

УДК 66.095.264+678.763

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ СИСТЕМЫ
ДИБУТИЛМАГНИЙ — МАГНИЙБУТИЛИОДИД***

И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский

Как мы недавно сообщали [1], при полимеризации хлоропрена под влиянием литийбутила существенную роль играют акты обрыва, что исключает возможность достижения высокой конверсии мономера. В настоящей работе приводятся результаты, полученные при изучении кинетики полимеризации в системе хлоропрен — дибутилмагний — магнийбутитилюид, для которой известны только полукачественные данные [2, 3]. Смешанный возбудитель дибутилмагний — магнийбутитилюид, который мы будем далее называть магнийорганическим компонентом, использовался ранее для полимеризации различных диеновых углеводородов [3, 4]. В данном случае при полимеризации хлоропрена также наблюдается реакция обрыва, но здесь она имеет гораздо меньшее значение, чем для литийбутила.

Экспериментальная часть

Очистка мономера, растворителей и методика проведения полимеризации описаны ранее [1]. Магнийорганический компонент синтезировали из металлического магния и бутилиодида в изопропилбензole в запаянных ампулах [4] при 130°. Образующийся гомогенный раствор, содержащий дибутилмагний и магнийбутитилюид в соотношении, близком к единице, разбавляли гептаном или фракцией очищенного керосина (т. кип. 180—230°) до концентрации 1 моль/л. Суммарную концентрацию магнийорганических соединений при полимеризации определяли ацидиметрическим методом. Расходование магнийорганического компонента оценивали по количеству бутана (который определяли хроматографическим анализом) в газе, образующемся при разложении реакционной смеси подкисленной водой [1].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полимеризацию проводили в гептане или фракции очищенного керосина при концентрации мономера 2—8 и возбудителя 0,01—0,08 моль/л. В указанных условиях полимеризация, протекающая в начальной стадии со скоростью, близкой к постоянной, постепенно замедляется и полностью останавливается до исчерпания мономера. Например, при 40°, $[M] = 6$ и $[C] = 0,08$ моль/л предел достижимой конверсии составляет 55 %. Результаты основных опытов приведены на рис. 1, а и б. Для начальной скорости, которую рассчитывали из конверсии за первые 40 мин., найден порядок 0,95 по возбудителю и 1,09 по мономеру (рис. 2, а и б). При 40°, $[M] = 6$ и $[C] = 0,08$ моль/л через 0,25 мин. после начала полимеризации в реакционной смеси содержится не более 10 % исходного возбудителя, а через 0,5 мин. он полностью отсутствует. Общее содержание

* II сообщение из серии «Полимеризация хлоропрена под влиянием металлоорганических соединений».

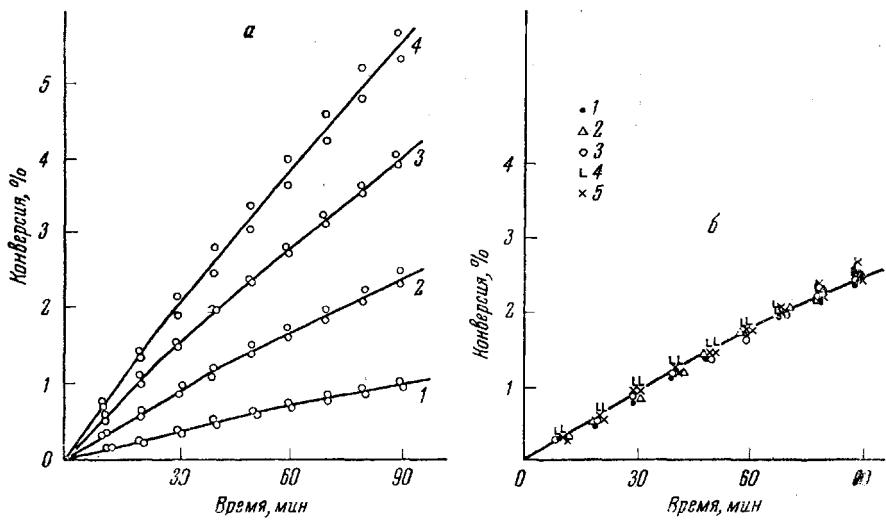


Рис. 1. Кинетика полимеризации хлоропрена при 40°
 а — концентрация (моль/л); мономера — 6; возбудителя: 1 — 0,01; 2 — 0,03; 3 — 0,06;
 4 — 0,065; б — концентрация (моль/л); возбудителя — 0,03; мономера: 1 — 2; 2 — 3,4;
 3 — 4; 4 — 8; 5 — 6

