

УДК 541(64+127):542.952:547.39

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РОСТА ЦЕПИ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГИДРОКСИАЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ¹

© 2005 г. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Б. А. Комаров, Г. А. Эстрина

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., ул. Ак. Семёнова, 1

Поступила в редакцию 13.01.2004 г.

Принята в печать 05.10.2004 г.

Предложена и обоснована кинетическая схема, учитывающая основные реакции, протекающие при анионной полимеризации гидроксиалкил(мет)акрилатов: роста цепи на двух типах активных центров (алкоксидных и енолятных анионах), взаимных превращений растущих активных центров и протонного обмена между алкоксианионами. Проанализированы результаты численного решения системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетическую схему, при варьировании начальных условий и кинетических параметров элементарных реакций. Проведено сопоставление результатов кинетических расчетов изменения ММР в ходе полимеризации с экспериментальными данными по изменению среднечисленной степени полимеризации и индекса полидисперсности полимера при анионной полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата.

ВВЕДЕНИЕ

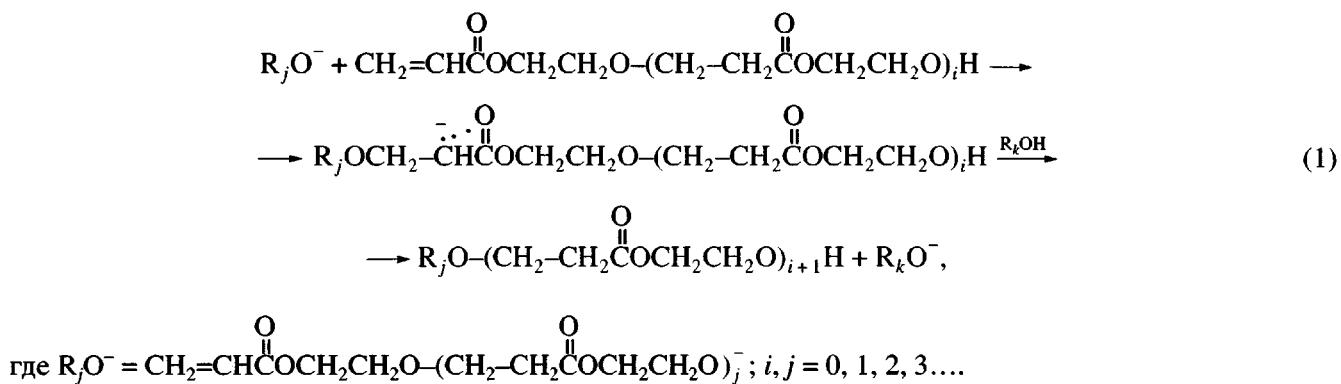
Полимеризация виниловых мономеров (радикальная, анионная и катионная) относится к типичным цепным процессам ($R_j + M \longrightarrow R_{j+1}$) [1]. Между тем существует семейство виниловых мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода (гидроксильные, амидные, уретановые, мочевинные и т.д.), анионная полимеризация которых сопровождается переносом протона на продукт присоединения активного растущего центра (гетероаниона) к двойной связи в каждом акте роста цепи. Это приводит к изомеризации основной цепи и образованию соответствующих гетероцепочных полимеров (полиэфиров, полиамидов, полиуретанов и т.п.) [2–22].

Несколько упрощенный основной механизм роста цепи в подобных процессах, не учитывающий реакций обменного взаимодействия полимерных цепей, показан на примере анионной полимеризации гидроксиалкил(мет)акрилатов (ГАА), которые являются объектами экспериментального исследования в настоящей работе. В результате полимеризации образуется макромономер, реакционная способность двойной связи которого не отличается от реакционной способности мономера (подробнее см. работу [19]). Если это естественное предположение справедливо, то полимеризация приобретает все черты ступенчатого (поликонденсационного) $R_j + R_i \longrightarrow R_{j+i}$ процесса [21].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-97007а), Отделения химии и наук о материалах РАН (проект 04-12-131) и Международного научно-технического центра (проект 1918).

E-mail: rozen@icp.ac.ru (Розенберг Борис Александрович).

При этом формально, без учета реального механизма реакции, полимеризация может рассматриваться как ступенчатая реакция полиприсоединения мономера АВ-типа:



Между тем ранее нами было показано, что при определенных условиях зависимость среднечисленной степени полимеризации образующегося полимера может быть описана в рамках "живущей" полимеризации, т.е. полимеризация протекает как цепной, а не как ступенчатый процесс [19–21]. В этих же работах было высказано предположение, объясняющее двойственный (цепной и(или) ступенчатый) характер роста цепи в процессах анионной полимеризации ГАА, основанное на учете роли растворимости растущих цепей в реакционной системе. В настоящей работе приведены результаты более подробного анализа этого вопроса.

Другой аспект, касающийся механизма реакции роста цепи при анионной полимеризации ГАА, который будет обсужден в настоящей работе, заключается в выяснении влияния двойственного характера растущих активных центров (алкоксидные и енолятные анионы, реакция (1)) на топологию образующегося полимера и его молекулярно-массовые характеристики. Как нами показано [20–23], именно присоединение концевых двойных связей к енолятному аниону приводит к образованию карбоцепных фрагментов в образующемся полимере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка мономеров и их физико-химические характеристики описаны ранее [18, 19].

В качестве инициатора анионной полимеризации использовали *трет*-бутилат лития, который, как было показано [20], инициирует полимеризацию только путем обменной реакции с гидроксильной группой мономера, но не взаимодействует с двойной связью. Кинетику реакции изучали по расходованию двойных связей [18].

