$

где

$$K'' k_2' = k_2 \quad (15)$$

Подставляя вместо $[N^*]$ его выражение из выражения (10) и учитывая выражение (15), получаем выражение для скорости полимеризации

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = k_2[M] \frac{A}{B} (1 - e^{-Bt}) \quad (16)$$

Решение дифференциального уравнения (16) имеет вид

$$-\ln \left(\frac{[M]}{[M]_0} \right) = k_2 \frac{A}{B^2} \{ Bt - (1 - e^{-Bt}) \} \quad (17)$$

Преобразуем выражение (17) в выражение для степени конверсии

$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - e^{-\frac{A}{B^2} \{ Bt - (1 - e^{-Bt}) \}} \quad (18)$$

Так как, согласно уравнению (16)

$$k_2 \frac{A}{B^2} (1 - e^{-Bt}) = \frac{v}{[M]} \quad (19)$$

а из уравнения (17)

$$\frac{[M]}{[M]_0} = 1 - x, \quad (20)$$

то для определения параметров уравнения (18) преобразуем его следую-

щим образом:

$$-\frac{\ln(1-x)}{\left(\frac{v}{[M]}\right)} = k_2 \frac{A}{B} \cdot \frac{t}{\left(\frac{v}{[M]}\right)} - \frac{1}{B} \quad (21)$$

Далее, после замены A и B на их выражения из уравнений (9), получаем

$$-\frac{\ln(1-x)}{\left(\frac{v}{[M]}\right)} = \frac{k_1 K_1 [I]_0^3 k_2}{3k_3} \cdot \frac{t}{\left(\frac{v}{[M]}\right)} - \frac{1}{3k_3} \quad (22)$$

Соблюдение зависимости, описываемой уравнением (22), можно рассматривать как подтверждение предполагаемой кинетической схемы. Из линейной зависимости $-\ln(1-x)/(v/[M])$ от $([I]_0^3 t)/(v/[M])$ определяем по отрезку, отсекаемому на оси ординат, значение $1/3k_3$, а по тангенсу угла наклона прямой значение $k_1 K_1 [I]_0^3 k_2 / 3k_3$ (рис. 6).

Для раздельного определения $k_1 K_1$ (каждущейся константы скорости реакции инициирования) и k_2 нужно использовать экспериментальные данные по ММ.

Применяя известное уравнение

$$\frac{1}{\bar{p}} = \frac{n}{x[M]_0} + C_m, \quad (23)$$

где n — концентрация полимерных цепей, образовавшихся ко времени t ; C_m — константа передачи цепи на мономер, равная k_1/k_2 . При безобрывном процессе n равно концентрации действующих активных центров N^* , образующихся ко времени t и в соответствии с уравнением (14)

$$N^* = k_2 \frac{v}{[M]} \quad (24)$$

Таким образом, уравнение (23) преобразуется к виду

$$\frac{1}{\bar{p}} = \frac{\left(\frac{v}{[M]}\right)}{x[M]_0 k_2} + C_m \quad (25)$$

Откладывая $1/\bar{p}$ относительно $(v/[M])/x[M]_0$ (рис. 7), находим по тангенсу угла наклона прямой значение k_2 , равное $0,7 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$, а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, значение C_m , равное $8,46 \cdot 10^{-4}$.

Предложенная кинетическая схема дает удовлетворительные совпадения экспериментальных данных с расчетными (рис. 2 и 8).

Прямыми экспериментом с использованием ЯМР и ЭПР-спектроскопии было показано, что с течением времени происходит изменение исходного катализатора (спектр ЯМР), а полученный спектр ЭПР был интерпретирован как отражение образования ассоциированных структур типа комплекс с переносом заряда [7]. Эти факты в совокупности с кинетическим порядком по инициатору, установленным в процессе полимеризации, дают основание для предположения о реакциях, ответственных за падение каталитической активности во времени. Суть этих процессов состоит в превращении каталитически активных «мономерных» форм инициатора в агрегированные формы, значительно менее активные.

Сравнивая найденные величины констант, полученные при полимеризации ММА под влиянием каталитической системы $2\text{AlEt}_3 - \text{ДП}$ различной активности (таблица), можно отметить, что уменьшение величины k_2 в случае «состаренной» системы связано с препятствиями, существующими для координации мономера с активным центром.

В заключение можно отметить, что изучение кинетических закономерностей полимеризации MMA на системах различной активности дало возможность оценить скорости этих процессов, ММ полученных полимеров и выяснить, что система $2\text{AlEt}_3 - \text{ДП}$, выдержанная в течение 0,5 ч, является более активной в анионной полимеризации виниловых мономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миловская Е. Б., Конн Е. Л., Скворцович Э. П. А. с. 420634 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1974, № 11, с. 88.
2. Миловская Е. Б., Конн Е. Л., Скворцович Э. П. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 4, с. 246.
3. Скворцович Э. П., Конн Е. Л., Миловская Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1736.
4. Конн Е. Л., Скворцович Э. П., Денисов В. М., Кольцов А. И., Миловская Е. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 9, с. 2055.
5. Скворцович Э. П., Конн Е. Л., Мазурек В. В., Миловская Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1554.
6. Jeffery E. A., Mole T. Austral J. Chem., 1968, v. 21, № 11, p. 2683.
7. Конн Е. Л., Болдырев А. Г., Денисов В. М., Скворцович Э. П., Фисенко А. Ю. В кн.: Тез. докл. I Всес. конф. по металлоорганической химии. М., 1979, ч. 1, с. 66.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14.VII.1982

THE KINETICS OF METHYL METHACRYLATE POLYMERIZATION AS EFFECTED BY THE MODIFIED AlEt₃-2,2'-DIPYRIDYL SYSTEM

Skvortzovich E. P., Mazourek V. V., Milovskaya Ye. B.

Summary

Anionic polymerization of methyl methacrylate initiated with the modified AlEt₃-2,2'-dipyridyl system in toluene at -50° proceeds as a first order reaction in regard to the monomer and a third order one in regard to the initiator. The kinetic scheme, involving the steps of slow initiation and chain growth and reckoning the association of active forms of initiator, has been suggested.