

УДК 542.952.6

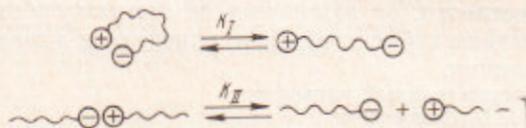
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. РАНОГАЕЦ*, М. А. МАРКЕВИЧ, Е. В. КОЧЕТОВ,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

К ВОПРОСУ О РОЛИ ИОННЫХ ПАР И СВОБОДНЫХ ИОНОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОНИТРИЛА НА ТРИЭТИЛФОСФИНЕ

Исследованиями последних лет установлено, что третичные фосфины и амины (незаряженные основания Льюиса) вызывают анионную полимеризацию ряда мономеров по цвиттер-ионному механизму (¹⁻⁵). Образование цвиттер-иона происходит в результате взаимодействия двух нейтральных молекул — инициатора и мономера. Растущая макромолекула представляет собой полимерный цвиттер-ион, в котором противоположные заряды находятся на концах одной и той же полимерной молекулы. Вообще говоря, расстояние между концами изолированного полимерного цвиттер-иона в растворе определяется статистикой полимерной цепи (⁶) и электростатическим взаимодействием зарядов; доля ионных пар и свободных ионов зависит от соотношения этих факторов (⁷).

В результате реакции обрыва при взаимодействии с водой или спонтанно, погибшая полимерная молекула сохраняет положительный заряд и неактивный в полимеризации противоион (^{8, 9}). Таким образом, растущий свободный анион может образовать ионную пару как со «своим» противоионом, так и с «чужим». В связи с этим возможные ионные равновесия при полимеризации по цвиттер-ионному механизму в общем виде могут быть представлены схемой:



Для полимеризации по цвиттер-ионному механизму характерным является медленное иницирование и быстрая гибель активных центров. Это означает, что стационарная концентрация активных центров в системе мала и поэтому можно пренебречь взаимодействием ионов различных растущих полимерных цепей.

В начале полимеризации доля свободных ионов и ионных пар определяется мономолекулярным равновесием I, поскольку концентрация погибших полимерных цепей мала из-за медленного иницирования. В процессе полимеризации концентрация погибших полимерных молекул возрастает и соотношение между концентрациями свободных ионов и ионных пар будет зависеть также и от взаимодействия растущих свободных анионов с катионами погибших полимерных молекул (равновесие II). Такое взаимодействие приведет к уменьшению доли свободных активных ионов. Так как реакционная способность ионных пар много меньше, чем свободных ионов (¹⁰), то по мере увеличения концентрации полимерных цепей должно наблюдаться уменьшение скорости полимеризации. Однако до настоящего времени отсутствуют какие-либо экспериментальные данные по этому вопросу.

* Институт «Руджер Бошковиц», Загреб, Югославия.

В настоящей работе нами начато исследование особенностей полимеризации, протекающей по цвиттер-ионному механизму, исходя из возможных равновесий, указанных выше. Целью работы было исследование влияния полимера на кинетику полимеризации. В качестве объекта исследования выбрана полимеризация метакрилонитрила (МАН), инициированная триэтилфосфином (ТЭФ) в растворе диметилформамида (ДМФА), приводящая к образованию растворимых в полимеризационной системе полимеров. Кинетические кривые полимеризации МАН приведены на рис. 1.

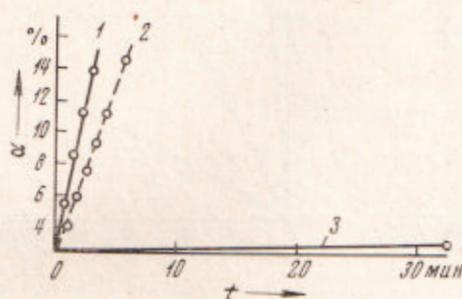


Рис. 1

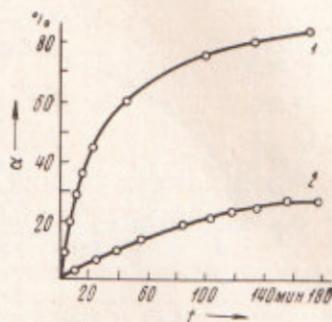


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации: 1 — без добавок полимера, 2 — после переконденсации, 3 — с добавками полимера $[MAN] = 6$ мол/л, $[Et_3P] = 10^{-2}$ мол/л, $40,8^\circ C$

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации: 1 — без добавки воды, 2 — в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ мол/л H_2O , условия те же, что на рис. 1

Кривая 1 соответствует полимеризации без добавок полимера, кривая 3 — в присутствии низкомолекулярного полимера. Низкомолекулярный полимер синтезирован полимеризацией МАН на ТЭФ как в отсутствие воды (т. е. гибель полимерных цепей в основном спонтанная), так и в присутствии воды. Концентрация полимерных цепей, оцененная из концентрации инициатора, в обоих случаях составляет около 10^{-2} мол/л. Из рис. 1 видно, что полимеризация в отсутствие полимера протекает достаточно быстро; скорость полимеризации равна 3% в 1 мин. Присутствие низкомолекулярного полимера приводит к замедлению полимеризации; выход полимера за час составляет всего около 1%. Так как все компоненты системы, за исключением полимера, летучи, они были переконденсированы в вакууме в новый дилатометр. Скорость полимеризации после переконденсации показана на рис. 1, 2. Скорости полимеризации после переконденсации и в отсутствие полимера примерно одинаковы (незначительная разница является, по-видимому, следствием неполной переконденсации мономера и катализатора), и обе намного больше, чем в присутствии низкомолекулярного полимера. Таким образом, наличие полимера в полимеризационной системе приводит к сильному уменьшению скорости полимеризации.

Такое же влияние на скорость полимеризации должен оказывать полимер, образующийся по ходу полимеризации. Строгий учет такого влияния, однако, затруднителен, так как одновременно с увеличением числа полимерных цепей происходит расходование мономера и инициатора. Следует указать, что влияние полимера будет определяться не количеством полимера вообще, а количеством полимерных цепей. На рис. 2 (кривая 1) представлена кинетика полимеризации, когда образуются полимеры большого молекулярного веса (около 10^6). Полимеризация протекает до высоких степеней превращения, и уменьшение скорости связано с расходованием мономера. Кривая 2 (рис. 2) представляет кинетику полимеризации в присутствии воды; при этом образуются полимеры значительно меньшего молекулярного веса (около 10^4). Как видно из рисунка, конверсия достигает предельного значения (25%) за ~ 3 час. Тот же самый выход полимера (25%) при полимеризации в отсутствие воды достигается за ~ 10 мин. Так

как время достижения одного и того же процента превращения в этих системах различно, то число полимерных цепей к одной и той же глубине превращения при полимеризации в присутствии воды гораздо больше. Это связано с тем, что иницирование медленное, и подтверждается данными по молекулярным весам полимера.

Из изложенного можно предположить, что стремление к неизменному значению выхода полимера связано либо с влиянием полимера, либо с расходом инициатора. Для проверки этого предположения были прове-

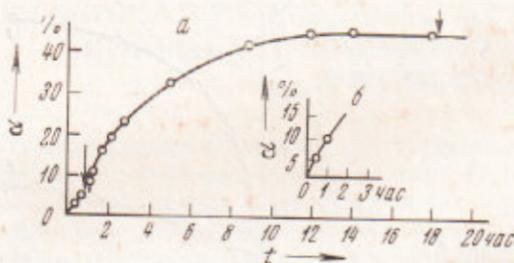


Рис. 3

Рис. 3. а — влияние добавок инициатора на скорость полимеризации по ходу процесса, стрелками показаны добавки инициатора (каждый раз по $1,4 \cdot 10^{-2}$ мол/л); $[\text{МАН}] = 4,3$ мол/л, $[\text{Et}_3\text{P}] = 0,7 \cdot 10^{-2}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 3,2 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $40,8^\circ \text{C}$, б — кинетическая кривая полимеризации после переконденсации

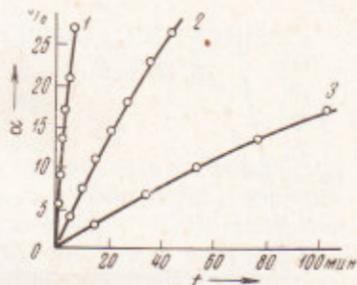


Рис. 4

Рис. 4. Влияние добавок соли на скорость полимеризации: 1 — без добавки соли, 2 — $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{MeI}^-] = 0,6 \cdot 10^{-3}$ мол/л, 3 — $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{MeI}^-] = 2 \cdot 10^{-3}$ мол/л, условия те же, что на рис. 1

дены эксперименты с введением инициатора по ходу процесса. Добавка инициатора через 1 час после начала полимеризации, когда концентрация полимерных цепей еще невелика, приводит к увеличению скорости полимеризации (рис. 3). Однако в дальнейшем полимеризация прекращается. Новая добавка инициатора не приводит к возобновлению полимеризации. Это связано с тем, что к этому времени образовалось большое количество полимерных цепей. Переконденсация непрореагировавших компонентов в новый дилатометр приводит к возобновлению полимеризации (рис. 3б). Таким образом, полимер, накапливающийся в системе по ходу полимеризации, приводит к самоторможению полимеризации.

Приведенные выше результаты показывают, что полимер, образующийся в ходе процесса или введенный в полимеризационную систему, уменьшает скорость полимеризации, причем влияние полимера тем больше, чем больше количество полимерных цепей. По-видимому, ингибирующее влияние полимера связано с его концевыми группами. На одном из концов полимерной молекулы находится положительный атом фосфора, который смещает равновесие II в сторону менее реакционных ионных пар, тем самым уменьшая концентрацию высокорективных свободных ионов.

Если ингибирующее действие полимера связано со смещением равновесия II в сторону ионных пар за счет возрастания в системе концентрации положительных ионов фосфония, то аналогичное уменьшение скорости должно наблюдаться при введении в систему соли $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{MeI}^-$, диссоциирующей на ионы при растворении. На рис. 4 приведены кинетические кривые полимеризации МАН без добавок соли и в присутствии соли. Как видно, добавки соли приводят к заметному уменьшению скорости полимеризации.

Таким образом, уменьшение скорости полимеризации в присутствии полимера, ограничение выхода по ходу полимеризации, замедляющее влияние добавок соли, связано со смещением равновесия II в сторону об-

разования менее реакционных ионных пар. В начале процесса концентрирования полимерных цепей мала, и кинетика полимеризации определяется равновесием I. Увеличение концентрации полимерных цепей приводит к возрастанию роли равновесия II и самоторможению полимеризации.

Следует отметить, что подобные закономерности должны наблюдаться при ионной полимеризации, когда активные центры (ионные пары и свободные ионы) образуются в результате медленного взаимодействия нейтральных молекул, так что концентрация ионов в полимеризующейся системе возрастает по ходу полимеризации.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Кочетов, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян, ДАН, 180, 143 (1968). ² М. А. Маркевич, Н. Ф. Кедрова и др., ДАН, 185, 125 (1965). ³ М. А. Маркевич, Л. К. Пахомова, Н. С. Ениколопян, ДАН, 187, 609 (1969). ⁴ V. Jaacks, N. Mathes, Makromolek. Chem., 131, 295 (1970). ⁵ V. Jaacks, N. Mathes, Makromolek. Chem., 135, 49 (1970). ⁶ В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964. ⁷ М. А. Маркевич, Е. В. Кочетов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 13, № 5, 1033 (1971). ⁸ Ф. Раногаяц, Е. В. Кочетов и др., ДАН, в печати. ⁹ J. Joh, G. Kotake et al., J. Polymer Sci. A, 5, 593 (1967). ¹⁰ M. Szwarc, Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes, N. Y., 1968.