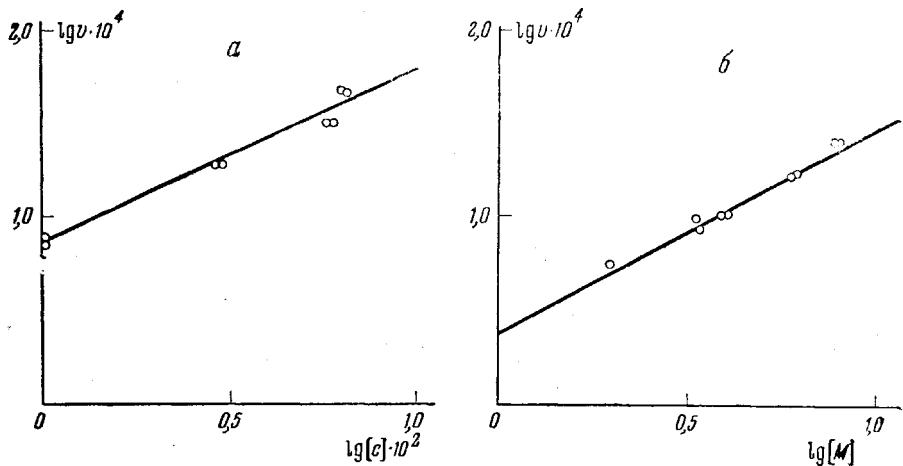
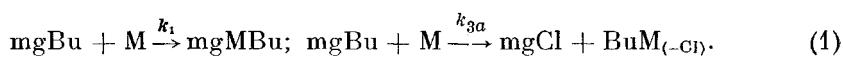


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации хлоропрена: а — от концентрации возбудителя при 40°; концентрация мономера 6 моль/л; б — от концентрации мономера; концентрация возбудителя 0,03 моль/л

магнийорганических соединений через 0,25 мин. составляет 92 % от начального. Далее суммарная концентрация магнийорганических соединений продолжает медленно уменьшаться. Падение концентрации исходного возбудителя можно приписать параллельным реакциям инициирования и гибели *:



* Для системы $[Mg(C_4H_9)_2 + C_4H_9MgJ]$ за эквивалент принимали величину $[Mg(C_4H_9)_2 + C_4H_9MgJ]/3$, обозначая ее через $mg\text{ Bu}$.

Скорость исчезновения исходных магнийорганических соединений может быть выражена уравнением

$$-\frac{d[\text{mgBu}]}{dt} = (k' + k_{3a}) [\text{mgBu}] [\text{M}]. \quad (2)$$

В области малых конверсий мономера обе реакции могут рассматриваться как псевдомономолекулярные. Обозначая $k'_1 = k_1[\text{M}]$, $k'_{3a} = k_{3a}[\text{M}]$ и интегрируя уравнение (2), приходим к выражению:

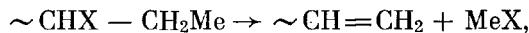
$$(k'_1 + k'_{3a}) = \frac{2,3}{t} \lg \frac{[\text{mgBu}]_0}{[\text{mgBu}]}.$$

Используя вышеприведенные экспериментальные данные и выражение для отношения констант

$$\frac{k'_1}{k'_{3a}} = \frac{[\text{mgR}] - [\text{mgBu}]}{[\text{mgBu}]_0 - [\text{mgR}]},$$

где $[\text{mgR}]$ — концентрация растущих цепей, находим значения индивидуальных констант: $k'_1 = 8,4$ и $k'_{3a} = 0,82 \text{ мин}^{-1}$.

