

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1960

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА КАТАЛИЗАТОРЕ КАЛИЙ — САЖА

В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Т. Е. Метельская

В литературе имеется большое количество сведений о полимеризации на щелочных металлах. В опубликованных работах для осуществления полимеризации использовали свободные металлы в виде зеркал или взвесей в инертных растворителях, а также растворы их в жидким аммиаке.

При катализитической полимеризации существенное значение имеет степень дисперсности катализатора. Предельная степень дисперсности достигается в растворах. Однако жидкий аммиак, типичный растворитель для щелочных металлов, не будучи инертным, может принимать участие в реакции полимеризации.

В нашей работе для получения высокодисперсных гетерогенных катализаторов, пригодных для полимеризации в инертных растворителях, были использованы продукты взаимодействия калия с сажей.

Продукты взаимодействия щелочных металлов с углеродом (в виде графита, сажи и активированного угля) являются соединениями переменного состава, в которых сохраняется решетка графита, только с несколько раздвинутыми плоскостями, а атомы щелочного металла располагаются слоями между слоями атомов углерода [1, 2]. Применение этих соединений для инициирования полимеризации изучено очень мало. (Недавно появилась статья об их использовании при полимеризации этилена [3].)

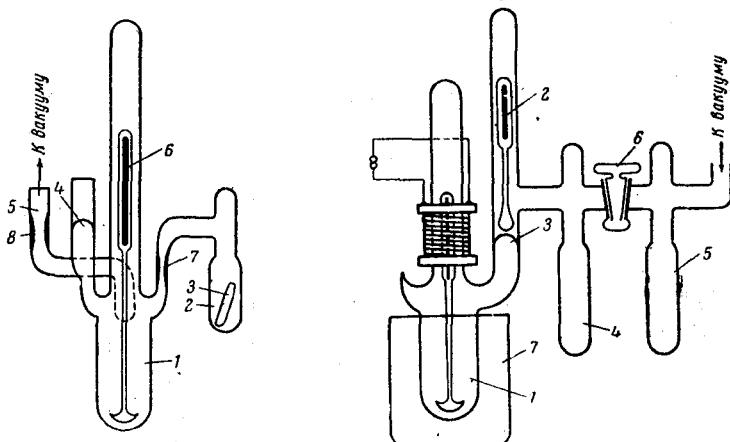
В нашей работе в качестве катализатора полимеризации был изучен продукт взаимодействия калия с газовой термической сажей, в котором молярные соотношения калий:сажа изменялись от 1:6 до 1:10. Катализатор готовили в приборе, изображенном на рис. 1. В ампулу 2 помещали вскрытую ампулу 3 с навеской калия; в ампулу 1, снабженную боковым отводом с тонкой стеклянной перегородкой 4 и соединенную с вакуумной установкой через отвод 5, вводили рассчитанную навеску сажи и вставляли магнитную мешалку 6. Обе ампулы запаивали. Затем в вакууме перетягивали калий в ампулу 1, после чего ампулу 2 отпаивали от прибора по месту перетяжки 7 и ампулу 1 отпаивали от вакуумной установки по месту перетяжки 8.

Ампулу 1, содержащую калий и сажу, взятые в определенном соотношении, выдерживали 5 час. в термостате при 250°. При этом достигалась полная гомогенизация смеси, и катализатор был готов к употреблению.

Полимеризацию проводили в приборе, изображенном на рис. 2. Ампулу с катализатором 1 подпаивали к вакуумной системе так, что она была отделена от нее тонкой стеклянной перегородкой 3, которую в нужный момент можно было разбить магнитной разбивалкой 2. В ампулу 4 помещали растворитель, в ампулу 5 — мономер, обе ампулы запаивали и тщательно удаляли газы, растворенные в мономере и растворителе, многократным вымораживанием в высоком вакууме. Затем закрывали кран 6, разбивали тонкую стеклянную перегородку 3 и конденсировали растворитель в ампулу с катализатором. Необходимую температуру

в ампуле создавали погружением ее в баню из пропилового спирта 7, охлаждаемую снаружи жидким азотом. Затем открывали кран 6 и конденсировали мономер в ампулу с катализатором. Полимеризацию вели 2 часа при постоянном перемешивании.

