

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНО-ИНИЦИИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

*Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Б. Р.,
Фрончек Э. В., Морозов В. А., Королев Г. В.*

Полимеры ряда винилазолов обладают комплексом полезных свойств [1, 2]. Однако оценка перспектив их практического исследования требует прежде всего подробного изучения кинетики и механизма полимеризации соответствующих мономеров.

В настоящей работе впервые исследована радикальная полимеризация 2-метил-5-винилтетразола (МВТ).

МВТ получали по методике [3], очищали как в работе [4] и перегоняли в вакууме. Кинетически чистый [5] мономер имел следующие характеристики: т. кип. 301–307 К/1–2 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4858±0,0002; d_4^{20} 1,0847 г/см³; ненасыщенность, определенная озонолизом [6], составляла 96,3±1,7% от расчетной. Хлороформ очищали согласно работе [7]. Исследование кинетики полимеризации МВТ в массе и в растворе хлороформа проводили в стеклянных запаянных ампулах при остаточном давлении 0,2 Па на изотермическом калориметре ДАК-1-1 при 313, 323, 333 К (концентрация мономера 9–100 вес. %, [ДАК]=0,03–0,4 вес. %). Удельные теплоты $Q_{уд}$ рассчитывали по уравнению [8]: $Q_{уд}=Q_n/\Gamma[M]_0$, где Q_n – измеряемая теплота полимеризации, кДж/моль; $\Gamma=(\dot{M})_0/[M]_0$ – ее глубина, $[M]_0$ – начальная концентрация мономера, моль/л. Значения Γ определяли озонолизом по методике [8]. Величины $Q_{уд}$ использовали для расчета скорости реакции по калориметрическим данным (в предположении, что теплота не зависит от конверсии): $d[M]/dt=(dQ_n/dt)/Q_{уд}$.

Тепловыделение при полимеризации и величины Γ и $Q_{уд}$ представлены в таблице. Значение Γ в массе не превышает 80–85%, и процесс сопровождается автоускорением (рис. 1). Порядок начальной скорости w_0 реакции по инициатору равен 0,5 (рис. 2), что свидетельствует о квадратичном обрыве цепи.

**Параметры полимеризации МВТ в массе и растворах хлороформа
(313 К, [ДАК]=0,03 моль/л)**

$[MBT]_0$, моль/л	Γ , %	Q_n , кДж/моль	$Q_{уд}$, кДж/моль	$k_p/k_0^{0,5}$, (л/моль·с) ^{0,5}	$[\eta]$, дл/г	Число изме- рений
9,86	79,2±0,7	695,4±13,8	89,2±1,7	0,21	—	6
5,64	95,9±0,1	519,2±9,6	95,9±1,7	0,26	4,55	2
4,02	96,9±0,1	356,3±8,4	91,7±2,1	0,23	3,23	3
2,87	96,3±0,2	231,9±8,0	83,7±2,9	0,22	2,28	3
1,66	95,0±0,2	130,2±2,9	82,5±2,1	0,23	1,55	3
1,20	94,5±0,2	89,6±2,9	79,1±2,5	0,21	1,32	3

По зависимости w_0 от температуры рассчитывали брутто-энергию активации полимеризации МВТ, $E_{бп}=88,8±2$ кДж/моль (рис. 3). Зная $E_n=129$ кДж/моль [9, с. 51], по уравнению [9, с. 56] $E_{бп}=E_p+{1}/{2}E_n-{1}/{2}E_o$, где E_p , E_n и E_o – энергия активации актов роста, инициирования и обрыва цепи, нашли $E_p-{1}/{2}E_o=24,3$ кДж/моль.