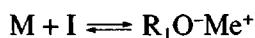
Полимеризацию проводили при 23°C в стеклянном реакторе, снабженном обогреваемой рубашкой, мешалкой, вакуумной линией и линией с очищенным аргоном. Инициатор при $[I]_0/[M]_0 < < 0.02$ легко растворяется в мономере в течение нескольких минут при интенсивном перемешивании. Для предотвращения термически индуцируемой радикальной полимеризации реакцию проводили в присутствии добавок нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидилоксила в количестве 0.02%. Пробы реакционной смеси отбирали из реактора по ходу полимеризации и растворяли в CH_2Cl_2 . Растущие активные центры нейтрализовали путем обработки раствора большим избытком твердой углекислоты или насыщенным водным раствором бисульфата калия до нейтральной реакции органического слоя. Последний отделяли от водного слоя, высушивали от остатков влаги прокаленным сульфатом магния, который удаляли путем фильтрации или декантования с промывкой твердой фазы хлористым метиленом, объединяя затем с фильтратом. После удаления растворителя продукт реакции взвешивали и анализировали на содержание двойных связей методами ИК-спектроскопии и химического анализа, как описано нами ранее [18, 19]. ММР полимера характеризовали с помощью эксклюзионной хроматографии на жидкостном хроматографе фирмы "Waters" с рефрактометрическим и УФ-детекторами с использованием колонки Separon SPH C18 (250×4 мм), обеспечивающей линейную калибровку в интервале ММ от ~ 200 до 1×10^4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

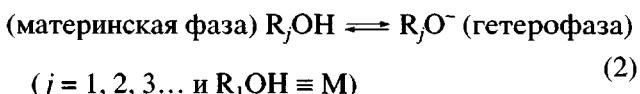
Цепной и(или) ступенчатый механизм роста?

При высоких концентрациях инициатора ($[I]_0/[M]_0 \geq 0.2$) полимеризация протекает гетеро-

генно, и зависимость среднечисленной степени полимеризации от глубины превращения подчиняется линейному закону, характерному для "живущей" полимеризации, хотя и с достаточно большим разбросом [19–21]. По существу, аналогичные результаты, как показал наш анализ [19], были получены ранее и другими авторами [10, 14] при полимеризации различных гидроксиалкилакрилатов под действием самых разных инициаторов анионной полимеризации. Хотя характер полимеризации (гомогенный или гетерогенный) не обсуждается в цитированных выше статьях [10, 14], однако наш собственный опыт работы с другими инициаторами позволяет сделать вывод, что во всех случаях растворимость их в мономерах ограничена, и полимеризация ГАА носит гетерогенный характер. При низких концентрациях ($[I_0]/[M]_0 \leq 0.02$) инициатор полностью растворим в мономере, и полимеризация становится гомогенной. Растворимость практически не зависит от типа исходного инициатора и свидетельствует о том, что мы имеем дело не с растворимостью исходного инициатора, а с растворимостью продукта его взаимодействия с мономером



При этом скорость растворения инициатора высока и слабо зависит от природы противоиона. Активные растущие цепи плохо растворимы в мономере, и при высоких концентрациях находятся главным образом в гетерофазе. Гидрофобные продукты полимеризации (R_jOH) переходят в фазу мономера, причем гидрофобность продукта полимеризации повышается с увеличением длины цепи. Предложенный механизм гетерофазного роста цепи полностью объясняет наблюдаемый в эксперименте характер роста цепи при диффузии мономера из материнской фазы к активным центрам, находящимся в основном в гетерофазе, и удалении из гетерофазы в материнскую фазу молекул R_jOH , где $j \geq 2$:



Наблюдаемый разброс экспериментальных данных при описании полимеризации в рамках "живущей" полимеризации [19] связан с частичным протеканием и ступенчатого процесса конденсации из-за равновесия между фазами как в

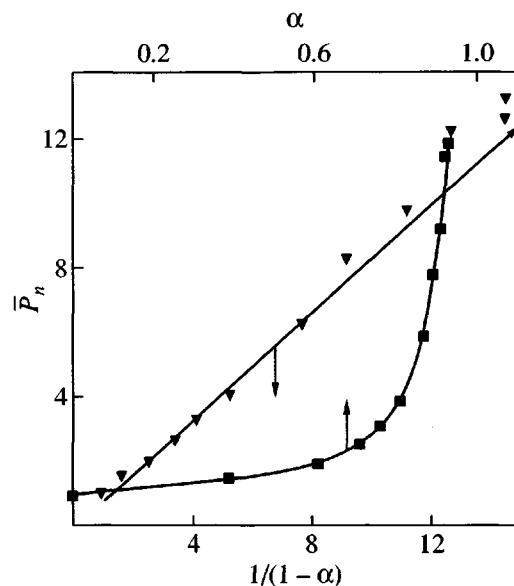


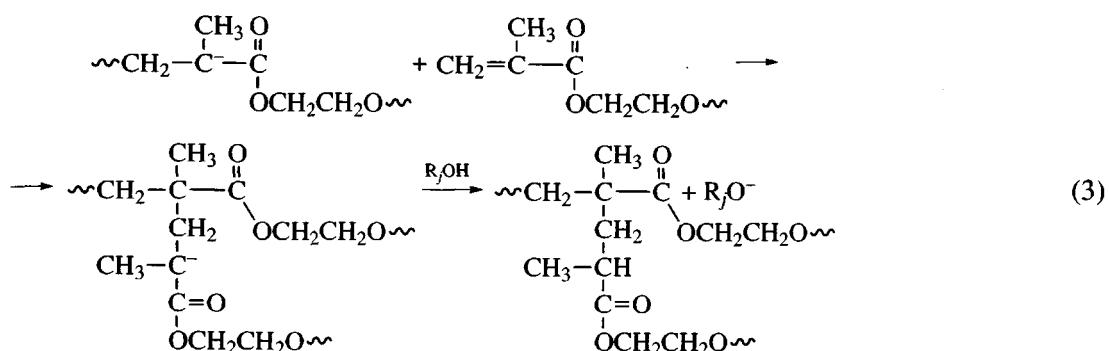
Рис. 1. Кинетика изменения среднечисленной ММ при полимеризации ГЭА в массе под действием *трет*-бутиксигидрата лития ($[I_0]/[M]_0 = 0.0167$) при 23°C.

материнской, так и в гетерофазе. Вторая причина разброса заключается в различных способах выделения полимера из реакционного раствора, т.е. насколько хорошо полимер отделяется от мономера.

