

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
СИСТЕМЫ ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА —
ДИМЕТИЛАНИЛИН. I**

M. Ф. Маргаритова, С. Д. Евстратова

Одним из основных вопросов в области полимеризации, осуществляющейся при помощи аминов, является вопрос о механизме реакции между аминами и перекисными соединениями, природе образующихся продуктов и их влиянии на процессы полимеризации. Выяснению этих вопросов были посвящены работы многих исследователей. Вместе с тем работами Юй Цяо [1] была показана возможность инициирования полимеризации не только в присутствии системы перекиси — амины, но и в присутствии таких систем, где вместо перекиси были взяты некоторые карбоновые кислоты и их производные.

Недавно была также указана возможность использования для инициирования системы диметиланилин — трихлоруксусная кислота (см. литературу [2]).

Данная работа посвящена полимеризации метилметакрилата (ММА), протекающей под влиянием инициирующей системы: органическая кислота — диметиланилин (DMA). Так как при постановке предварительных

опытов нами было замечено влияние света на процесс полимеризации (MMA) в присутствии такой системы, то исследование велось как в «тении», так и при облучении ультрафиолетовым светом.

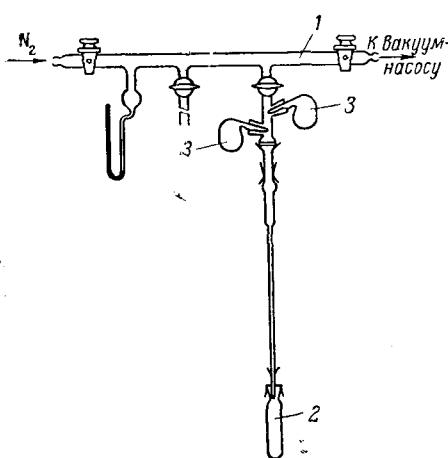


Рис. 1. Дозировочная гребенка и дилатометр

В одну из ампул на шлифе 3 дозировали мономер с растворенной в нем кислотой, в другую — с растворенным DMA; количество мономера в обеих ампулах соответствовало объему данного дилатометра.

Все опыты проводили в условиях, исключающих попадание в систему воды и кислорода; колебание температуры допускалось в интервале $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Во всех случаях предварительно достигалась воспроизводимость полученных результатов.

Расхождение между результатами параллельных опытов не превышало 2%.

Экспериментальная часть

DMA дважды перегоняли в токе азота при остаточном давлении 5 мм. Бензойную кислоту (БК) дважды перекристаллизовывали из воды и высушивали в вакуум-экскаторе. MMA очищали от стабилизатора, промывали и сушили хлористым кальцием, затем дважды перегоняли при остаточном давлении 55 мм.

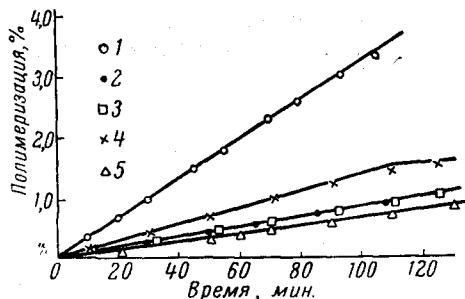
Изучение кинетики «теневой» полимеризации в «массе» проводили дилатометрическим методом. На рис. 1 представлены дозировочная гребенка 1 и дилатометр 2.

Результаты опытов

«Темновая» полимеризация MMA при 70°, инициированная системой БК + DMA. Результаты предварительных опытов показали, что MMA полимеризуется быстрее стирола, а акрилонитрил за 5–6 час. нацело превращается в полимер. В качестве

Рис. 2. Полимеризация метилметакрилата (ММА) и стирола в «массе» в присутствии системы БК + DMA при 70°. [БК] = 0,3 моль/л; [DMA] = 0,3 моль/л

1 — MMA; 2 — термическая полимеризация MMA; 3 — полимеризация MMA с добавкой БК; 4 — полимеризация MMA с добавкой DMA; 5 — стирол



объекта для кинетических исследований был выбран MMA. Как видно из рис. 2, кривые в координатах «% полимеризации — время» имеют значительный начальный прямолинейный участок, что обеспечивало получение точных значений для начальных скоростей полимеризации. Добавка БК не изменяет скорости термической полимеризации MMA, а DMA несколько увеличивает ее.

