

УДК 66.095.264+678.744

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

LIV. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
ДИФТОРАНГИДРИДА *n*-БУТИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ*A. С. Малошицкий, Г. С. Колесников, Т. Н. Малиновская*

Ранее одним из нас и Ермолаевой [1] было показано, что дифторангидрид *n*-бутилборной кислоты является катализатором полимеризации метилметакрилата, стирола и акрилонитрила. Однако при проведении этих опытов, носивших поисковый характер, не было принято мер для полного устранения из системы следов влаги и кислорода. Можно было предположить, что катализитическим эффектом обладает не сам дифторангидрид *n*-бутилборной кислоты, а продукты его взаимодействия с кислородом или водой.

Это предположение подтверждалось несходимостью параллельных опытов, проведенных нами при работе с инертными газами, осушеными различными способами.

В качестве рабочего газа был выбран аргон, очищенный от кислорода и влаги барботированием через жидкий сплав калия и натрия [2] с высотой барботажного слоя 70—80 см. При осушке метилметакрилата фосфорным ангидридом было найдено, что конверсия метилметакрилата (ММА) в полимер при 30° и концентрации дифторангидрида *n*-бутилборной кислоты (ДФБК), равной 0,15 мол. %, за 100 мин. составляет всего 0,02 %, т. е. практически равна нулю. Следует иметь в виду, что установка для очистки газов весьма опасна в работе и требует специальных мер предосторожности.

Для выяснения механизма каталитического действия ДФБК в данной работе было изучено влияние добавок воды на полимеризацию MMA. При пропускании сухого воздуха через ДФБК нами было показано, что он легко окисляется на воздухе с образованием перекисей, вызывающих обычную радикальную полимеризацию, поэтому такая система нами подробно не изучалась.

Для выяснения влияния добавки воды на скорость полимеризации MMA в присутствии ДФБК была проведена серия опытов при 30°. Концентрация ДФБК составляла 0,15 мол. % от MMA, концентрация воды — от 10 до 80 мол. %, считая на ДФБК. Полимеризацию проводили в дилатометрах, причем для каждой концентрации воды было проведено не менее четырех опытов, дающих результаты, сходящиеся в пределах ошибки опыта.

Изменение объема при полном превращении мономера в полимер было взято из работы Шульца [3].

Полученные средние результаты приведены в таблице. Константу скорости рассчитывали как для реакции первого порядка.

Из таблицы видно, что скорость полимеризации зависит от количества прибавленной воды (при постоянной концентрации ДФБК) и является максимальной при введении в реакционную систему 50 мол. % (от катализатора) воды.

Полимеризация метилметакрилата в присутствии дифторангидрида *n*-бутилборной кислоты (ДФБК) и воды

