

**О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ АЛЬТЕРНАНТНЫХ
СОПОЛИМЕРОВ
В СИСТЕМЕ СТИРОЛ — МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — ЭФИРАТ
ЦИКЛОГЕКСИЛАЛЮМИНИЙДИБРОМИДА**

*Антипова А. М., Морозова Т. К., Кулевская И. В.,
Мардыкин В. П.*

В области исследований чередующейся сополимеризации виниловых мономеров в присутствии кислот Льюиса дискуссионным является вопрос о механизме реакции роста, приводящем к правильному чередованию звеньев в цепи сополимера. Для радикального процесса сополимеризации предложено три альтернативных механизма образования чередующихся сополимеров. Первый предполагает участие в росте цепи свободных мономерных молекул (мономерный механизм или механизм перекрестного роста); в соответствии со вторым рост осуществляется путем предварительного образования тримолекулярного комплекса, включающего оба мономера и комплексообразователь; третий, так называемый комплексно-радикальный механизм, постулирует образование донорно-акцепторного комплекса на макрорадикале [1—3]. Хотя и не существует единого механизма чередующейся сополимеризации, описывающего любые системы, и вклад каждого из них в реакцию роста может зависеть от многих факторов [4, 5], во всех случаях решающая роль отводится комплексообразованию между компонентами системы. В последнее время рядом исследователей эти вопросы решаются на основе анализа кинетических данных сополимеризации [1—3, 5].

В настоящей работе предпринята попытка сделать заключение о механизме образования чередующихся сополимеров стирола и метилметакрилата (ММА) с использованием в качестве комплексообразователя эфирата циклогексилалюминийдибромид. Ранее сообщалось о высокой активности данной системы в чередующейся сополимеризации [6], но механизм процесса не исследовался.

Мономеры и растворитель (толуол) очищали по общепринятым методикам. Использованные реагенты имели следующие характеристики: стирол — т. кип. 312 К ($2 \cdot 10^3$ Па), n_D^{20} 1,5466; ММА — т. кип. 373 К (10^3 Па), n_D^{20} 1,415; толуол — т. кип. 383 К (10^4 Па), n_D^{20} 1,4970. Эфират циклогексилалюминийдибромид получали по методике [7]. Сополимеризацию проводили в стеклянном реакторе с рубашкой при перемешивании. Порядок ввода реагентов: толуол, комплексообразователь, ММА, стирол. Полученный сополимер осаждали метанолом, подкисленным HCl, переосаждали из раствора толуола, отделяли от гомополимеров последовательной экстракцией кипящими циклогексаном и ацетонитрилом. Продукт сушили в вакууме при 313 К до постоянного веса. Скорость сополимеризации выражали как массу сополимера, отнесенную к единице объема в секунду. Среднечисленную степень полимеризации определяли вискозиметрически в толуоле при 303 К, используя уравнение $[\eta] = 5,76 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{P}_n^{0,746}$ [8]. Состав и структуру сополимера устанавливали элементным анализом и ПМР-спектроскопией [9].

Одним из кинетических подходов к решению задачи установления механизма чередующейся сополимеризации является метод «сдвига максимума» [1, 5, 10]. Он основан на определении положения максимума на кривых зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси при различных суммарных концентрациях мономеров или при различных концентрациях комплексообразователя. На основании анализа кинетических уравнений, выведенных из предположения о гомополимеризации сомономерных комплексов и последовательного присоединения мономеров, показано, что в последнем случае количество комплексообразователя должно сильно влиять на положение максимума скорости сополимеризации.