Поскольку наряду с обрывом по типу реакции (1) для галогенсодержащих цепей возможно элиминирование галогена в ходе мономолекулярной реакции [5], например:



была изучена зависимость скорости исчезновения металлоорганических соединений от концентрации мономера. Как следует из рис. 3 (кривые 1 и 2), точки, полученные для разных концентраций мономера, ложатся на одну прямую, что указывает на мономолекулярный характер реакции обрыва. Для константы обрыва при 40, 50 и 60° найдены значения

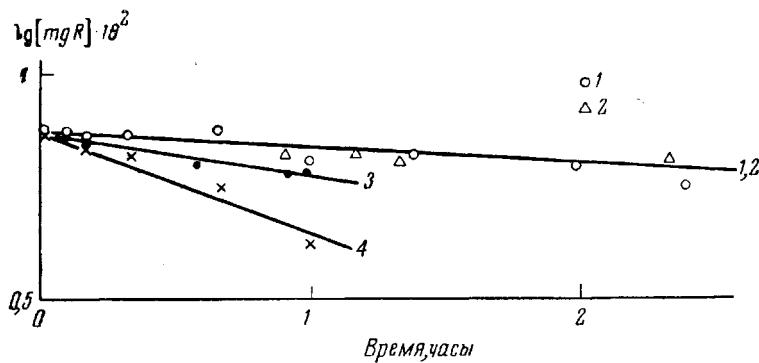


Рис. 3. Изменение суммарной концентрации магнийорганических соединений в ходе процесса полимеризации хлоропрепа.

Температура: 1, 2 — 40°; 3 — 50°; 4 — 60°. Концентрация (моль/л): возвбудителя — 0,08; мономера: 1, 3, 4 — 6; 2 — 2

0,0018, 0,0037 и 0,0087 мин^{-1} соответственно (рис. 3). Энергия активации реакции обрыва, полученная из этих величин, равна $17,9 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ (рис. 4). Таким образом, изменение концентрации растущих цепей может быть выражено уравнением:

$$-\frac{d[\text{mgR}]}{dt} = -k'_1 [\text{mgBu}] + k_3 [\text{mgR}]. \quad (3)$$

Первым членом уравнения (3) можно пренебречь, так как к моменту завершения реакции инициирования (т. е. меньше чем через 1 минуту после начала процесса) он обращается в нуль. С учетом сказанного интегрирование уравнения (3) приводит к

$$[\text{mg R}] = [\text{mg R}]_0 \cdot e^{-k_3 t}, \quad (4)$$

где $[\text{mg R}]_0$ — концентрация растущих цепей в момент завершения реакции инициирования. Величина $[\text{mg R}]_0$, по данным рис. 3, может быть

принята для всего изученного температурного интервала за $0,08 \cdot 0,92 = 0,074 \text{ моль/л}$. Найденный порядок реакции по мономеру и возбудителю приводит к следующему уравнению для начальной скорости полимеризации:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2 [\text{mgR}] [M]. \quad (5)$$

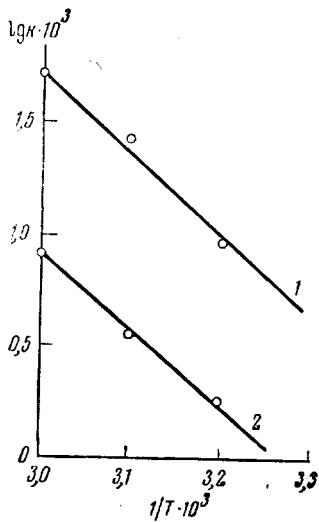


Рис. 4

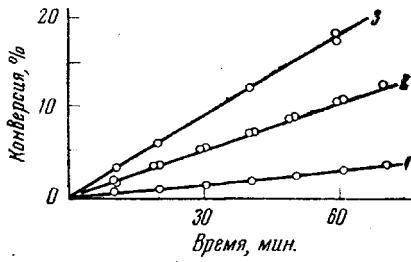


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость констант скорости роста (1) и обрыва (2) при полимеризации хлоропрена под влиянием магнийорганического компонента от температуры.

Концентрация (моль/л): возбудителя — 0,08; мономера — 6

Рис. 5. Кинетика полимеризации хлоропрена при 40° (1), 50° (2) и 60° (3).

Концентрация (моль/л): возбудителя — 0,08; мономера — 6

Комбинируя уравнения (4) и (5), получаем выражение

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2 [\text{mgR}]_0 e^{-k_3 t} [M],$$

интегрирование которого приводит к

$$-\ln \frac{[M]}{[M]_0} = \frac{k_2 [\text{mgR}]_0}{k_3} (1 - e^{-k_3 t}).$$

Разлагая в ряд величину $-\ln [M]/[M]_0$ и ограничиваясь первым членом, что допустимо в области малой конверсии мономера, приходим к выражению:

$$\frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = \frac{k_2 [\text{mgR}]_0}{k_3} (1 - e^{-k_3 t}). \quad (6)$$

Используя уравнение (6), данные опытов по полимеризации, проведенных при разных температурах (рис. 5), и найденные величины k_3 для

тех же температур, получаем значения k_2 для 40, 50 и 60° соответственно: 0,0092, 0,0261 и 0,0495 л/моль · мин. Эти значения отвечают энергии активации $16,5 \pm 0,5$ ккал/моль (рис. 4). Как установлено, средний вискозиметрический молекулярный вес полихлорпрена, вычисленный по формуле [6] $\eta = 1,55 \cdot 10^{-4} M^{0.71}$ (в бензole), в начальной стадии полимеризации непрерывно возрастает (таблица). Это подтверждает кинетическую схему, в соответствии с которой рост цепи представляет собой последовательный металлоорганический синтез.

Образующиеся в изученных условиях полимеры теряют растворимость в бензole при достижении определенной конверсии (например, в случае полимеризации при 40° при выходе полимера ~40%).

Микроструктура полихлорпрена, образующегося под влиянием магнийорганических соединений, практически совпадает со структурой, типичной для полимеров, получаемых свободнорадикальной полимеризацией хлоропрена*.

Авторы выражают глубокую признательность А. А. Короткову за полезные замечания.

Выводы

- Изучена кинетика полимеризации в системе хлоропрен — дибутилмагний — магнийбутилийодид, определены константы скоростей и энергия активации реакций роста и обрыва.

- Полученные результаты указывают на анионный механизм процесса.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 X 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Б. Л. Ерусламский, И. Г. Красносельская, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., 6, 1294, 1964.
- Б. Л. Ерусламский, А. В. Меркурьева, Н. П. Байкова, Высокомолек. соед., 3, 793, 1961.
- В. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусламский, А. П. Кавуненко, А. В. Меркурьева, Высокомолек. соед., 4, 1333, 1962.
- Ван Фо-сун, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусламский, Высокомолек. соед., 2, 541, 1960.
- A. Guyot, Ph. Q. Tho, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Париж, 1963.
- N. Mochel, J. Nichols, Industr. and Engng. Chem., 43, 154, 1951.

THE SYSTEM CHLOROPRENE — DIBUTYLMAGNESIUM — BUTYLMAGNESIUM IODIDE

I. G. Krasnoselskaya, B. L. Erusalimskii

Summary

The kinetics of the polymerization of chloroprene in a hydrocarbon medium in the presence of the mixed initiator dibutylmagnesium — butylmagnesium iodide have been investigated. The initial polymerization rate is of the first order with respect to both initiator and monomer. The rate constants of the elementary reactions and the activation energies of chain propagation and termination have been determined. The results obtained point out to an anionic mechanism of the reaction. The microstructure of the polymers practically coincides with that known for the polymer prepared by the radical polymerization of chloroprene.

* Данные о микроструктуре полимеров получены Е. И. Покровским и Г. В. Любимовой.

Зависимость молекулярного веса полихлорпрена от глубины полимеризации

(Концентрация (моль/л): мономер — 6,0; возбудитель — 0,08; температура 40°)

Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, %	M
1	3,24	33100
	3,30	32100
2	6,95	57500
	6,85	59100
3	10,03	83200
	9,70	85500