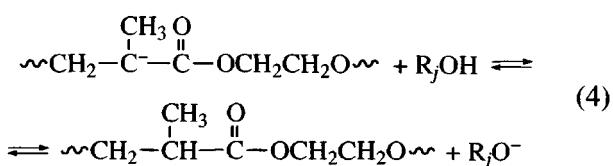
Как и следовало ожидать, совершенно иной характер роста цепи наблюдается при гомогенной полимеризации, что реализуется при низких значениях отношения $[I_0]/[M]_0$ (рис. 1). При этом зависимость среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n от глубины превращения α подчиняется закону $\bar{P}_n = 1/(1 - \alpha)$, характерному для ступенчатого роста цепи. Было обнаружено, однако, что индекс полидисперсности при высоких глубинах превращения ($\alpha \rightarrow 1$) резко возрастает, вместо того, чтобы стремиться к величине $\bar{P}_w/\bar{P}_n \rightarrow 2$, как в классической поликонденсации (рис. 2).

Двойственная реакционная способность активных центров

На качественном уровне наблюданную закономерность легко понять, если учесть, что в действительности рост цепи при анионной полимеризации ГАА протекает на типах активных центров – аллоксианионе (реакция (1)) и енолятном анионе (реакция (3)) [20–23]:



Как видно, в процессе полимеризации происходит образование разветвленного полимера. Конкуренция реакций роста (1) и (3) определяется равновесной реакцией



С глубиной полимеризации концентрация гидроксильных групп падает, и равновесие реакции (4) сдвигается влево, что приводит к повышению концентрации енолятных анионов.

Если учесть также тот факт, что реакционная способность енолятного аниона ниже, чем алкоксианиона, очевидно, что роль реакции (3) увеличивается с глубиной полимеризации. Реакция (3)

сопровождается образованием высокомолекулярной фракции разветвленных макромолекул, что и приводит к резкому росту полидисперсности на глубоких стадиях полимеризации. Ниже этот качественный вывод будет подтвержден строгим кинетическим расчетом.

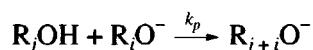
Кинетика полимеризации

Упрощенная кинетическая схема анионной полимеризации ГАА, учитывающая рост цепи на двух типах активных центров и возможность их взаимных превращений, может быть представлена в виде последовательности элементарных реакций.

Инициирование



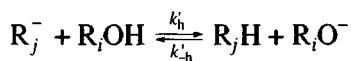
Рост цепи на алcoxильном анионе



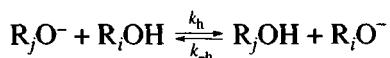
Рост цепи на енолятном анионе



Передача протона на енолятный анион



Реакция протонного обмена между алcoxи-анионами



Кинетическая схема учитывает лишь превращения функциональных групп и активных центров и не учитывает, какой макромолекуле они принадлежат. В эту схему не включены также ре-

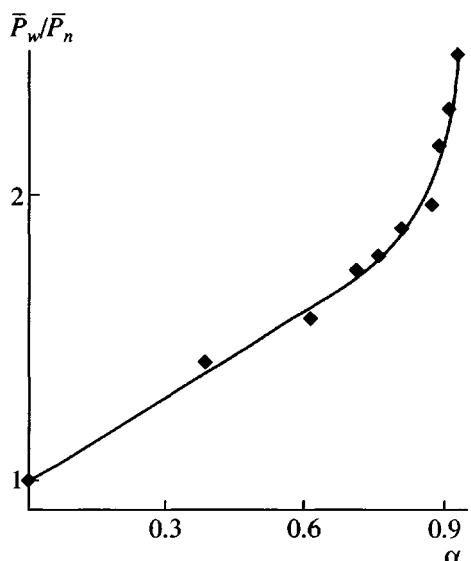


Рис. 2. Кинетика изменения индекса полидисперсности при полимеризации ГЭА в массе под действием *трет*-бутиоксида лития ($[I]_0/[M]_0 = 0.0167$) при 23°C .

акции обменного взаимодействия полимерных цепей, приводящие лишь к перераспределению функциональных групп и активных центров по макромолекулам. Протекание последней реакции не изменяет количество цепей и среднечисленную степень полимеризации продукта, образующегося в реакционной системе.

Ниже приведена система дифференциальных уравнений, которая описывает данную кинетическую схему, причем все концентрации реагентов отнесены к начальной концентрации двойных связей, а константы скорости всех реакций – к константе скорости роста цепи, так что $X_0 = 1$, $O_0 + M_0 = 1$ и $k_p = 1$. Для простоты принято также $k_h = k'_h$.

$$dX/dt = -X[O + k_c/k_p(O_0-O)]$$

$$dH/dt = -k_h/k_p H(O_0-O)$$

$$dO/dt = k_h/k_p(O_0-O)H - OX$$

$$dM/dt = -M[O + k_c/k_p(O_0-O)] + k_h/k_p R_1 H - k_h/k_p O_0 M$$

$$dR_1/dt = -R_1(X + k_h/k_p H + O + k_c/k_p(O_0-O)) + \\ + k_h/k_p O_0 M$$

Здесь через X обозначены двойные связи, H – гидроксильные группы, O – аллоксианионы, R_1 – первичные аллоксианионы, M – мономер и C – енолятные анионы, CH – продукт переноса протона с гидроксильной группы на енолятный анион с образованием CH-кислоты; k_i , k_p , k_c , k_h , k'_h , k_{-h} – константы соответствующих реакций. Для данной кинетической схемы справедливы следующие соотношения: $X = X_0$, $O = O_0 = I_0$, $H = X_0 = H_0$ и $C_0 = 0$, если $t = 0$, и $O + C = O_0$, если $t \neq 0$. При инициировании полимеризации аллоксидами металлов $H = X$.