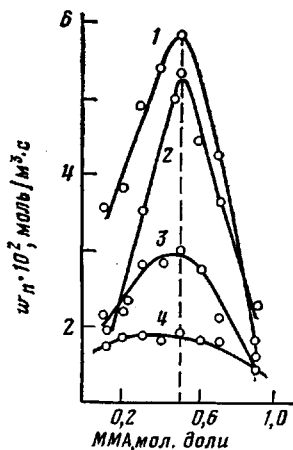


Рис. 1

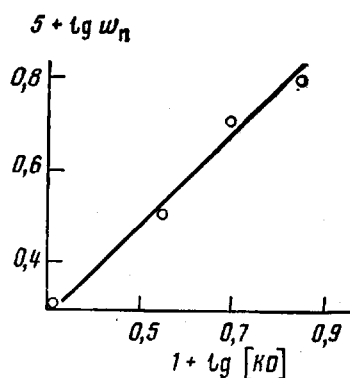


Рис. 2

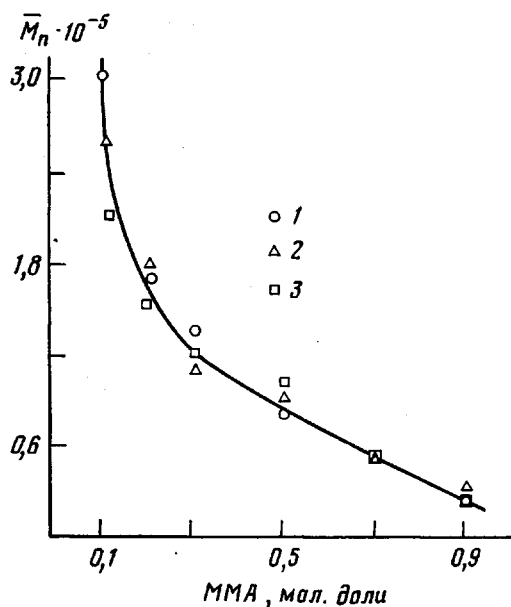


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси мономеров. Содержание комплексобразователя 0,7 (1), 0,5 (2), 0,35 (3) и 0,2 моль/л (4). [стирол]+[ММА]=2,7 моль/л; 293 К

Рис. 2. Связь скорости сополимеризации с концентрацией комплексобразователя (КО). [стирол]+[ММА]=2,7 моль/л; [стирол] : [ММА]=1

Рис. 3. Зависимость \bar{M}_n от состава исходной смеси мономеров. Содержание комплексобразователя 0,7 (1), 0,5 (2) и 0,2 моль/л (3), [стирол]+[ММА]=2,7 моль/л

ции, в то время как при гомополимеризации тримолекулярного комплекса, если таковой образуется, состав сомономеров, соответствующий максимальной скорости, должен оставаться без изменения [10]. Этот подход и был использован для установления механизма чередующейся сополимеризации в исследованной системе. Получены зависимости скорости реакции от содержания x ММА в сомономерной смеси при четырех различных концентрациях комплексобразователя. Из представленных на рис. 1 данных следует, что количество ММА, соответствующее максимальной скорости

сополимеризации $x_{\text{макс}}$ равно $\sim 0,5$ мол. долей и остается практически без изменения при различных концентрациях комплексообразователя.

С позиций, развиваемых авторами работы [10]; это указывает на протекание чередующейся сополимеризации с участием тримолекулярного комплекса стирол..ММА→комплексообразователь. Однако учитывая сложность механизма образования чередующихся сополимеров и его чувствительность к изменению параметров процесса, обуславливающих как концентрацию, так и реакционную способность интермедиатов [1, 5], нельзя полностью исключить и механизм последовательного присоединения мономеров. В рамках последнего при близких значениях констант перекрестного роста цепи положение максимума скорости полимеризации может также не меняться с изменением концентрации комплексообразователя. Данный механизм становится преобладающим при значительном недостатке тримолекулярных комплексов по сравнению с мономерами, не связанными в комплекс [4], что в нашем случае имеет место в условиях избытка акцепторного мономера. Размытость максимума на кривой 4 (рис. 1) связана с низкой концентрацией комплексообразователя и с протеканием процесса в донорном растворителе (толуол) при сильном разбавлении [4, 4].

Принимая концентрацию тримолекулярных комплексов равной концентрации комплексообразователя, можно оценить порядок реакции по тримолекулярному комплексу, исходя из кинетического уравнения $w_n = k_p [P^*] [ТМК]^n$, в котором w_n — скорость реакции, k_p — эффективная константа скорости роста цепи, $[P^*]$ — концентрация растущих цепей, $[ТМК]$ — концентрация тримолекулярных комплексов.

Зависимость $\lg w_n = f(\lg [КО])$, где КО — комплексообразователь, приведена на рис. 2. Видно, что реакция имеет первый порядок по концентрации комплексообразователя (или тримолекулярного комплекса).

Данные эксперимента позволили определить влияние состава мономерной смеси на степень полимеризации образующихся сополимеров. На рис. 3 представлена зависимость \bar{M}_n сополимеров от содержания ММА, на которую практически не оказывает влияния концентрация комплексообразователя. Значение \bar{M}_n сополимера закономерно снижается по мере увеличения доли ММА в мономерной смеси. Этот факт свидетельствует об участии полярного мономера в реакции передачи цепи, которая особенно эффективна при избытке комплексообразователя ($x \leq 0,3$). Свободный мономер менее активен в передаче цепи, так как при недостатке комплексообразователя по отношению к ММА ($x > 0,3$) наблюдается более плавный ход кривой (рис. 3). При допущении, что ММА — единственный агент передачи цепи в системе, были рассчитаны константы передачи цепи на ММА для начального и конечного участков кривой рис. 3, соответствующих наличию в системе комплексно-связанного и свободного ММА. Значения констант передачи цепи соответственно равны $12 \cdot 10^{-6}$ и $3 \cdot 10^{-6}$. Качественно аналогичные наблюдения сделали авторы работы [11] при сополимеризации этой же пары мономеров в присутствии Et_2AlCl .

Таблица 1

Зависимость выхода, вязкости и состава сополимера стирола и ММА от температуры при сополимеризации в присутствии $C_6H_{11}AlBr_2 \cdot O(C_2H_5)_2$ ([комплексообразователь] = 1 моль/л; [стирол] : [ММА] : [комплексообразователь] = 1 : 1 : 0,5; растворитель толуол; время 120 мин)

Т, К	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	Стирол : : ММА, мол. доли	Т, К	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	Стирол : : ММА, мол. доли
250	8	0,68	1,0 : 1,1	315	18	0,63	—
268	10	1,05	—	335	24	0,56	1,0 : 1,1
293	12	0,84	1,0 : 1,1	357	61	0,31	1,3 : 1,0

Значения E_a сополимеризации для систем стирол – ММА – комплексообразователь

Комплексообразователь	E_a , кДж/моль	Литература
VCl_3 + перекись бензола	21,0	[2]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	43,8	[11]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 + \text{VOCl}_3$	51,7	[13]
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{AlBr}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	39,8	Данная работа

Представляет интерес сравнить эффективную энергию активации E_a чередующейся сополимеризации исследуемой системы со значением этого параметра в других аналогичных процессах. С целью выбора подходящего интервала температур проведена серия опытов по сополимеризации в области температур 250–357 К при оптимальном соотношении компонентов системы (табл. 1). При температуре выше 333 К наблюдается резкое увеличение скорости сополимеризации с одновременным обогащением сополимера звеньями стирола. Последнее, очевидно, связано с образованием статистического сополимера при повышенной температуре [12]. С учетом полученных данных для определения E_a были выбраны температуры 273, 288 и 303 К. Эффективная энергия активации, оцененная по начальным скоростям сополимеризации, составляет 39,8 кДж/моль.

Полученное значение E_a хорошо согласуется с известными данными для других систем с использованием комплексообразователей (табл. 2). Сравнительно низкая величина эффективной энергии активации объясняет высокую активность исследуемой системы в чередующейся сополимеризации и связана, по-видимому, с особенностями химического строения эфирата циклогексилалюминий дибромида, определяющими его высокую кислотность, стерическую затрудненность и легкость отрыва радикала [14, 15].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Игнатова Е. В., Георгиев Г. С., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1994.
2. *Hirai H., Takeuchi K., Kotiyama M.* J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, № 1, p. 159.
3. *Hirooka M.* Pure and Appl. Chem., 1981, v. 53, № 3, p. 681.
4. *Bartof J., Capek I.* IUPAC Makro Mainz: 26th Internat Symp. Macromolec. Mainz, 1979, v. 1, p. 353. (Prepr. Short. Commun.).
5. *Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П.* Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 7, с. 1608.
6. *Мардыкин В. П., Пригыцкая Т. С., Гапоник П. Н.* А. с. 552331 (СССР). – Оpubл. в Б. И., 1977, № 12, с. 70.
7. *Мардыкин В. П., Пригыцкая Т. С.* Ж. общ. химии, 1976, т. 46, № 5, с. 1085.
8. *Hirai H., Kotiyama M.* J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 11, p. 2419.
9. *Мардыкин В. П., Пригыцкая Т. С., Гапоник П. Н., Скаковский Е. Д.* Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1977, т. 20, № 11, с. 1680.
10. *Furukawa J., Arai Y., Kobayashi E.* J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 9, p. 2243.
11. *Funt B., Pawelchak G.* J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 11, p. 2639.
12. *Patnaik B., Gaylord N.* Polymer Preprints, 1971, v. 12, № 2, p. 471.
13. *Mark H., Gaylord N.* Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Suppl., 1975, v. 15, p. 137.
14. *Kuran H., Pasynkiewicz S.* Makromolek. Chem., 1974, B. 175, № 12, S. 3411.
15. *Мардыкин В. П., Морозова Т. К., Пригыцкая Т. С., Антипова А. М., Гапоник Л. В.* Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1981, т. 24, № 8, с. 1018.

Белорусский государственный университет им. В. И. Ленина

Институт физико-органической химии АН БССР

Поступила в редакцию
23.XII.1982