По истечении заданного времени охлаждаемую ампулу 1, содержащую реакционную смесь, вскрывали и разлагали катализатор добавлением метанола. Благодаря этому удавалось избежать образования полимера при температурах, более высоких, чем температура опыта. Полимер извлекали из реакционной смеси, тщательно очищали от катализатора и высушивали.



1. Схема прибора для получения катализатора

2. Схема прибора для проведения полимеризации

Во всех опытах молярное отношение мономер : калий равнялось 10 : 1, а растворитель вводили в объеме, равном объему мономера.

Были проведены опыты по полимеризации ряда мономеров в толуоле при разных температурах. Результаты опытов представлены в таблице.

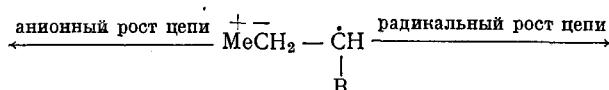
Как видно из таблицы, продукт взаимодействия калия с сажей способен инициировать полимеризацию мономеров с сильно электроотрицательными группами (метилметакрилат, метилакрилат, акрилонитрил) при температуре вплоть до -85° . В случае стирола и α -метилстирола полимеризация в тех же условиях при низких температурах не идет. Однако при температуре 20° стирол полимеризуется мгновенно и практически нацело. В присутствии в смеси гидрохинона в количестве 0,04 % от веса мономера выход полиметилметакрилата при -85° падает примерно в 4 раза. При увеличении количества гидрохинона в 14 раз дальнейшего снижения выхода не наблюдается. Стирол при 20° полимеризуется практически нацело даже при добавлении 0,85 % гидрохинона.

По-видимому, в присутствии катализатора калий + сажа для различных типов мономеров имеют место различные механизмы полимеризации. Мы предполагаем, что полимеризация мономеров с сильно электроотрицательными группами вызвана в нашей системе ион-радикалами типа $R-\bar{C}H-\bar{C}H_2$, возникающими в результате перехода электрона из зоны проводимости катализатора к молекуле мономера, адсорбированной на его поверхности. Предположение об образовании ион-радикалов при полимеризации бутадиена, стирола и изопропена в присутствии натрийнафталинового комплекса было впервые выдвинуто в работе [4]. В дальнейшем ряд авторов использовал это предположение для объяснения экспериментальных результатов по полимеризации и сополимеризации в присутствии щелочных металлов и их растворов в жидком аммиаке [5, 6]. При этом

было показано, что в случае сополимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии лития в средах с низкими диэлектрическими постоянными может происходить развитие цепи одновременно по ионному и по радикальному механизмам [6].

Полимеризация мономеров в толуоле при различных температурах

Мономер	Молярное отношение налий: сажа	Температура опыта, °C	Выход твердо- го полимера, %	[η] при 20 °C
Метилметакрилат	1 : 9	—20 — —22	87	(ацетон) 0,62
	1 : 6	—42 — —44	40	0,64
	1 : 8	—60	36,5	0,66
	1 : 9	—85	36	0,68
Акрилонитрил	1 : 7	0 — —5	22	(диметил- формамид) 0,12
	1 : 9	—60	3,5	0,23
	1 : 8	—85	1	0,32
Метилакрилат	1 : 8	—85	17,4	(ацетон) 0,13
Винилацетат	1 : 8	—60	Следы	—
Метилстирол	1 : 6	—60	Не обнару- жено	—
Стирол	1 : 7	+20	100	—
	1 : 6	—60	Не обнару- жено	—
Метилметакрилат + 0,04% гидрохинона	1 : 9	—85	9	—
То же + 0,55% гидрохи- нона	1 : 9	—85	9	—
Стирол + 0,85% гидрохи- нона	1 : 10	+20	100	—