Результаты численного решения данной системы дифференциальных уравнений для двух значений $[I_0]/[X]_0$ в наглядном виде представлены на рис. 3, где даны кинетические кривые изменения концентраций двойных связей, аллоксианионов и гидроксильных групп в ходе полимеризации. При выбранных достаточно реалистических значениях соотношений констант скорости элементарных реакций расчет показывает, что полимеризация протекает с образованием линейного полимера практически вплоть до полного расходования

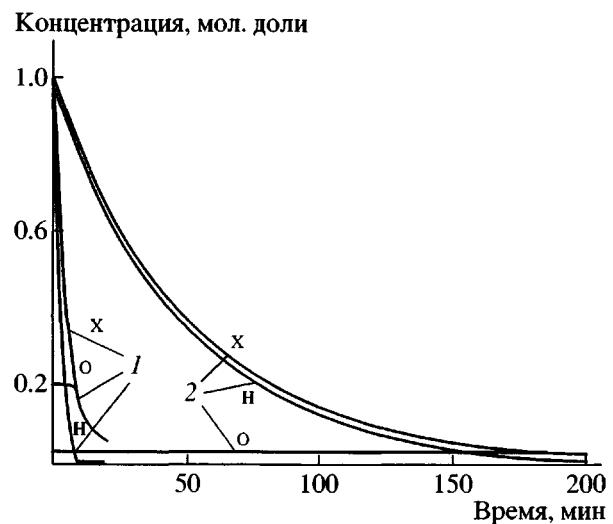


Рис. 3. Кинетические кривые расходования двойных связей X, гидроксильных групп H и аллоксианионов O при $k_c/k_p = 10^{-2}$, $k_h/k_p = 10^2$ и $[I_0]/[M]_0 = 0.2$ (1) и 0.02 мол. долей (2). Пояснения в тексте.

гидроксильных групп, после чего концентрация аллоксианионов падает в связи с их переходом в енолятные анионы. После этого полимеризация продолжается уже не только на аллоксидных, но и на енолятных анионах с образованием карбоцепных фрагментов разветвленного полимера. Особенно ярко такой двустадийный характер протекания реакции роста цепи проявляется при высоких значениях концентрации инициатора. Действительно, как показывает анализ, скорость полимеризации определяется величиной стационарной концентрации аллоксианионов (если, конечно, реакционная способность енолятных ионов существенно ниже).

$$O_{st} = O_0 \frac{k_h/k_p H}{k_h/k_p H + X},$$

т.е. $O_{st} = O_0$, пока $H/X \ll k_h/k_p$. Напомним, что $H_0 \approx X_0$, $k_h/k_p \gg 1$.

Таким образом, условием перехода реакции во вторую стадию, сопровождающуюся образованием карбоцепных фрагментов, является нарушение приведенного выше неравенства. Более подробный анализ влияния различных факторов на кинетику полимеризации будет сделан в следующем разделе.

В завершение данного раздела работы отметим, что относительная роль реакции роста цепи

на енолятных анионах при полимеризации гидроксиэтилметакрилата (**ГЭМА**) существенно выше, чем при полимеризации гидроксиэтилакрилата (**ГЭА**). При полимеризации ГЭА формирование разветвленных структур, фиксируемое методами критической хроматографии и ЯМР, обнаруживается лишь при больших глубинах превращения [22, 24]. При полимеризации ГЭМА образование подобных макромолекул обнаруживается практически с самого начала полимеризации. Более того, полимеризация ГЭМА при повышенных температурах сопровождается появлением нерастворимого сетчатого полимера. Это связано с наличием в реакционной системе молекул полиэфирдиметакрилата, образующихся из-за протекания реакции межцепного обмена [23]. Отметим, что сам факт наличия сетчатого полимера является ярким и однозначным свидетельством полимеризации ГЭМА на енолятных анионах. Полимеризация ГЭМА на аллоксианионах может привести только к линейной структуре полимера даже при наличии реакции межцепного обмена. Такое поведение ГЭМА при анионной полимеризации в отличие от ГЭА свидетельствует о близкой реакционной способности обоих типов активных растущих центров по отношению к двойной связи в ГЭМА. Этот вывод следует также из того факта, что при полимеризации ГЭМА не удается получить сравнительно высокомолекулярный линейный полиэфир, тогда как при полимеризации ГЭА это легко достижимо.

Молекулярно-массовое распределение полимера

Характер изменения ММР полимера в ходе полимеризации дает не просто ценную, а зачастую незаменимую информацию о механизме реакции. Рассмотренная выше упрощенная кинетическая схема может быть записана в терминах, когда исчерпывающим образом характеризуется каждая образующаяся макромолекула, а именно: количеством активных центров различного вида, количеством функциональных групп и длиной цепи.

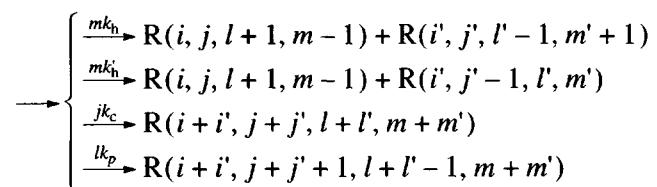
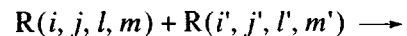
Обозначим через $R(i, j, l, m)$ концентрацию макромолекул, содержащих i звеньев мономера (степень полимеризации), j – енолятных анионов, l – оксиационных центров, m – OH-групп.

В исходном состоянии

$$R(1, 0, 0, 1) = M_0 = 1 - R_{10}$$

$$R(1, 0, 1, 0) = R_{10}$$

Используя указанные обозначения, процесс анионной полимеризации ГАА может быть описан следующими четырьмя основными реакциями:



Напомним, что в данной кинетической схеме не учтены реакции межцепного обмена, которые в действительности всегда сопровождают анионную полимеризацию ГАА [19, 24, 25]. Это упрощение сделано по двум причинам. Во-первых, чтобы выяснить, может ли указанная кинетическая схема привести к расширению полидисперсности, и объяснить приведенный выше эксперимент (рис. 2), когда в случае анионной полимеризации ГЭА удается получить полностью растворимый полимер, полидисперсность которого сильно возрастает на глубоких стадиях полимеризации. Во-вторых, при учете реакции межцепного обмена из-за появления молекул диакрилатов пришлось бы вводить еще один индекс, учитывающий содержание двойных связей в макромолекуле, поскольку взаимодействие диакрилатов с енолятными активными центрами приводило бы не только к разветвлениям, но и к образованию сшитого полимера. Это значительно затруднило бы описание процесса, но не дало бы сколько-нибудь важной и новой информации о нем.