| Продолжительность реакции, мин. | Выход полимера, % | Скорость полимеризации, $\text{v} \cdot 10^3$, %/мин. | Константа скорости реакции $k \cdot 10^5$, сек ⁻¹ | Продолжительность реакции, мин. | Выход полимера, % | Скорость полимеризации, $\text{v} \cdot 10^3$, %/мин. | Константа скорости реакции $k \cdot 10^5$, сек ⁻¹ |
|---------------------------------|-------------------|--|---|---------------------------------|-------------------|--|---|
| 10 мол. % воды от ДФБК | | | | | | | |
| 10 | 0,33 | 3,3 | 4,2 | 2 | 0,48 | 24,0 | 34,5 |
| 20 | 0,64 | 3,2 | 3,8 | 6 | 1,34 | 22,3 | 35,2 |
| 30 | 0,95 | 3,2 | 5,2 | 8 | 1,80 | 23,0 | 37,9 |
| 45 | 1,36 | 3,0 | 4,2 | 10 | 2,26 | 22,6 | 34,2 |
| Среднее | 3,2 | 4,4 | | 14 | 3,10 | 22,4 | 35,6 |
| 20 мол. % воды от ДФБК | | | | | | | |
| 14 | 0,75 | 5,4 | 8,2 | 50 мол. % воды от ДФБК | | | |
| 16 | 0,81 | 5,1 | 8,4 | 12 | 1,82 | 15,2 | 25,0 |
| 18 | 0,87 | 4,8 | 8,1 | 16 | 2,38 | 15,0 | 25,8 |
| 20 | 0,95 | 4,8 | 7,5 | 18 | 2,62 | 14,6 | 25,6 |
| 22 | 1,02 | 4,6 | 7,5 | 24 | 3,40 | 14,0 | 23,8 |
| Среднее | 4,9 | 7,9 | | 28 | 3,86 | 14,2 | 23,3 |
| 30 мол. % воды от ДФБК | | | | | | | |
| 5 | 0,85 | 17,0 | 24,6 | 36 | 4,75 | 14,2 | 22,2 |
| 10 | 1,62 | 16,2 | 24,9 | Среднее | 14,5 | 24,3 | |
| 18 | 2,66 | 14,7 | 24,7 | 60 мол. % воды от ДФБК | | | |
| 20 | 2,86 | 14,3 | 24,2 | 10 | 0,60 | 6,0 | 8,8 |
| 22 | 2,96 | 14,8 | 22,3 | 15 | 0,88 | 5,9 | 9,0 |
| Среднее | 15,4 | 24,1 | | 20 | 1,20 | 6,0 | 9,8 |
| 40 мол. % воды от ДФБК | | | | | | | |
| 2 | 0,38 | 19,0 | 25,0 | 25 | 1,48 | 5,9 | 8,8 |
| 4 | 0,75 | 18,7 | 28,8 | 30 | 1,69 | 5,6 | 8,5 |
| 6 | 1,10 | 18,3 | 30,7 | Среднее | 5,9 | 9,0 | |
| 8 | 1,40 | 17,5 | 28,8 | 80 мол. % воды от ДФБК | | | |
| 10 | 1,70 | 17,0 | 28,0 | 10 | 0,60 | 6,0 | 8,8 |
| Среднее | 18,1 | 28,3 | | 15 | 0,88 | 5,9 | 9,0 |
| | | | | 20 | 1,20 | 6,0 | 9,8 |
| | | | | 25 | 1,48 | 5,9 | 8,8 |
| | | | | 30 | 1,69 | 5,6 | 8,5 |

Экспериментальная часть

Дифторангидрид *n*-бутилборной кислоты получают по МакКаскеру и Гланци [4]; т. кип. 35°/744 мм.

Метилметакрилат освобождают от ингибитора промывкой водным раствором щелочи, промывают водой до нейтральной реакции, сушат хлористым кальцием в течение суток и затем в течение суток сушат фосфорным ангидридом. Высущенный MMA перегоняют в вакууме в токе сухого аргона, причем первую треть дистиллата отбрасывают и собирают MMA с т. кип. 35°/60 мм. MMA хранят в атмосфере сухого аргона в приемнике (круглодонная колба со шлифом).

Воду, добавляемую в реакционную систему, дважды перегоняют.

Очистка аргона. Применяемый для очистки аргона сплав калия с натрием готовят внесением в круглодонную колбу под слой абсолютного гептана кусочков калия и натрия. Сплавление происходит самопроизвольно в течение суток. Сплав должен содержать от 23 до 50 вес. % натрия. Гептан сливают со сплава и остатки гептана отгоняют в вакууме при умеренном нагревании, колбу продувают аргоном и закрывают ее насадкой для промывалки (на шлифу). Сплав из колбы передавливают аргоном в колонки очистительной системы, наполненные насадкой из коротких стеклянных трубок. Очистительная система состоит из трех колонок со сплавом, двух предохранительных емкостей (на входе и выходе газа), ртутного маностата (высота столба ртути 10—15 см) на входе газа, буферной емкости и сернокислотного маностата (высота столба концентрированной серной кислоты 70 см) на выходе газа. Все соединения в системе на шлифах. Установку для очистки аргона помещают в металлический короб, на дне которого находится слой масла. Пе-

переднюю часть короба и крышку изготавливают из органического стекла, что позволяет наблюдать за работой установки.

Заполнение шариковых ампул катализатором. Для заполнения ампул катализатором нами был сконструирован специальный прибор, чертежи и описание которого мы приводим, так как, по нашему мнению, он может быть использован во многих случаях заполнения ампул веществами, реагирующими с влагой и кислородом воздуха. Устройство прибора ясно из рис. 1.

Насадка I служит для перевода катализатора из ампулы, в которой он хранился, в емкость I; насадка II служит для заполнения маленьких шариковых ампул катализатором из емкости I. Ампулу с катализатором на прочной нити подвешивают к трубке-валу 2, служащему для установки ампулы в кольце 3 из нержавеющей стали. Подвижная воронка 4, перемещающаяся относительно неподвижной воронки 5 при помощи трубки-вала 6, подбрана таким образом, чтобы ее длинный конец свободно проходил сквозь пробку крана в емкость I в случае перемещения

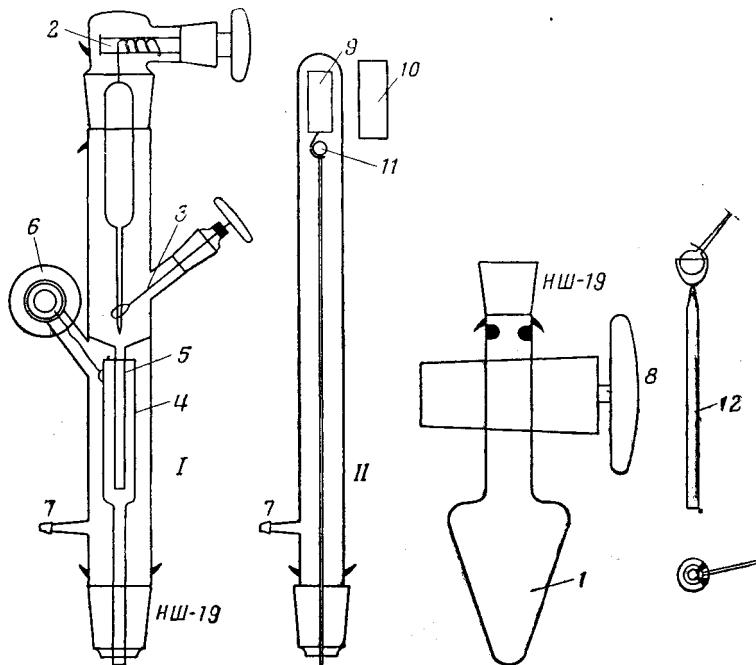


Рис. 1. Прибор для заполнения ампул катализатором.

Пояснения в тексте

воронки в крайнее нижнее положение и находился над пробкой в крайнем верхнем положении.

Надевают насадку I на шлиф НШ-19 и многократно попеременно вакуумируют и продувают аргоном всю систему через штуцер 7. Опускают воронку 4 в крайнее нижнее положение и поворотом кольца 3 вскрывают ампулу. Обычно катализатор легко стекает через воронки 4 и 5 в емкость I; иногда приходится слегка вакуумировать прибор.

Вращением маховика трубки-вала 6 воронку 4 поднимают и кран 8 закрывают, после чего насадку I снимают и заменяют насадкой II. Предварительно к цилиндрическому магниту 9*, находящемуся в насадке II и удерживаемому в верхнем положении при помощи магнита 10, подвешивают на проволочке вскрытую взвешенную шариковую ампулу емкостью 0,2—0,4 мл с длинным концом. Шариковые ампулы изготавливают из толстостенной стеклянной трубки, помещают в цилиндрическую стеклянную емкость и нагревают в сушильном шкафу при 100—120° в течение 1 часа, после чего емкость многократно вакуумируют, заполняют сухим аргоном, не содержащим кислорода, и дают ампулам остыть в атмосфере аргона. Остывшие ампулы запаивают и взвешивают.

Насадку II надевают на шлиф НШ-19 и промывают аргоном, свободным от кислорода и влаги, и в атмосфере аргона открывают кран 8. При помощи магнита 10 опускают цилиндрический магнит 9 и шариковую ампулу 11 так, чтобы оттянутый

* Лучше всего использовать цилиндрический магнит от звонковой системы телефона аппарата.

конец ампулы вошел в катализатор. Создают в системе вакуум (если необходимо, содержимое колбы 1 предварительно охлаждают до желаемой температуры), затем вводят в систему аргон, в результате чего в ампулу поступает некоторое количество катализатора; если же заполнение ампулы недостаточно, вакуумирование и ввод аргона повторяют. При помощи магнитов 9 и 10 ампулу поднимают в верхнее положение, закрывают кран 8, отсоединяют насадку II от колбы 1 и быстро помещают кончик ампулы в ток сухого аргона. Ампулу извлекают из насадки II, продолжая обдувать ее оттянутый конец аргоном, охлаждают смесью сухого льда и ацетона и запаивают на микрогорелке. Взвешиванием ранее отрезанного конца ампулы, отпаянного конца ампулы и ампулы с катализатором определяют количество катализатора в ампуле. Для удержания шариковой ампулы при оттайке служит охлажденная смесью сухого льда и ацетона ложечка 12 из кварца.