Полимеризация MMA в присутствии системы БК + DMA при эквимолярных соотношениях. Были поставлены опыты по полимеризации MMA в присутствии БК и DMA, взятых в эквимолялярных соотношениях в широком интервале концентраций. Результаты представлены на рис. 3, где видно, что скорость полимеризации MMA возрастает с увеличением концентрации реагирующих веществ. На основании данных рис. 4 установлено,

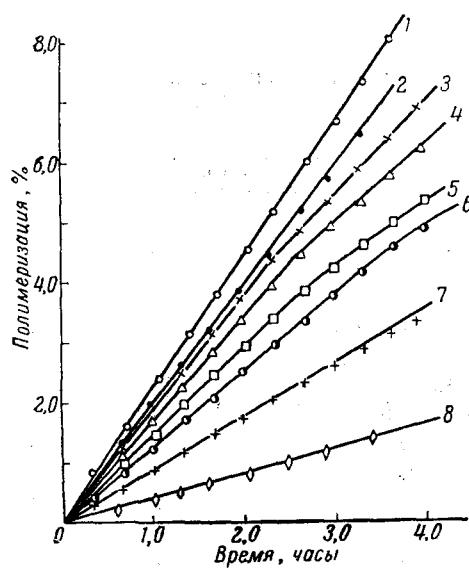


Рис. 3

Рис. 3. Полимеризация MMA в «массе» при 70° в присутствии БК + DMA при эквимолярном соотношении:

1 — [БК] = [DMA] = 0,6; 2 — [БК] = [DMA] = 0,5; 3 — [БК] = [DMA] = 0,4; 4 — [БК] = [DMA] = 0,3; 5 — [БК] = [DMA] = 0,2; 6 — [БК] = [DMA] = 0,1; 7 — [БК] = [DMA] = 0,05 моль/л; 8 — термическая полимеризация

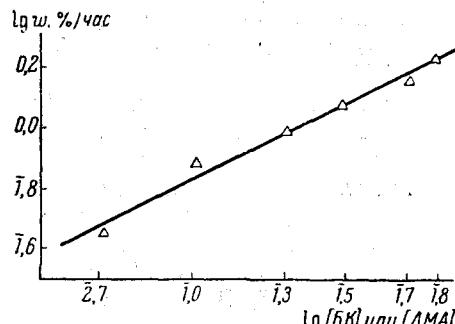


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость \lg скорости полимеризации от \lg концентрации БК и DMA при их эквимолярном соотношении; $n = 0,5$

что для эквимолекулярных соотношений БК и DMA порядок реакции равен 0,5, т. е. скорость полимеризации MMA описывается уравнением:

$$w = k [БК]^{1/2} \text{ или } w = k [DMA]^{1/2},$$

где $[БК]$ и $[DMA]$ — концентрации БК и DMA.

Полимеризация MMA при постоянной концентрации БК и различных концентрациях DMA. Было проведено три серии опытов при постоянной концентрации БК (0,2; 0,3 и 0,4 моль/л) и различных концентрациях DMA (от 0,05 до 0,6 моль/л).

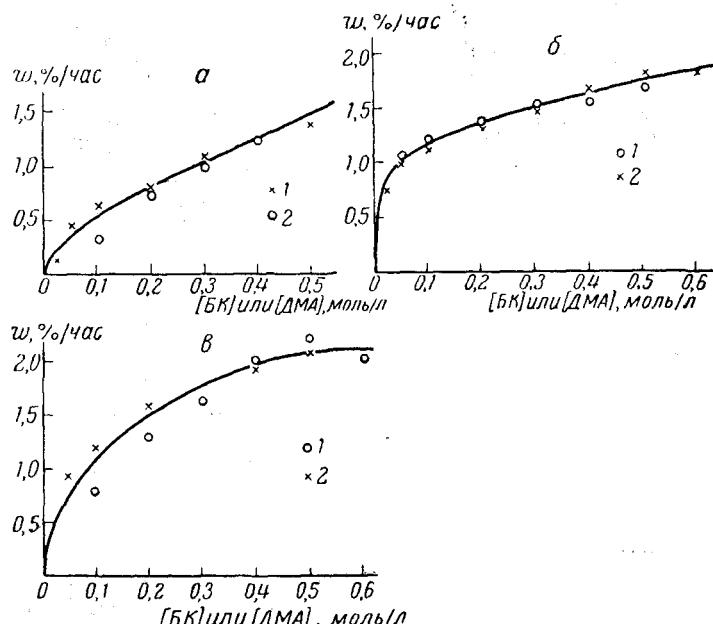


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации MMA в массе (в присутствии БК + DMA; 70°) от концентрации одного из компонентов:

- a: 1 — $[БК] = 0,2 \text{ моль/л} = \text{const}$; 2 — $[DMA] = 0,2 \text{ моль/л} = \text{const}$;
 б: 1 — $[БК] = 0,3 \text{ моль/л} = \text{const}$; 2 — $[DMA] = 0,3 \text{ моль/л} = \text{const}$;
 в: 1 — $[БК] = 0,4 \text{ моль/л} = \text{const}$; 2 — $[DMA] = 0,4 \text{ моль/л} = \text{const}$

Результаты опытов представлены на рис. 5, а, б и в. Во всех случаях скорость полимеризации MMA возрастает с увеличением концентрации DMA.

Полимеризация MMA при постоянной концентрации DMA и различных концентрациях БК. Исследования проводили при постоянной концентрации DMA (0,2, 0,3 и 0,4 моль/л) и различных концентрациях БК (от 0,05 до 0,6 моль/л). Результаты представлены на рис. 5, а, б и в, где видно, что скорость полимеризации MMA возрастает с увеличением концентрации БК.

Полимеризацию MMA в присутствии БК + DMA проводили при 50, 60, 70 и 80°. Во всех опытах концентрации БК и DMA были равны 0,3 моль/л. Для «темновой» полимеризации MMA значение общей энергии активации полимеризации оказалось равным $13,2 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$.

Полимеризация MMA в присутствии DMA и различных органических кислот при 70°. Кроме опытов с БК, ставили опыты по полимеризации MMA в присутствии DMA и других карбоновых кислот: уксусной,monoхлоруксусной и трихлоруксусной. Во всех случаях концентрации кислоты и амина равнялись 0,3 моль/л. На рис. 6 представлены результаты этих опытов. При рассмотрении графиков видно, что скорость полимеризации MMA возрастает с увели-

чением константы диссоциации кислоты, причем в случае применения трихлоруксусной кислоты наступает рано предел полимеризации.

На рис. 7 приведены результаты опытов полимеризации MMA в присутствии системы трихлоруксусная кислота (ТХУ) + DMA при эквимолекулярном соотношении компонентов и при избытке амина $[DMA] = 0,3 \text{ моль/л}$, $[TXU] = 0,1 \text{ моль/л}$. Видно, что с увеличением концентрации реагирующих веществ при их эквимолекулярном соотношении скорость полимеризации MMA возрастает, но раньше наступает предел полимеризации. Из сравнения кривых 1 и 2 рис. 7 видно, что с увеличением концентрации DMA при постоянной концентрации TXU начальная скорость полимеризации MMA возрастает, но предел полимеризации наступает раньше, чем при эквимолекулярном соотношении компонентов.

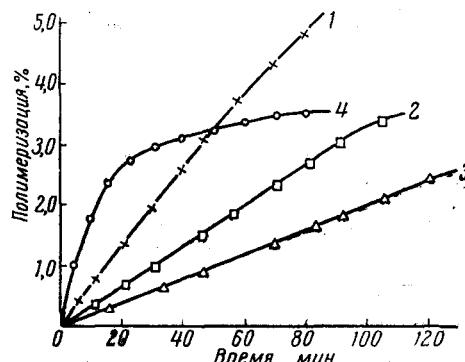


Рис. 6

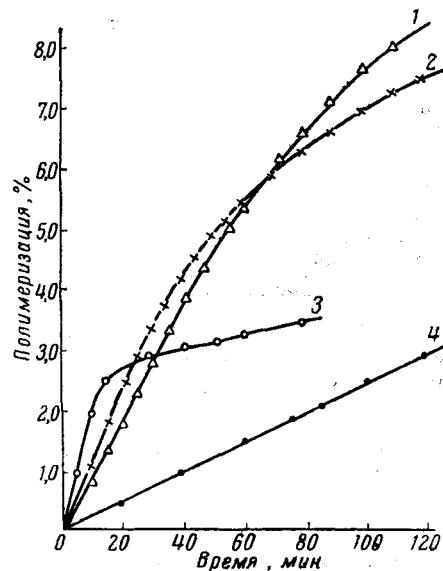


Рис. 7

Рис. 6. Полимеризация метилметакрилата в «массе» в присутствии диметиламина и различных органических кислот при 70° $[DMA] = [\text{кислота}] = 0,3 \text{ моль/л}$:

1 — монохлоруксусная кислота ($K = 1,4 \cdot 10^{-3}$); 2 — бензойная кислота ($K = 6,46 \cdot 10^{-5}$); 3 — уксусная кислота ($K = 1,16 \cdot 10^{-5}$); 4 — трихлоруксусная кислота ($K = 2 \cdot 10^{-1}$)

Рис. 7. Полимеризация метилметакрилата в «массе» в присутствии диаметиламина и трихлоруксусной кислоты (ТХУ) при 70° :

1 — $[TXU] = [DMA] = 0,10 \text{ моль/л}$; 2 — $[TXU] = 0,1 \text{ моль/л}$; $[DMA] = 0,3 \text{ моль/л}$; 3 — $[TXU] = [DMA] = 0,3 \text{ моль/л}$; 4 — $[БК] = [DMA] = 0,1 \text{ моль/л}$

Сополимеризация MMA и стирола, инициированная системой БК + DMA. Для выяснения характера инициирования полимеризации под влиянием системы БК + DMA были поставлены опыты по сополимеризации MMA со стиролом при эквимолекулярном соотношении их в смеси. При сравнении полученных данных по содержанию углерода и водорода в сополимере с данными Данли и Кэй [3] оказалось, что реакция идет по радикальному механизму.

Обсуждение результатов

Зависимость начальной скорости полимеризации MMA от концентраций БК и DMA при их эквимолекулярных отношениях в изученной области описывается следующим уравнением:

$$w = k [БК]^{1/2} = k [DMA]^{1/2}, \quad (1)$$

как это видно из рис. 8, прямая 1.

Аналогичные результаты по полимеризации MMA в присутствии БК и DMA были получены Юй Цяо [1], и им впервые был предложен механизм инициирования этой системой.

Наиболее простым объяснением зависимости (1) является предположение о существовании равновесия $(\text{ДМА}) + (\text{БК}) \rightleftharpoons$ активный комплекс, которое почти полностью сдвинуто в сторону образования комплекса.

Расход комплекса сопровождается образованием свободных радикалов, захватывающих мономером. Тогда при любых соотношениях компонентов в исходной смеси скорость инициирования будет определяться концентрацией только того компонента, который находится в меньшем количестве относительно стехиометрического соотношения.

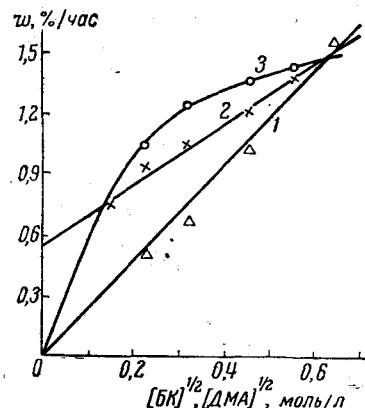
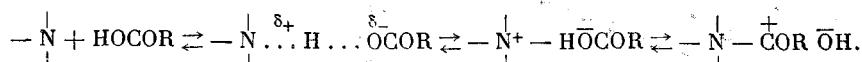


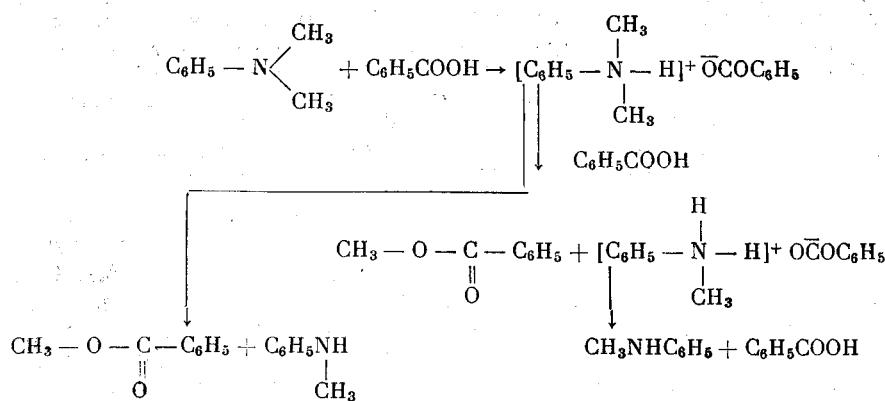
Рис. 8. Зависимость начальной скорости «темновой» полимеризации ММА в «массе» при 70° от $[\text{БК}]^{1/2}$ и $[\text{ДМА}]^{1/2}$:

1 — $[\text{БК}] = [\text{ДМА}] = 0,3$ моль/л; 2 — $[\text{ДМА}] = 0,3$ моль/л; 3 — $[\text{БК}] = 0,3$ моль/л

БК и ДМА в растворе мономера могут образовывать комплексные соединения различного вида, находящиеся в равновесных отношениях друг с другом и молекулами БК и ДМА, например:



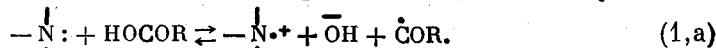
Распад этих комплексных соединений может быть или эффективным, т. е. сопровождаться образованием свободных радикалов, или неэффективным. Примером неэффективного распада может служить гофмановское разложение четвертичных аммониевых солей, которое в случае ДМА и БК, согласно Родионову и Сеткиной [4], протекает по схеме:



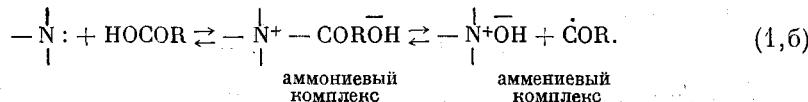
с образованием монометиланилина и метилового эфира бензойной кислоты.

Юй Цяо [1], изучая взаимодействие БК с ДМА, показал, что образование монометиланилина и этилового эфира бензойной кислоты наблюдается при избытке БК над стехиометрическим соотношением компонентов, тогда как при этом соотношении никаких продуктов распада выделить не удалось.

Эффективную реакцию между ДМА и БК можно представить в виде передачи одного из электронов неподеленной пары атома азота молекуле БК:

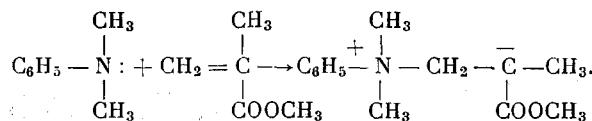


Эта реакция так же, как известные реакции окислительно-восстановительного инициирования, ведет к образованию ионов и радикалов. Вероятность возникновения ионов (аммониевого и гидроксила) неизбежно связана с полярными свойствами среды, в которой протекает эта реакция. Такое предположение соответствует результатам опытов по полимеризации ММА, проведенной в присутствии БК и ДМА в растворителях различной полярности. Можно представить, что реакция (1, а) протекает по стадийному механизму:



Если обозначить исходные концентрации БК и ДМА через $[B]$ и $[A]$, то в опытах при эквимолекулярных соотношениях компонентов будет $[B] = [A] = [BA]$. Константа скорости, вычисленная в условных единицах, из рис. 8 в соответствии с уравнением (1) оказалась равной 0,0382.

Если в исходной смеси $[A] > [B]$, то наряду с процессом полимеризации ММА, протекающим под влиянием комбинированной системы БК + DMA, идет процесс полимеризации ММА в присутствии одного только DMA (рис. 8, прямая 2). И в этом случае можно представить, что процесс полимеризации протекает через стадию образования промежуточного комплекса, образующегося путем взаимодействия DMA с MMA, так как последний можно рассматривать как производное кислоты:



Тогда общая скорость полимеризации может быть представлена следующим образом:

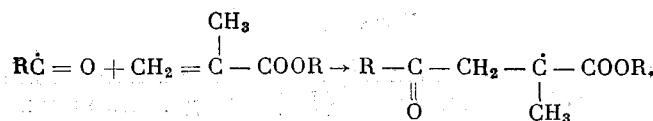
$$w_{05} = w_1 + w_2$$

где $w_{об}$ — общая скорость полимеризации MMA; w_1 — скорость полимеризации MMA в присутствии одного ДМА; w_2 — скорость полимеризации MMA в присутствии системы БК + ДМА.