Дифференциальные уравнения, описывающие указанные реакции, могут быть представлены в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dR(i, j, l, m)}{dt} = & \\ = -R(i, j, l, m) \{m[k_h \sum l' R(i', j', l', m') + & \\ + k'_h \sum j' R(i', j', l', m')] + & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + [jk'_h + lk_h] \sum m'R(i', j', l', m') + \\
& + [jk_c + lk_p] \sum R(i', j', l', m') + \\
& + k_c \sum j'R(i', j', l', m') + k_p \sum l'R(i', j', l', m') \} + \\
& + (m+1)R(i, j, l-1, m+1)[k_h \sum l'R(i', j', l', m') + \\
& + k'_h \sum j'R(i', j', l', m') + \\
& + [k_h(l+1)R(i, j, l+1, m-1) + \\
& + k'_h(j+1)R(i, j+1, l, m)] \sum m'R(i', j', l', m') + \\
& + k_c \sum (j-j')R(i-i', j-j', l-l', m-m') \times \\
& \times R(i', j', l', m') + k_p \sum (l-l'+1) \times \\
& \times R(i-i', j-j'-1, l-l'+1, m-m')R(i', j', l', m')
\end{aligned}$$

При этом $\sum R(i, j, l, m) = N$ – общая концентрация цепей, $\sum iR(i, j, l, m) = 1$, $\sum jR(i, j, l, m) = C$, $\sum lR(i, j, l, m) = O$, $\sum mR(i, j, l, m) = H$.

Расчет ММР произведем, используя представление о производящей функции, которая в данном случае имеет вид $\Phi(\mathbf{q}) = \sum \mathbf{q}_1^i \mathbf{q}_2^j \mathbf{q}_3^l \mathbf{q}_4^m R(i, j, l, m)$, где \mathbf{q}_i – произвольная переменная, относящаяся к соответствующей функциональной группе макромолекулы, $\mathbf{q} \equiv q_1, q_2, q_3, q_4$.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial t} &= -\Phi(\mathbf{q})(k_c C + k_p O) - \\
& - \left(k'_h \mathbf{q}_2 \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_2} + k_h \mathbf{q}_3 \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_3} \right) H - \\
& - \mathbf{q}_4 \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_4} (k_h O + k'_h C) + \mathbf{q}_3 \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_4} (k_h O + k'_h C) + \\
& + \left(k_h \mathbf{q}_4 \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_3} + k'_h \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_2} \right) H + \\
& + q_2 \left(k_c \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_2} + k_p \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_3} \right) \Phi(\mathbf{q}) -
\end{aligned}$$

$$-\Phi(\mathbf{I}) \left(k_c \mathbf{q}_2 \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_2} + k_p \mathbf{q}_3 \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_3} \right)$$

Дифференцирование по q_i приводит к системе уравнений для моментов производящей функции. Ниже подстрочные индексы функции Φ означают дифференцирование по соответствующей переменной при условии, что все их значения равны единице. Таким образом, $\Phi \equiv N$ – нулевой момент, Φ_1 – масса полимера, $\Phi_2 \equiv C$, $\Phi_3 \equiv O$, $\Phi_4 \equiv H$ – первые моменты, Φ_{ij} – вторые моменты производящей функции.

$$\frac{dN}{dt} = -N(k_c C + k_p O)$$

$$\frac{d\Phi_1}{dt} = 0, \quad \Phi_1 = 1$$

$$\frac{dO}{dt} = -k_p NO + k'_h CH$$

$$\frac{dC}{dt} = k_p \Phi NO - k'_h CH$$

$$\frac{dH}{dt} = -k'_h CH$$

$$\frac{dM}{dt} = -M[k_p O + k_c C] + k_h R_1 H - k_h OM - k'_h MC$$

$$\begin{aligned}
\frac{dR_1}{dt} &= -R_1[k_p \Phi(I) + k_h H] + k_h OM - \\
& - R_1[k_p O + k_c C] + k_h MC
\end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt} \Phi_{11} = 2(k_c \Phi_{12} + k_p \Phi_{13})$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \Phi_{12} &= (k_c \Phi_{12} + k_p \Phi_{13})C - k'_h \Phi_{12} H + k_c C + k_p O + \\
& + k_c \Phi_{22} + k_p \Phi_{23} + N k_p \Phi_{13}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \Phi_{13} &= k_c \Phi_{23} + k_p \Phi_{33} + (k_c \Phi_{12} + k_p \Phi_{13})O - \\
& - k_h H \Phi_{13} - k_p N \Phi_{13} + \Phi_{14}(k'_h C + k_h O)
\end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt} \Phi_{14} = (k_c \Phi_{12} + k_p \Phi_{13})H + k_c \Phi_{24} + k_p \Phi_{34} -$$

$$-\Phi_{14}(k'_h C + k_h O) + k_h H \Phi_{13}$$

$$\frac{d}{dt} \Phi_{22} = 2(k_c \Phi_{22} + k_p \Phi_{23})C + 2k_p \Phi_{23}N +$$

$$+ 2(k_c C + k_p O)C - 2k'_h \Phi_{22}H$$

$$\frac{d}{dt} \Phi_{23} = -Hk_h \Phi_{23} - Nk_p \Phi_{23} + \Phi_{24}(k'_h C + k_h O) +$$

$$+ (k_c \Phi_{23} + k_p \Phi_{33})C - k'_h \Phi_{23}H + O(k_c C + k_p O) +$$

$$+ (k_c \Phi_{22} + k_p \Phi_{23})O + Nk_p \Phi_{33}$$

$$\frac{d}{dt} \Phi_{24} = -\Phi_{24}(k'_h C + k_h O) + Hk_h \Phi_{23} +$$

$$+ (k_c \Phi_{22} + k_p \Phi_{23})H + (k_c \Phi_{24} + k_p \Phi_{34})C -$$

$$- k'_h \Phi_{24}H + H(k_c C + k_p O) + Nk_p \Phi_{34}$$

$$\frac{d}{dt} \Phi_{33} = -2Hk_h \Phi_{33} + 2\Phi_{34}(k'_h C + k_h O) +$$

$$+ 2(k_c \Phi_{23} + k_p \Phi_{33})O - 2k_p N \Phi_{33}$$

$$\frac{d}{dt} \Phi_{34} = -\Phi_{34}(k'_h C + k_h O) + Hk_h \Phi_{33} +$$

$$+ (k_c \Phi_{24} + k_p \Phi_{34})O - k_h H \Phi_{34} - k_p N \Phi_{34} +$$

$$+ \Phi_{44}(k'_h C + k_h O) + (k_c \Phi_{32} + k_p \Phi_{33})H$$

$$\frac{d}{dt} \Phi_{44} = -2\Phi_{44}(k'_h C + k_h C) +$$

$$+ 2(k_c \Phi_{42} + k_p \Phi_{43})H + 2k_h H \Phi_{34}$$

Значения среднечисленной (\bar{P}_n) и среднемассовой (\bar{P}_w) степеней полимеризации