Заполнение шариковых ампул дважды перегнанной водой проводят аналогичным образом.

Дозировка мономера. Для дозировки сухого и влажного мономера служит прибор, изображенный на рис. 2.

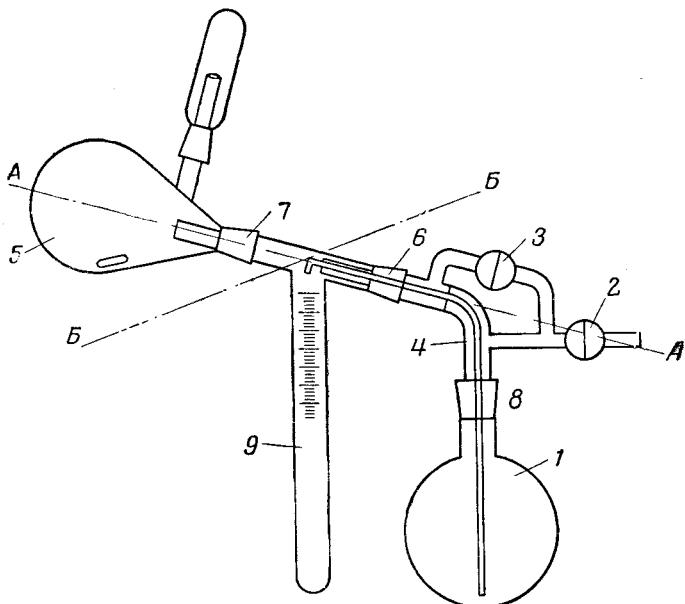


Рис. 2. Прибор для дозировки мономера:

Пояснения в тексте

Дозировочную насадку 4 с надетыми на шлифы 6 и 8 защитными пробирками промывают попаременной подачей вакуума и аргона через кран 2. Снимают пробирку со шлифа 8 и насадку вставляют в токе аргона в колбу с сухим или влажным ММА. Аналогичным способом собирают остальную часть прибора.

При закрытом кране 3 давлением аргона, подаваемого через кран 2, заставляют необходимое количество жидкости из колбы 1 медленно переливаться в мерник 9. Быстро открывают кран 3, сбрасывая избыток жидкости из капилляра в колбу. При некотором навыке заданный объем жидкости отбирается с точностью до 1–2 капель. Прибор переводят из положения А – А в положение Б – Б и поворотом мерника вокруг шлифов 6 и 7 переводят его содержимое в приемник 5. Приемник 5 отсоединяют и аналогичным образом отмеривают второй компонент. На шлифт 6 надевают защитную пробирку, предварительно продутую аргоном. Колбу 1 с насадкой 4 хранят в холодильнике. Аналогичные приборы применялись в дальнейшей работе для дозировки растворителей.

Выводы

1. Изучена скорость полимеризации метилметакрилата в блоке в присутствии дифторангидрида *n*-бутилборной кислоты. Показано, что максимальная скорость полимеризации наблюдается при прибавлении 50 мол. % воды от дифторангидрида *n*-бутилборной кислоты.

2. Разработана конструкция установки для приготовления реакционной смеси и проведения полимеризации.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колосников, Т. И. Ермолова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 236.
2. W. Plaff, K. Hoffmann, Arch. Eisenhüttenwesen, 30, 539, 1959.
3. G. V. Schulz, G. Harborth, Angew. Chemie, 59, 90, 1947.
4. P. A. MacCusker, L. J. Glunz, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4253, 1955.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS

LIV. POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF *n*-BUTYLBORYL DIFLUORIDE

A. S. Maloshchitskii, H. S. Kolesnikov, T. P. Malinovskaya

S u m m a r y

It has been shown that the block polymerization of methyl methacrylate in the presence of *n*-butyrboryl difluoride takes place only on addition of water to the reaction mixture. Maximum reaction rate is reached when the concentration of water is 50 mole % of *n*-butyrboryl difluoride. A dilatometric arrangement has been developed for studying the polymerization of methyl methacrylate initiated by the system *n*-butyrboryl difluoride-water.