Так как по условиям опытов $[A] \gg [B] = [AB]$, то общая скорость полимеризации

$$w_{06} = k_1 ([A] - [B]) + k_2 [B]^{1/2}. \quad (2)$$

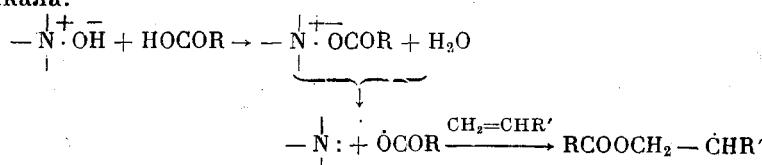
В этих условиях инициирование полимеризации MMA осуществляется только радикалом COR , так как участие аммиевого положительного ион-радикала, защищенного противоионом, в инициировании MMA (электроноакцепторный заместитель) является маловероятным:



Как видно из табл. 1, уравнение (2) находится в хорошем согласии с опытными данными, что не противоречит заложенным в нем предположениям.

При условии, что в исходной смеси $[B] > [A]$, в процесс инициирования, наряду с бензольным радикалом, вовлекается также аммениевый ион-радикал вследствие реакции, ведущей к образованию бензоатного

радикала:



В этом случае общая скорость полимеризации MMA может быть представлена как

$$w_{\text{об}} = k_2 [A]^{1/2} + k_3 ([B] - [A])^{1/2}, \quad (3)$$

где $k_2[A]^{1/2} = w_2$ — скорость полимеризации MMA при $[B] = [A] = [BA]$; $k_3([B] - [A])^{1/2} = w_3$ — скорость полимеризации MMA, обусловленная избытком $[B]$ над $[A]$.

С уменьшением значения разности $([B] - [A])$ скорость полимеризации MMA уменьшается, приближаясь к наблюдаемой скорости при $[B] = [A]$. Эти закономерности наблюдаются и на опыте (рис. 8, кризая 3). Результаты сведены в табл. 2.

Таблица 1
Общая скорость полимеризации MMA при 70° в присутствии системы БК + DMA, вычисленная по уравнению (2)
($[A] = 0,3$ моль/л; $k_1 = 0,0292$; $k_2 = 0,0382$)

$[B]$, моль/л	w_1	w_2	$w_{\text{выч}}$	$w_{\text{опытн}}$
0	0,00875	0	0,00875	
0,02	0,008176	0,0054	0,04358	0,0125
0,05	0,00730	0,00853	0,01583	0,01583
0,10	0,00584	0,0121	0,01794	0,0175
0,20	0,00292	0,0171	0,02002	0,0200
0,30	0	0,0210	0,0210	0,0233

Таблица 2
Общая скорость полимеризации MMA при 70° в присутствии системы БК + DMA, вычисленная по уравнению (3)
($[B] = 0,3$ моль/л; $k_2 = 0,0382$; $k_3 = 0,0182$)

$[A]$, моль/л	w_2	w_3	$w_{\text{выч}}$	$w_{\text{опытн}}$
0,05	0,00840	0,0091	0,01750	0,01750
0,10	0,0124	0,0080	0,0204	0,0200
0,20	0,0168	0,0057	0,0225	0,0225
0,30	0,021	—	0,0210	0,0233

Выводы

1. Проведена «темновая» полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии бензойной кислоты (БК) и диметиланилина (DMA) в «массе» при различных соотношениях компонентов инициирующей системы.

2. Скорость полимеризации MMA в присутствии DMA + органическая кислота возрастает с увеличением константы диссоциации последней.

3. По составу сополимера стирола с MMA, полученного в присутствии БК + DMA, показано, что процесс протекает по радикальному механизму.

4. Инициирование полимеризации при помощи системы кислота + + ДМА протекает через стадию образования комплекса. Распад комплекса из БК и ДМА сопровождается образованием аммониевого ион-радикала, иона гидроксила и бензоильного радикала, которые инициируют полимеризацию.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Юй Цяо, Кандидатская диссертация, МИХТ им. Ломоносова, М., 1958.
2. U. Ryoichi, Bull. Chem. Soc., Japan, 31, 685, 1958.
3. R. Dannley, E. Kay, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1046, 1955.
4. В. Н. Сеткина, Докторская диссертация, ИОХ АН СССР, 1950.

POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE IN THE PRESENCE OF THE SYSTEM: ORGANIC ACID—DIMETHYLANILINE I.

M. F. Margaritova, S. D. Evstratova

Summary

In harmony with Yui Tsyao's data the possibility has been confirmed of initiating polymerization by the system: organic acid-dimethylaniline. The results of the bulk polymerization of methyl methacrylate in the presence of this system showed that the polymerization rate increases with the dissociation constant of the acid, the process proceeding by a radical mechanism. A possible mechanism for the initiation has been suggested.