$$\bar{P}_n = \begin{cases} 1/N \\ (1 - M - R_1)/(N - M - R_1) \end{cases}$$

$$\bar{P}_w = \begin{cases} 1 + \Phi_{11} \\ 1 + \Phi_{11}/(1 - M - R_1) \end{cases}$$

Здесь приведены два варианта выражений для средних степеней полимеризации, чтобы срав-

нить различие между этими параметрами, рассчитанными при учете и без учета мономера. Последний в зависимости от способа выделения полимера может захватываться, по крайней мере частично, полимером или не захватываться вовсе. Первый способ условно назовем "поликонденсационным", а второй – "полимеризационным". В первом случае мономер рассматривали как цепь единичной длины, т.е. он (мономер) учитывался при расчете массы и числа молекул. Во втором случае в полимер входят макромолекулы с длинной цепи равной и выше двух. R_1 учитывали из тех соображений, что при выделении полимера этот активный центр превращается в мономер. Ниже мы приведем сравнение указанных двух способов характеристики полимера при варьировании условий и кинетических параметров полимеризации.

Результаты численного решения системы уравнений, описывающих процесс анионной полимеризации ГАА при варьировании начальных условий и кинетических параметров элементарных реакций, представлены на рис. 4–9.

Характер изменения концентрации функциональных групп и активных растущих центров показан на рис. 4. При равенстве реакционной способности аллоксидных и енолятных анионов расходование двойных связей описывается экспоненциальным законом. Концентрация аллоксианионов остается постоянной вплоть до практически полного исчерпания гидроксильных групп. Примерно за это же время расходуются и молекулы мономера. Дальнейший рост цепи осуществляется на аллоксианионах и на енолятных анионах за счет двойных связей исключительно макромономера.

Как и следовало ожидать, снижение реакционной способности енолятного аниона по сравнению с аллоксианионом приводит к отклонению от экспоненциальной кинетики расходования двойных связей (рис. 5). Длительность реакции возрастает тем больше, чем больше отношение k_c/k_p отличается от единицы.

Кинетика расходования двойных связей весьма чувствительна и к скорости меж- или внутримолекулярной передачи протона на енолятный анион (k'_h) (рис. 6). Эта реакция завершает присоединение макромономера к растущему аллокси-

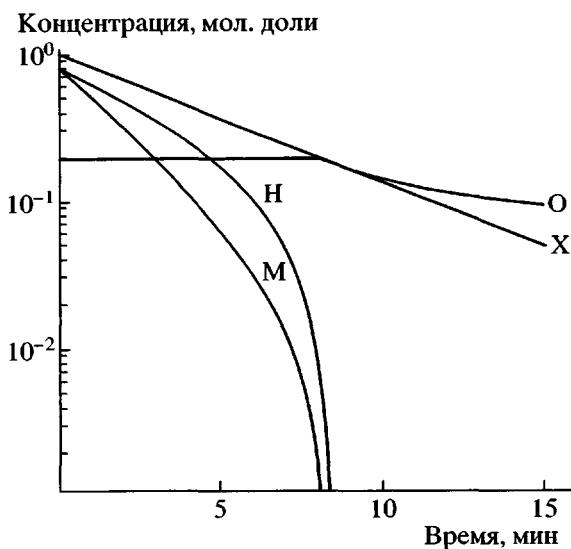


Рис. 4. Кинетические кривые расходования двойных связей X, гидроксильных групп H, аллоксианионов O и мономера M при $k_c/k_p = 1$, $k_h/k_p = k'_h/k_p = 10^3$ и $[I]_0/[M]_0 = 0.2$. Пояснения в тексте.

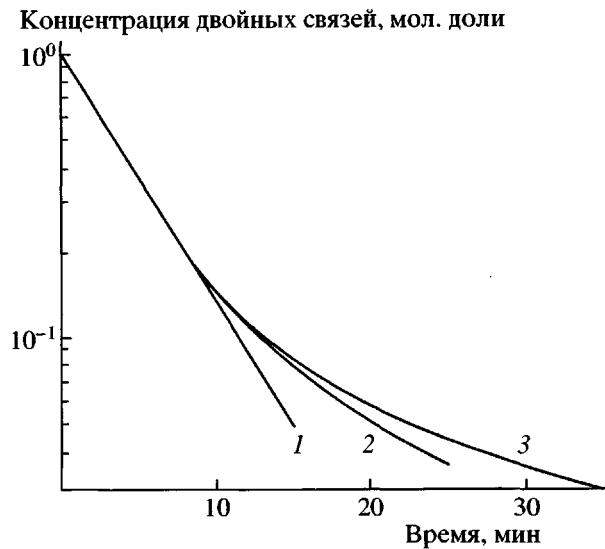


Рис. 5. Влияние реакционной способности енолятных анионов на кинетику полимеризации. $k_h/k_p = k'_h/k_p = 10^3$, $[I]_0/[M]_0 = 0.2$. $k_c/k_p = 1$ (1), 0.1 (2) и 0.01 (3).