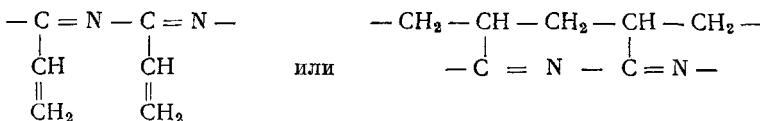


Такой двойственный характер полимеризации, по-видимому, имеет место и в наших системах при полимеризации мономеров с сильно электротропительными заместителями. В этом случае образующиеся ион-радикалы могут адсорбироваться на поверхности сажи, что препятствует их быстрой рекомбинации. Гидрохинон, будучи введен в достаточном количестве, ингибирует радикальную полимеризацию, однако по анионному механизму рост цепей происходит и в присутствии гидрохинона: введение радикального ингибитора не влияет на анионный процесс. В данном случае образование гидрохинолята калия, по-видимому, не отравляет катализатор, так как взамен прореагировавших атомов калия из глубины сажевых частиц легко диффундируют новые. Вместе с тем образовавшиеся молекулы гидрохинолята оказываются способными обрывать радикальные цепи.

В случае полимеризации стирола при низких температурах ион-радикалы в исследованной системе, по-видимому, практически не образуются. Вместе с тем при 20° этот процесс становится уже достаточно эффективным и приводит к быстрой анионной полимеризации стирола, не ингибируемой гидрохиноном. Более точные представления о механизме

полимеризации в присутствии катализатора калий — сажа будут получены при изучении сополимеризации различных мономеров.

Рентгеновское исследование образцов полиакрилонитрила, полученных в описанных условиях, показало, что структура его менее упорядочена, чем структура обычного полиакрилонитрила, полученного в блоке с перекисью бензоила при 80°. Источником нерегулярности в случае катализатора калий — сажа может служить возможность протекания, наряду с полимеризацией по связи C = C, полимеризации и по нитрильным связям с образованием групп состава:



Это подтверждается желтой окраской полимера [7].

Выводы

Изучена полимеризация ряда мономеров в толуоле в присутствии катализатора: калий — сажа.

Этот катализатор при низких температурах вызывает полимеризацию виниловых мономеров с сильно электроотрицательными группами (метилметакрилат, метилакрилат, акрилонитрил).

Высказано предположение, что полимеризация этих мономеров происходит по ионно-радикальному механизму.

В присутствии указанного катализатора происходит также быстрая полимеризация стирола при 20°. Для этого процесса предложен анионный механизм.

Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
12 XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. K. F reden h a g e n , H. S u c k , Z. anorg. Chem., 168, 218, 1928.
2. U. H o f m a n n , Ber., 65, 1821, 1932.
3. H. P o d a l l , W. E. F o s t e r , J. Org. Chem., 23, 3, 1958.
4. M. S z w a r c , M. L e v y , R. M i l k o v i t c h , J. Amer. Chem. Soc., 78, 2656, 1956.
5. C. G. O v e r b e r g e r , E. M. P e a r c e , N. M a y e s , J. Polymer Sci., 34, 109, 1959.
6. K. F. O'D r i s c o l l , A. V. T o b o l s k y , J. Polymer Sci., 37, 363, 1959.
7. N. G r a s s i e , J. N. H a y , I. C. M c N e i l l , J. Polymer Sci., 31, 205, 1958.

POLYMERIZATION ON A POTASSIUM — CARBON BLACK CATALYST

V. A. Kargin, V. A. Kabanov, T. K. Metelskaya

Summary

The low temperature polymerization of a number of monomers in toluene over a K carbon black catalyst has been investigated. The catalyst has been found to bring about the polymerization of vinyl monomers with strongly electronegative groups (methylmethacrylate, methylacrylate, acrylonitrile) at low temperatures (up to —85° C). It has been suggested that polymerization in these systems takes place according to an ion-radical mechanism.

In the presence of such a catalyst rapid polymerization of styrene at 20° also takes place. An anionic mechanism has been proposed for this process.