При полимеризации в массе (конверсия более 50%) получается полимер, нерастворимый в хлороформе, ДМФА, ацетонитриле. Причиной может являться образование сшивок за счет передачи на полимер и обрыва цепи рекомбинацией. Полученные в растворителе полимеры при $[M]\leqslant 50%$ вес. % растворимы в хлороформе. Характеристические вязкости приведены в таблице. Порядок по мономеру начальной скорости близок

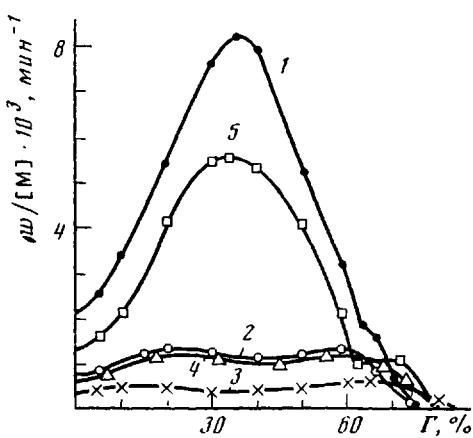


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации МВТ в массе от глубины превращения. $T=333$ (1), 323 (2), 313 К (3–5). $[ДАК]=0,00238$ (1–3); 0,0066 (4); 0,03 моль/л (5)

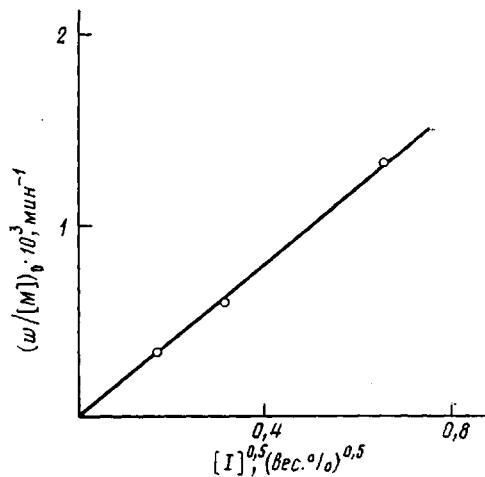


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость начальной приведенной скорости полимеризации МВТ в массе от концентрации инициатора при 313 К

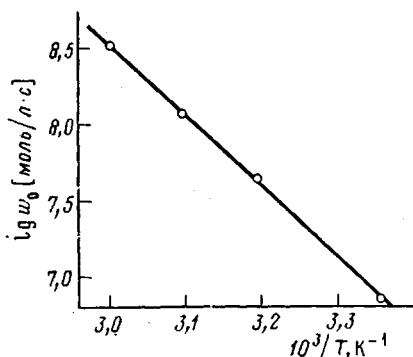


Рис. 3

Рис. 3. Полулогарифмическая аниморфоза зависимости начальной скорости полимеризации МВТ в массе от обратной температуры: $[ДАК]=0,00238$ моль/л

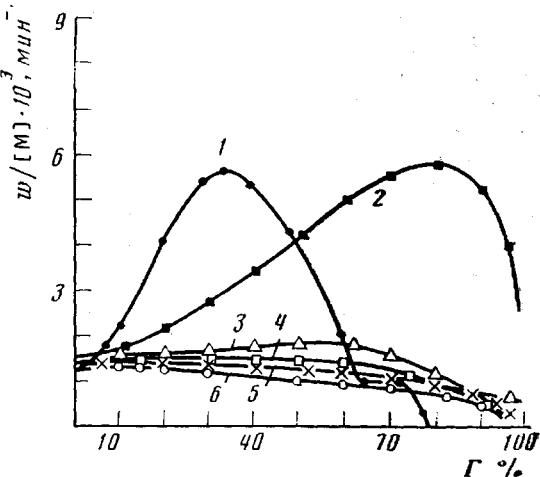


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость приведенной скорости полимеризации МВТ в растворе хлороформа от глубины превращения при $[M]_0=9,86$ (1); 5,64 (2); 4,02 (3); 2,87 (4); 1,66 (5); 1,2 моль/л (6)

к единице. При полимеризации в растворителе конверсия достигает 95–100% (рис. 4). С увеличением концентрации растворителя гель-эффект смещается в область больших Γ и при весовом соотношении мономер : растворитель = 1 : 2 (кривая 3) исчезает полностью. Скорость реакции в этих условиях, нормированная на текущую концентрацию мономера, сохраняется постоянной практически до полной конверсии, т. е. ее порядок по мономеру в ходе процесса также близок к единице. Реакция подчиняется классическому уравнению радикальной полимеризации [9, с. 15].

$$w = (k_p/k_o^{0.5}) (k_n[I])^{0.5} \cdot [M]$$

По начальным скоростям полимеризации МВТ в растворах вычислили отношения констант роста и обрыва цепи $k_p/k_o^{0.5}$; по величине они практически те же, что при реакции в блоке (таблица).

При полимеризации в массе и в наиболее концентрированных растворах появляется дополнительный максимум или плечо при высоких конверсиях на кривой скорость — глубина (рис. 1). Хотя сам эффект невелик, он существенно превышает погрешность эксперимента и устойчиво воспроизводится.

Значение теплоты полимеризации в массе составляет $89,2 \pm 1,7$ кДж/моль. Оно характерно для стерически не затрудненных виниловых мономеров, например для этилена и винилацетата. У стирола, который является структурным аналогом МВТ, теплота полимеризации значительно ниже (71 ± 2 кДж/моль) за счет сопряжения между фенильной группой и двойной связью [10]. У МВТ двойная связь также сопряжена с ароматическим кольцом. Объемы фенильного и тетразольного циклов близки и можно полагать, что они эквивалентны как стерические препятствия при формировании полимерной цепи. Экспериментальное значение Q_{ud} в массе для МВТ оказалось почти на 20 кДж/моль выше, чем у стирола, но при большом разбавлении полимеризата хлороформом оно понизилось до 79,1 кДж/моль, приближаясь к соответствующему значению для стирола. Зависимость Q_{ud} от концентрации растворителя является немонотонной (таблица). Максимум при соотношении МВТ : хлороформ = 1 : 1 указывает на то, что она обусловлена двумя факторами, действие которых противоположно. При 50%-ном разбавлении практически любым растворителем Q_{ud} для метилметакрилата увеличивается на 2,1–5,4 кДж/моль [8]. Q_{ud} , видимо, растет в основном при межмолекулярном взаимодействии карбонильных групп, которое в случае полимеризации в массе заморожено за счет стеклования полимеризата. Возможно, полимер МВТ в отличие от стирола обладает более высокой энергией межмолекулярного взаимодействия (~15–25 кДж/моль), которое при полимеризации в массе не реализуется полностью из-за стеклования полимеризата. Добавки хлороформа до 50% оказывают пластифицирующее действие и способствуют более полному взаимодействию полимер — полимер (эффективная теплота полимеризации растет). При дальнейшем разбавлении оно уменьшается вследствие снижения концентрации, Q_{ud} также уменьшается. Возможно, что плечо на кривых скорость — Г при полимеризации в блоке обусловлено тепловыделением за счет межмолекулярного взаимодействия.

Параметры $k_p/k_o^{0.5}$ при полимеризации стирола и МВТ различаются еще больше, чем величины Q_{ud} : при 313 К $k_p/k_o^{0.5} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ (стирол) и $21 \cdot 10^{-2}$ (л/моль · с)^{0.5} (МВТ). Если бы различие $k_p/k_o^{0.5}$ для МВТ и стирола было связано только с энергией активации, то соотношение этих параметров при 313 К составило бы ~2. Реальное же их соотношение на порядок больше. Вряд ли различие обусловлено предэкспонентами констант роста цепи, т. е. стерические препятствия для роста цепи у стирола и МВТ примерно одинаковы. Различие соотношений параметров $k_p/k_o^{0.5}$ для МВТ, по-видимому, обусловлено константами скорости обрыва цепи. Для указанного выше соотношения $k_p/k_o^{0.5}$ для МВТ и стирола необходимо, чтобы величина k_o при полимеризации МВТ была $\sim 1 \cdot 10^6$ л/моль · с. Из соотношения $k_p/k_o^{0.5} = 21 \cdot 10^{-2}$ (л/моль · с)^{0.5} при 313 К получим $k_o = 2 \cdot 10^2$ л/моль · с. Такие значения k_o характерны для виниловых мономеров средней реакционной способности, например для метакрилатов.

Авторы выражают благодарность З. А. Карапетян за участие в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богуславский Л. И., Ванников А. В. Органические полупроводники и полимеры. М.: Наука, 1968, с. 181.
2. Колесников Г. С., Тевлина А. С., Грандберг И. И., Васюков С. Е., Шарова Г. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2492.

3. Пат. 3716550 (США).
4. Эдельштейн О. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1972, с. 158.
5. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 838.
6. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, с. 154.
7. Общий практикум по органической химии / Под ред. Коста А. Н. М.: Мир, 1965, с. 627.
8. Карапетян З. А., Агоян Е. Г., Рошупкин В. П., Смирнов Б. Р. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 303.
9. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
10. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1973, с. 250.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
12.I.1984

УДК 541.64:547(313.2+253.2+254.6)

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АКТИВАЦИИ
ЛИТИЙ- И МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА ТИТАНТРИХЛОРИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Воронова Е. И., Валенко А. Я.

Введение магнийорганических соединений в состав катализитических систем на основе тетрахлорида титана и алюминийорганических соединений приводит к существенному увеличению их активности в полимеризации этилена [1, 2]. Согласно данным [3], совместное использование литий- и алюминийалкилов также позволяет получать высокоеффективные катализаторы полимеризации α -олефинов. В работах [4, 5] установлено, что добавки магнийорганических соединений ингибируют полимеризацию пропилена в присутствии катализитических систем на основе $TiCl_3$, причем характер ингибирующего действия зависит от природы используемого алюминийорганического соединения. Предполагается, что это связано с взаимодействием между магний- и алюминийорганическими компонентами системы [4, 5].

В настоящей работе с целью изучения механизма активирующего действия литий- и магнийорганических соединений исследована полимеризация пропилена в присутствии катализитических систем $TiCl_3 - AlEt_2Cl - LiBu$, $TiCl_3 - Al(\text{изо}-Bu)_3 - LiBu$ и $TiCl_3 - AlEt_2Cl - MgPh_2$.

Полимеризацию проводили на манометрической установке при давлении мономера 810 ГПа и температуре 50°. В качестве растворителя использовали *n*-гептан или смесь равных объемов *n*-гептана и хлорбензола. Бутиллитий синтезировали в среде *n*-гексана по методике [6] из *n*-BuCl и металлического лития. Дифенилмагний получали по методике [7] кипячением металлического магния в избытке хлорбензола. В работе использовали $TiCl_3$ ($\delta = TiCl_3 \cdot 0,33AlCl_3$, марка ТАС) и продажные реагенты $AlEt_2Cl$, $Al(\text{изо}-Bu)_3$ в виде 1%-ных растворов в *n*-гептане. Катализаторы анализировали на содержание лития [6], магния, алюминия и хлора [8]. Количество фенильных групп определяли хроматографически по выходу бензола в продуктах гидролиза образцов катализатора. ММ изотактической фракции ПП определяли измерением вязкости в декалине при 135° [9], а индексы изотактичности полимера — по весу фракций, нерастворимой в *n*-гептане.

Из данных, представленных на рис. 1, 2, видно, что активность катализитической системы $TiCl_3 - AlEt_2Cl$ возрастает по мере увеличения концентрации $LiBu$ или $MgPh_2$, достигая максимума в области эквимольных концентраций диэтилалюминийхлорида и металлоорганического соединения. Поскольку отдельно поставленные опыты показали, что система $LiBu - TiCl_3$ неактивна, а $MgPh_2 - TiCl_3$ сравнительно малоактивна в полимеризации пропилена, активирующее действие добавок $LiBu$ и $MgPh_2$ нельзя объяснить их участием в реакциях на поверхности трихлорида титана