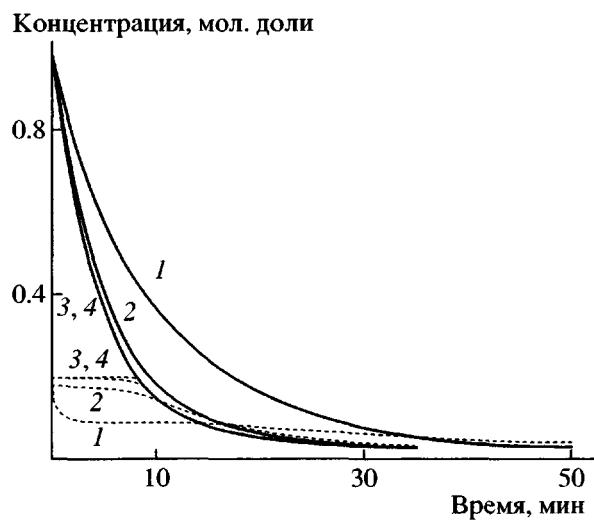


Рис. 6. Влияние величины k'_h на кинетику расходования двойных связей (сплошные кривые) и аллоксианионов (штриховые кривые) при $k_h/k_p = 10^3$; $k_c/k_p = 0.01$, $k'_h/k_p = 1$ (1), 10 (2), 10^2 (3) и 10^3 (4).

аниону и регенерирует его. Как и следовало ожидать, скорость полимеризации повышается с ростом величины k'_h . Интересно отметить, что при относительной скорости передачи протона на енолятный анион $k'_h/k_p \geq 10^2$ скорость расходования двойных связей становится нечувствительной к дальнейшему увеличению скорости передачи

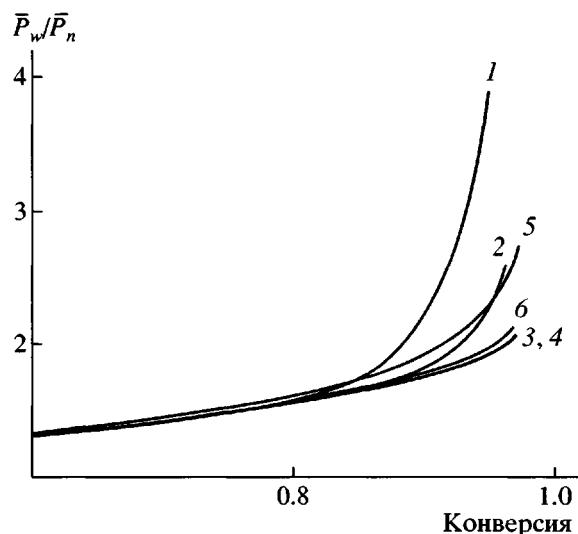


Рис. 7. Влияние реакционной способности и концентрации енолятных анионов на ММР полимера. $[I]_0/[M]_0 = 0.2$; $k_h/k_p = 10^3$; $k_c/k_p = 1$ (1), 0.1 (2), 0.01 (3–6); $k'_h/k_p = 10^3$ (1–3), 10^2 (4), 10 (5) и 1 (6).

протона (рис. 6, кривые 3 и 4). Это означает, что если данное соотношение выполняется, то скорость полимеризации определяется скоростью присоединения аллоксианиона к двойной связи макромономера. Когда скорость передачи протона ниже критической величины, т.е. стабильность енолятного аниона достаточно высока, полимеризация протекает на обоих типах активных

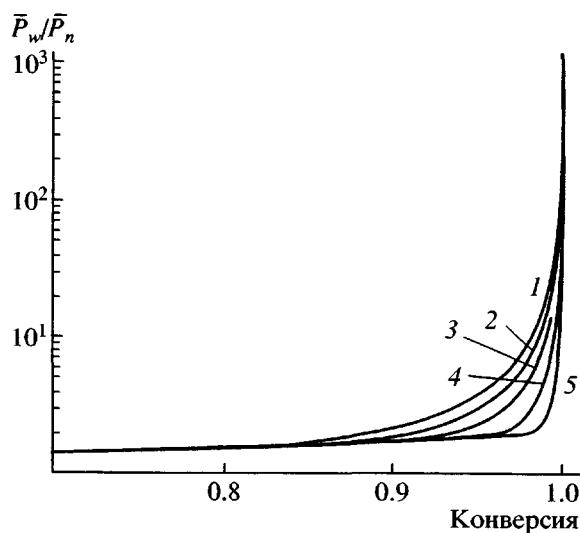


Рис. 8. Влияние концентрации инициатора на ММР полимера. $k_p = 1$; $k_c/k_p = 1$; $k_b/k_p = k'_h/k_p = 10^3$; $[I]_0/[M]_0 = 0.2$ (1), 0.15 (2), 0.1 (3), 0.05 (4) и 0.02 (5).

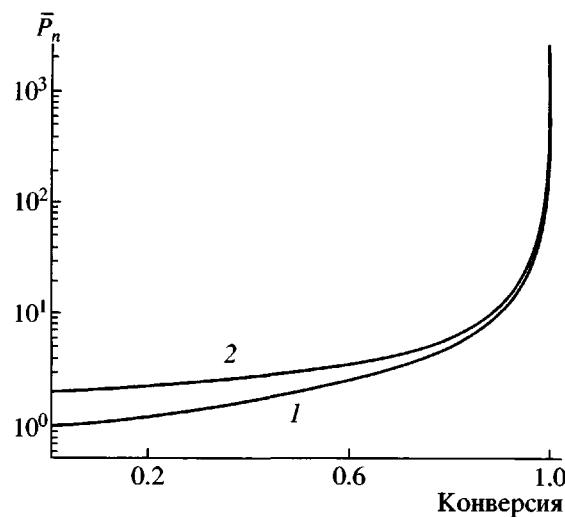


Рис. 9. Конверсионная зависимость среднечисленной степени полимеризации полимера с учетом (1) и без учета мономера (2).

центров одновременно. Именно такая ситуация, как уже упоминалось выше, характерна для анионной полимеризации ГЭМА.

Увеличение конкурентоспособности и концентрации енолятного аниона по сравнению с аллоксианионом, как и следовало ожидать, вызывает рост индекса полидисперсности образующегося полимера, причем чем выше это различие, тем при меньшей глубине превращения начинается рост \bar{P}_w/\bar{P}_n (рис. 7).

