

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

Х. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В БЛОКЕ В ПРИСУТСТВИИ
ТРИБУТИЛБОРА

Г. С. Колесников, Н. В. Климентова

Ранее нами было установлено, что трибутилбор является катализатором полимеризации метилметакрилата в блоке [1] и в растворе [2]. С целью выяснения основных закономерностей полимеризации метилметакрилата в блоке в присутствии трибутилбора нами было предпринято изучение влияния различных факторов на течение процесса полимеризации. Методика проведения опытов была следующая. Раствором трибутилбора в метилметакрилате заполняют дилатометр, для которого известны общий объем при температуре проведения полимеризации и объем единицы длины капилляра. Заполненный дилатометр помещают в термостат при заданной температуре и регистрируют изменение высоты столба жидкости в капилляре. Для вычисления выхода полимера мы воспользовались данными Шульца и Харборга [3], которые определили изменение объема метилметакрилата при полном превращении его в полимер при различных температурах и показали, что между выходом полимера и уменьшением объема существует прямая зависимость. После окончания опыта дилатометр разбивают, полиметилметакрилат растворяют в дихлорэтаноле и переосаждают выливанием этого раствора по каплям в большой объем метилового спирта при энергичном перемешивании. Для переосажденных полимеров определяли характеристическую вязкость при 20° (растворы в дихлорэтаноле). На основании полученных результатов были вычислены константы скорости полимеризации метилметакрилата как реакции первого порядка.

В первой серии опытов было изучено влияние температуры полимеризации на скорость процесса при постоянной концентрации трибутилбора, равной 0,10 мол. % от метилметакрилата. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 1.

Средние значения константы скорости при 30, 40, 50, 60 и 70° соответственно равны $1,14 \cdot 10^{-5}$; $3,63 \cdot 10^{-5}$; $5,82 \cdot 10^{-5}$; $14,8 \cdot 10^{-5}$ и $23,1 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹. Энергия активации, найденная по этим средним значениям, равна $15\,500 \pm 500$ кал/моль, предэкспоненциальный множитель равен $1,96 \cdot 10^6$, а температурный коэффициент реакции в интервале температур от 30 до 70° равен 2,1.

Для выяснения влияния концентрации катализатора на скорость полимеризации метилметакрилата в присутствии трибутилбора были проведены две серии опытов — одна при 30°, а другая при 50°. Результаты этих опытов приведены в табл. 2, 3 и частично в табл. 1.

Средние значения константы скорости при 30° и при концентрации трибутилбора 0,05, 0,10, 0,15 и 0,20 мол. % равны $0,11 \cdot 10^{-5}$, $1,14 \cdot 10^{-5}$, $1,41 \cdot 10^{-5}$ и $1,96 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹ соответственно. Соответствующие средние значения при проведении реакции при 50° равны $4,82 \cdot 10^{-5}$, $5,82 \cdot 10^{-5}$, $9,30 \cdot 10^{-5}$ и $12,5 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹. Полученные результаты показывают, что

константа скорости полимеризации прямо пропорциональна концентрации катализатора. Специально поставленными опытами установлено, что термической полимеризацией метилметакрилата, которая может протекать одновременно с каталитической полимеризацией, можно пренебречь, так как выход полимера при чисто термической полимеризации при 50° через 5 час. 40 мин. составлял всего 0,84%.

Таблица 1

Полимеризация метилметакрилата в присутствии 0,10 мол. % трибутилбора

Продолжительность реакции, сек.	Выход полимера, %	Константа скорости, $K_1 \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1}$	Продолжительность реакции, сек.	Выход полимера, %	Константа скорости, $K_1 \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1}$
При 30°					
2 400	2,83	1,19	16 200	15,79	1,06
3 600	4,25	1,20	17 700	17,00	1,05
4 500	5,67	1,29	19 800	18,41	1,03
5 700	7,21	1,32	21 300	19,83	1,04
8 100	8,50	1,10	22 500	21,24	1,06
9 300	10,04	1,14	23 700	22,66	1,08
10 800	11,33	1,12	24 900	24,08	1,11
12 660	12,75	1,08	26 700	26,91	1,17
13 800	14,16	1,11	33 900	35,45	1,29
При 40°					
2 400	7,86	3,40	6000	20,22	3,76
3 600	11,90	3,52	7200	23,12	3,65
4 800	16,81	3,83			
При 50°					
900	5,20	5,96	3900	19,69	5,62
1 500	8,79	6,11	4500	23,08	5,83
2 100	11,64	5,91	5100	25,43	5,75
2 700	14,49	5,78	5700	28,45	5,88
3 600	17,88	5,48	6300	31,09	5,91
При 60°					
600	7,70	13,3	1800	24,59	15,7
900	12,84	15,2	2100	26,30	14,6
1 200	17,10	15,6	2400	29,50	14,6
1 500	19,25	14,2	2700	33,79	15,3
При 70°					
600	12,62	22,4	1500	30,27	24,0
900	19,16	23,7	1800	32,35	21,7
1 200	24,69	23,6			

Для сравнения каталитической активности трибутилбора с активностью такого инициатора, как перекись бензоила, можно привести данные Шульца и Харборга [3] о полимеризации метилметакрилата при 50° в присутствии 0,41 мол. % (1 вес. %) перекиси бензоила, полученные dilatометрическим методом; значение константы скорости полимеризации вычислены нами по данным Шульца и Харборга как для реакции первого порядка. Среднее значение константы скорости полимеризации равно $1,87 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ (см. табл. 4).

Сравнение констант скорости полимеризации метилметакрилата при 50° в присутствии трибутилбора и перекиси бензоила показывает, что при концентрации трибутилбора, равной 0,05 мол.%, константа скорости реакции в 2,5 раза больше, чем при концентрации перекиси бензоила, равной 0,41 мол.%, т. е. превышающей концентрацию трибутилбора в

Таблица 2

Полимеризация метилметакрилата при 30° в присутствии трибутилбора в различных концентрациях

Продолжительность реакции, сек.	Выход полимера, %	Константа скорости, $K_1 \cdot 10^6$ сек. ⁻¹	Продолжительность реакции, сек.	Выход полимера, %	Константа скорости, $K_1 \cdot 10^6$ сек. ⁻¹
0,05 мол. %					
9 000	1,30	0,14	19 800	1,84	0,10
10 800	1,44	0,14	21 600	1,96	0,09
12 600	1,57	0,13	23 400	2,09	0,09
14 400	1,57	0,11	25 200	2,22	0,09
16 200	1,62	0,10	32 400	2,88	0,09
18 000	1,70	0,09	36 000	3,40	0,09
0,15 мол. %					
2 400	3,32	1,38	13 200	16,14	1,33
3 600	4,74	1,36	14 400	17,81	1,36
4 800	6,78	1,47	15 600	19,23	1,37
6 000	8,54	1,48	16 800	20,64	1,38
7 200	9,10	1,32	18 000	22,53	1,42
8 400	11,80	1,50	19 200	24,72	1,48
9 600	12,27	1,37	20 400	27,04	1,55
10 800	13,39	1,33			
0,20 мол. %					
1 200	2,25	1,90	9 600	16,87	1,93
2 400	4,51	1,92	12 000	20,06	1,92
3 600	6,74	1,93	13 200	22,96	1,98
4 800	9,44	2,06	14 400	24,68	1,97
6 000	10,82	1,90	15 600	26,44	1,97
7 200	13,48	2,02	16 800	29,27	2,06
8 400	14,64	1,89			

8 раз. Можно считать, что активность трибутилбора как катализатора полимеризации метилметакрилата примерно в 20 раз выше активности перекиси бензоила как инициатора полимеризации метилметакрилата.

Для полученных полимеров метилметакрилата была определена характеристическая вязкость; определения проводили для растворов полимера в дихлорэтане при 20°. На основании полученных значений характеристической вязкости были вычислены молекулярные веса полиметилметакрилата. Полученные результаты приведены в табл. 5. Из таблицы видно, что с увеличением концентрации катализатора характеристическая вязкость и молекулярный вес полиметилметакрилата понижаются; понижение молекулярного веса наблюдается также и при повышении температуры полимеризации при постоянной концентрации катализатора. Молекулярный вес полиметилметакрилата, полученного в присутствии трибутилбора, достигает 7 000 000.

Таблица 3

Полимеризация метилметакрилата при 50° в присутствии трибутилбора в различных концентрациях

Продолжительность реакции, сек.	Выход полимера, %	Константа скорости, $K_I \cdot 10^4 \text{ сек.}^{-1}$	Продолжительность реакции, сек.	Выход полимера, %	Константа скорости, $K_I \cdot 10^4 \text{ сек.}^{-1}$
0,05 мол. %					
1800	7,23	4,17	4800	21,64	5,08
3000	13,38	4,78	6000	25,76	4,97
4200	16,47	4,28	7200	32,99	5,56
0,15 мол. %					
900	7,14	8,24	3600	26,88	8,71
1800	16,89	10,37	4500	38,65	10,9
2700	20,36	8,44			
0,20 мол. %					
600	6,03	10,3	2100	23,91	13,0
900	9,83	11,5	2700	30,22	13,3
1200	13,38	11,9	3000	32,74	13,2
1500	16,18	11,8	3300	35,84	13,5
1800	19,69	12,2	3480	38,65	14,0

Таблица 4

Полимеризация метилметакрилата при 50° в присутствии 0,41 мол. % перекиси бензоила [3]

Продолжительность реакции, сек.	Выход полимера, %	Константа скорости, $K_I \cdot 10^4 \text{ сек.}^{-1}$	Продолжительность реакции, сек.	Выход полимера, %	Константа скорости, $K_I \cdot 10^4 \text{ сек.}^{-1}$
240	0,54	2,11	2520	4,75	1,94
480	0,77	1,58	2880	5,20	1,86
780	1,49	1,92	3480	6,27	1,87
1200	2,17	1,82	4080	7,27	1,84
1320	2,58	1,94	5280	9,33	1,86
1680	3,03	1,81	5700	10,24	1,89
1920	3,50	1,83	5880	10,38	1,87

Таблица 5

Характеристическая вязкость и молекулярный вес полиметилметакрилата

Условия полимеризации		[η]	Молекулярный вес полиметилметакрилата
температура, °C	концентрация катализатора, мол. %		
30	0,05	14,5	7 000 000
	0,10	7,80	3 200 000
	0,15	5,15	1 900 000
	0,20	1,90	560 000
50	0,05	1,50	400 000
	0,10	1,10	280 000
	0,15	0,80	190 000
30	0,10	7,80	3 200 000
40	0,10	3,12	1 000 000
50	0,10	1,10	280 000
70	0,10	0,50	104 000

Выводы

Изучена кинетика полимеризации метилметакрилата в блоке в присутствии трибутилбора и выяснено влияние температуры реакции и концентрации катализатора на скорость полимеризации и молекулярный вес полиметилметакрилата

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 II 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Н. В. Климентова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 652.
2. Г. С. Колесников, Н. В. Климентова, Т. И. Ермолаева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 727.
3. G. V. Schulz, G. Harboth, Ang. Chem., 59, 90, 1947.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. X. POLYMERIZATION IN BLOCK OF METHYLMETHACRYLATE IN THE PRESENCE OF TRIBUTYLBORON

H. S. Kolesnikov N. V. Klimentova

Summary

The kinetics of the polymerization in block of methyl methacrylate in the presence of tributylboron have been studied and the effect of temperature and catalyst concentration on the polymerization rate and on the molecular weight of polymethylmethacrylate elucidated. The activation energy has been found equal to $15\,500 \pm 500$ cal/mole and the preexponential factor to 1.96×10^6 , the temperature coefficient of the reaction being 2.1. The molecular weight of polymethylmethacrylate attains a value of 7 000 000. Tributylboron has been shown to exceed benzoyl peroxide in activity by about 20 times.