Аналогичным образом ведет себя и индекс полидисперсности полимера как функция глубины превращения при повышении концентрации растущих цепей (рис. 8). Наличие реакции обмена протонов приводит к тому, что, как и в классическом варианте реакции поликонденсации, среднечисленная степень полимеризации является однозначной функцией глубины превращения и не зависит от кинетических параметров: концентрации активных центров и величины констант скорости элементарных реакций (рис. 9). Как и следовало ожидать, наблюдается небольшое различие в величине среднечисленной степени полимеризации, рассчитанной с учетом и без учета мономера при низких и умеренных конверсиях, которое фактически нивелируется при высоких глубинах превращения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные и расчетные результаты и выявленный механизм роста цепи однозначно свидетельствуют о том, что анионная полимеризация ГАА является типичным ступенчатым процессом. Квазицепной механизм роста цепи может быть реализован только при гетерогенном развитии процесса, когда продукты реакции R_jOH с $j \geq 2$ выделяются в отдельную фазу вследствие роста гидрофобности образующегося макромономера при увеличении длины его цепи.

Наличие в реакционной системе двух типов активных центров (аллоксидный и енолятный анионы) приводит к необычной зависимости характера роста индекса полидисперсности полимера от глубины превращения. При полимеризации ГЭА этот параметр резко возрастает при больших глубинах превращения вместо того, чтобы стремиться к наиболее вероятному ММР, как в классической поликонденсации. Кинетические расчеты показали, что такое поведение связано с тем, что в результате расходования гидроксильных групп равновесие реакции между аллоксидными и енолятными анионами сдвигается в сторону последних. При этом роль полимеризации на енолятных анионах, приводящих к формированию разветвлений с карбоцепными фрагментами, возрастает, а полимеризация на аллоксианионах падает. Поскольку различие в реакционной способности аллокси- и енолятных анионов при полимеризации

ГЭА достаточно велико ($k_p/k_c \geq 10^2$), после того, как гидроксильные группы практически израсходованы, полимеризация на алкоксианионах прекращается и начинается интенсивный рост цепи на енолятных анионах, т.е. характер роста цепи резко меняется в узком интервале конверсий. При полимеризации ГЭМА соотношение реакционной способности алкоксидных и енолятных анионов при полимеризации под действием металлического калия соизмеримо ($k_p/k_c \sim 1$), и образование карбоцепных фрагментов начинается с самого начала полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hiemenz P.C. Polymer Chemistry. The Basic Concepts.* New York; Basel: Marcel Dekker, 1984.
2. *Breslow D.S., Hulse G.E., Matlack A.S. // J. Am. Chem. Soc.* 1957. V. 79. № 14. P. 3760.
3. *Okamura S., Oishi Y., Higashimura T., Senoo T. // Kobunshi Kagaku.* 1962. V. 19. № 2. P. 323.
4. *Tsunetsugu T., Matsuo T., Furukawa J. // Makromol. Chem.* 1967. B. 107. № 2. S. 222.
5. *Wexler H. // Makromol. Chem.* 1968. B. 115. № 2. S. 262.
6. *Guita M., Camino G., Trossarelli L. // Makromol. Chem.* 1970. B. 131. № 2. S. 309.
7. *Iwamura T., Tomita I., Suzuki M., Endo T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 9. P. 1491.
8. *Iwamura T., Tomita I., Suzuki M., Endo T. // Reactive and Functional Polymers.* 1999. V. 40. № 1. P. 115.
9. *Saegusa T., Kobayashi S., Kimura Y. // Macromolecules.* 1974. V. 7. № 2. P. 256.
10. *Saegusa T., Kobayashi S., Kimura Y. // Macromolecules.* 1975. V. 8. № 6. P. 950.
11. *Yamada Y., Matsushita T., Otsu T. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1976. V. 14. P. 277.
12. *Fukuchi S., Yamaguchi S., Nakagawa Y. // Chem. Express.* 1987. № 2. P. 245.
13. *Kobayashi S., Kadokawa J., Yen I.-F., Uyama H., Shoda S. // Macromolecules.* 1992. V. 25. № 24. P. 6690.
14. *Kadokawa J., Kaneko Y., Yamada S., Ikuma K., Tagaya H., Chiba K. // Macromol. Rapid Commun.* 2000. V. 21. № 7. P. 362.
15. *Kadokawa J., Ikuma K., Tagaya H. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 2002. V. 39. № 8. P. 879.
16. *Korytkowska A., Barszczewska-Ryberek I., Gibas M. // Designed Monomers and Polymers.* 2001. V. 4. № 1. P. 27.
17. *Gibas M., Korytkowska-Walach A. // Polymer.* 2003. V. 44. P. 3811.
18. *Розенберг Б.А., Комаров Б.А., Бойко Г.Н., Джавадян Э.А., Гурьева Л.Л., Перехрест А.И., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 8. С. 1299.
19. *Розенберг Б.А., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 1. С. 5.
20. *Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Кущ П.П. // Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 9. С. 1429.
21. *Rozenberg B.A. // Polycondensation 2002 / Ed. by Kricheldorf H.R.* 2003. V. 199. P. 443.
22. *Rozenberg B.A. // Int. J. Plastics Technol.* 2003. V. 6. № 1. P. 17.
23. *Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 3. С. 405.
24. *Эстрина Г.А., Комаров Б.А., Эстрина Я.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 2. С. 207.
25. *Розенберг Б.А., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 9. С. 1454.

The Kinetics and Mechanism of Chain Propagation in Anionic Polymerization of Hydroxyalkyl (Meth)acrylates

B. A. Rozenberg, V. I. Irzhak, B. A. Komarov, and G. A. Estrina

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—A kinetic scheme was proposed and substantiated, which takes into account principal reactions occurring during the anionic polymerization of hydroxyalkyl (meth)acrylates, namely, chain propagation on two types of active sites (alkoxide and enolate ions), interconversion of propagating active sites, and proton exchange between alkoxide anions. The results of numerical solution of the set of differential equations describing the kinetic scheme at varying initial conditions and kinetic parameters of elementary reactions were analyzed. The results of kinetic calculations on a change in the molecular-mass distribution during polymerization were compared with experimental data on a variation in the number-average degree of polymerization and the polydispersity index of the polymer during the anionic polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate.