

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Успехи химии, 34, 1086, 1965.
2. Р. И. Кавалюнас, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1966, № 3, 54.
3. Р. И. Кавалюнас, Г. А. Шерпнева, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 240, 1966.
4. А. А. Гулина, Р. Марупов, Р. Г. Жбанков, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 1997, 1964.
5. Н. И. Гарбуз, Р. Г. Жбанков, Р. И. Кавалюнас, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А9, 123, 1967.
6. J. Fagaone, J. Ragasacco, C. Corgrossi, J. Appl. Polymer Sci., 5, 16, 1961.
7. Е. И. Беренштейн, Диссертация, 1966.
8. Р. П. Свистунова, Б. И. Айходжаев, Ю. Л. Погосов, Пласт. массы, 1966, № 6, 57.
9. О. К. Иоанидис, Ю. Л. Погосов, Б. И. Айходжаев, Р. Розыхунов, Б. Н. Кряжев, Л. В. Гурковская, Химич. волокна, 1966, № 3, 58.

УДК 66.095.26:678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА *n*-БУТИЛЛИТИЕМ

A. A. Коротков, B. H. Красулина

Отсутствие заместителя у α -углеродного атома молекулы метилакрилата (МА) в сравнении с молекулой метилметакрилата (ММА) оказывает значительное влияние на кинетический ход процесса полимеризации его *n*-бутиллитием. В таблице показано, что в условиях, когда MMA полимеризуется до глубины в 78%, полимеризация MA не имеет места. Весь катализатор в данном случае дезактивируется.

При увеличении концентрации катализатора в 3 раза MA можно заполимеризовать на 48% за 4 минуты. Дальнейшая выдержка во времени дает увеличение выхода только до 59%, в то время как полимеризация MMA в этих условиях протекает с меньшей скоростью и конверсия достигает 88%. На рис. 1 и 2 для сравнения приведены кинетические кривые полимеризации MA и MMA в среде толуола и гексана. Более крутой подъем кривых полимеризации MA как в среде толуола, так и в среде гексана свидетельствует о большей скорости процесса. Но факт, что при такой сравнительно большой концентрации катализатора процесс не удается довести до конца, является следствием того, что обрыв протекает также с большой скоростью. На рис. 1 приведены кинетические кривые для трех температур. Если кривые при -80° и -50° укладываются в представление об увеличении скорости реакции с повышением температуры, то при -30° о повышении скорости

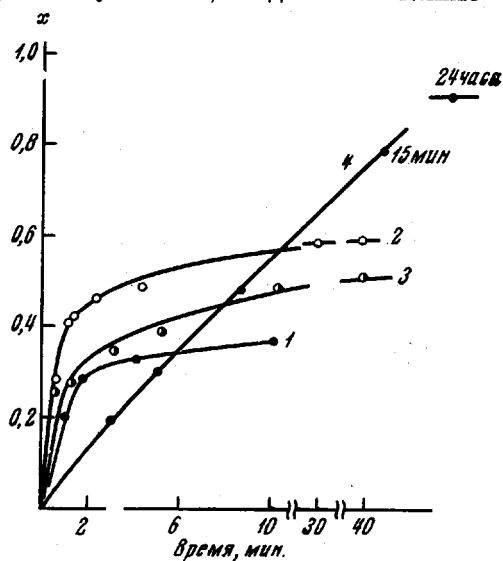


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MA *n*-бутиллитием в среде толуола; $m_0 = 1,00 \text{ моль/л}$; $n_0 = 0,0122 \text{ моль/л}$
Температура: 1 — -30° ; 2 — -50° ; 3 — -80° .
Для сравнения приведена кривая полимеризации MMA при -50° , $m_0 = 1,00 \text{ моль/л}$, $n_0 = 0,004 \text{ моль/л}$ (4).

полимеризации можно судить лишь по увеличению молекулярного веса полимера, который в данном случае выше, чем в первых двух. На рис. 3 показано, что молекулярный вес полимеров увеличивается с повышением температуры. При конверсии в 30% молекулярный вес полимера, полученный

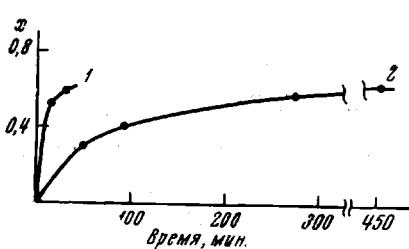


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации МА и MMA *n*-бутиллитием в среде гексана; $m_0 = 1,00$ моль/л, $n_0 = 0,030$ моль/л, -50° ; 1 — МА; 2 — MMA

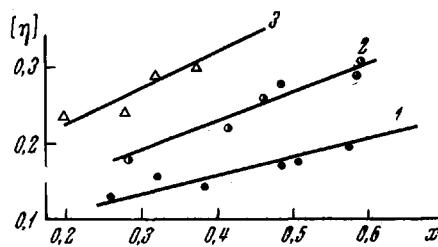


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ полиметилакрилата от глубины превращения

1 — -80° ; 2 — -50° ; 3 — -30°

ногого при -80° , равен 24 000, при -50° — 43 000 и при -30° — 67 500. Скорость обрыва процесса полимеризации при -30° так велика, что кинетический ход кривой может привести к ложному представлению о замедлении скорости процесса полимеризации.

Для расчета констант скоростей реакции инициирования, роста и взаимодействия катализатора по карбонильной группе при полимеризации МА оказалось возможным применить уравнения, удовлетворительно описывающие процесс полимеризации MMA [1].

$$\tau = (2k_1 k_2)^{-1/2} (n_0 m_0)^{-1/2} \ln \frac{1 + x^{1/2}}{1 - x^{1/2}} \quad (\text{A})$$

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{M_0}{\bar{M}} = \left(2 \frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} \left(\frac{n_0}{x m_0} \right)^{1/2} - \frac{k_4 + k_1}{k_2} \quad (\text{B})$$

в случае, когда процесс проводится при температуре не выше -50° , k_1 и $k_4 \ll k_2$, а $k_1 m_0 t < 0,1$, т. е. для времени полимеризации до 1 мин., когда конверсия достигает примерно 30%.

Полимеризация МА и MMA

n-бутиллитием

(Среда — толуол, -50° , концентрация мономера 1 моль/л)

Мономер	Концентрация катализатора, моль/л	Время, мин.	Выход %	$[\eta]$
МА	0,004	15	0	—
ММА	0,004	15	78	1,20
МА	0,012	4	49	0,28
МА	0,012	40	59	0,31
ММА	0,012	15	88	0,53

В уравнениях приняты следующие обозначения: τ — время реакции в минутах, k_1 , k_2 и k_4 — константы реакций зарождения активных центров полимеризации, роста цепей и взаимодействия катализатора по карбонильной группе соответственно; m_0 и n_0 — начальные концентрации мономера и катализатора; x — глубина полимеризации; \bar{P} — средний коэффициент полимеризации; \bar{M} — средний молекулярный вес полимера и M_0 — молекулярный вес мономера.

На рис. 4 представлена зависимость $1/\bar{P}$ от $\sqrt{n_0/xm_0}$. На рис. 5 — зависимость τ от $\frac{1}{\sqrt{n_0 m_0}} \ln \frac{1 + x^{1/2}}{1 - x^{1/2}}$.

Экспериментальные точки хорошо легли на расчетные прямые. Вычис-

ленные константы элементарных реакций при -80° ($\text{с}\cdot\text{моль}\cdot\text{л}/\text{мин}$) представлены ниже.

Константы	k_1	k_2	k_4
МА	0,0696	180	0,316
MMA	0,0014	14	0,024

Для сравнения приводятся константы, рассчитанные для MMA. Суммарная энергия активации, рассчитанная из кинетических кривых полимеризации при -50 и 80° в области конверсий от 0 до 30%, оказалась равной 2,5 ккал/моль, что приблизительно в 4 раза меньше, чем для МА.

Полимеризация МА в среде жидкого аммиака аммиачным раствором лития при -80° протекает мгновенно, с выходом около 90% при концентрации мономера 1,5 моль/л и концентрации катализатора 0,01 моль/л. В среде тетрагидрофурана в присутствии *n*-бутиллития МА полимеризуется при -50° с выходом около 50%. Молекулярный вес полимеров около 20 000.

Исследования образцов полимеров методом ЯМР и двойного лучепреломления не обнаружили су-

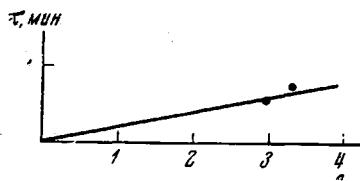


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость продолжительности полимеризации τ от

$$\frac{1}{\sqrt{n_0 m_0}} \ln \frac{1 + x^{1/2}}{1 - x^{1/2}} \quad (\text{A})$$

Рис. 5. Зависимость $1/P$ от $\sqrt{n_0 / xm_0}$ (Б)

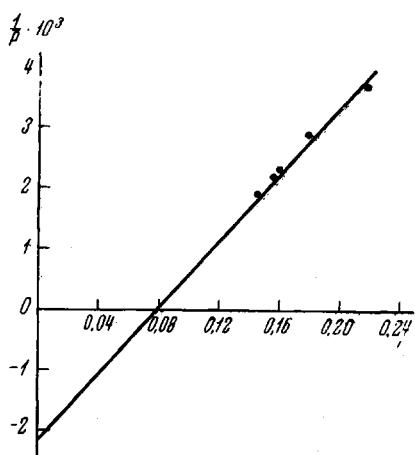
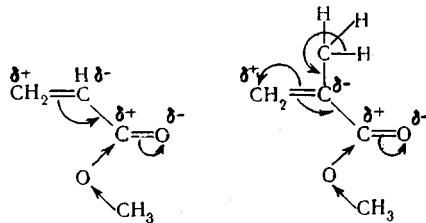


Рис. 5

щественных различий в их строении в зависимости от способа получения. Таким образом, отсутствие в молекуле мономера заместителя у углеродного атома в α -положении приводит к увеличению скорости реакции инициирования, реакции роста и реакции взаимодействия катализатора по карбонильной группе.

При рассмотрении строения этих двух мономеров



можно отметить, что отрицательный заряд на α -углеродном атоме МА больше, чем у MMA, так как δ - на α -углеродном атоме MMA несколько погашается вследствие противоположно направленного сдвига электронной плотности благодаря $\sigma - \pi$ -сопряжению. Вследствие этого и положительный заряд на углероде карбонила МА также несколько больше, чем у соответствующего атома MMA. Это должно привести к большей скорости как реакций инициирования, так и реакции взаимодействия

с бутиллитием по карбонильной группе. Кроме того, эти реакции должны проходить быстрее благодаря отсутствию стерических препятствий, существующих у ММА за счет большого электронного облака CH_3 -группы, стоящей у α -углеродного атома. Можно допустить, что при температуре порядка -80° реакция обрыва за счет подвижности водорода у углеродного атома МА в α -положении при столь быстром протекании реакции еще не существенна.

Экспериментальная часть

Продажный МА промывали 1%-ным раствором едкого кали, водой, сушили хлористым кальцием и разгоняли на лабораторной колонке в присутствии 0,01% циклической кислоты, т. кип. 79,7—80,3°, n_D^{20} 1,4002. Перед использованием дважды переконденсировали над натриевой проволокой. Между опытами очищенный МА сохраняли при температуре около -50° . Гексан, толуол, тетрагидрофуран очищали обычными способами и сохраняли над натриевой проволокой. Газообразный аммиак пропускали через едкое кали, конденсировали в охлаждаемую мерную ампулу, добавляли натрий до образования устойчивого синего окрашивания и перегоняли в рабочую емкость. Кинетические опыты в среде толуола и гексана проводили ампульным методом, используя ампулы с тонкой перегородкой. Обрыв реакции производили быстрым вскрытием ампулы и выливанием реакционной массы в гексан с 5% метанола. Полимер переосаждали из бензола гексаном. Характеристическую вязкость определяли в растворе в бензоле при 30° . Молекулярный вес рассчитывали по формуле [2]: $[\eta] = 8,630 \cdot 10^{-5} \bar{M}^{0,725}$. Полимеризацию в среде тетрагидрофурана и аммиака проводили в двухгорлой колбе с мешалкой. Обрыв реакции осуществляли в первом случае добавлением гексана с метанолом, а во втором добавлением 1—2 г хлористого аммония, затем аммиак отгоняли, полимер растворяли в бензоле, промывали водой и осаждали гексаном. Бутиллитий готовили в среде гексана по методу Гильмана [3].

Выводы

- Изучена полимеризация метилакрилата в среде толуола n -бутиллитием при -80 , -50 и -30° .
- Показано, что метилакрилат при полимеризации n -бутиллитием в среде толуола в сравниваемых условиях является более реакционноспособным мономером, чем метилметакрилат, как в реакции роста, так и в реакции зарождения активных цепей и реакциях взаимодействия с катализатором по карбонильной группе. Суммарная энергия активации процесса полимеризации метилакрилата около 2,5 ккал/моль. При -80° константа реакции инициирования 0,0696, роста 180 и взаимодействия с катализатором 0,316 г·моль·л·мин; для метилметакрилата эти величины равны 0,0014, 14 и 0,0024, соответственно.
- Полимеры, полученные в среде толуола и тетрагидрофурана в присутствии n -бутиллития и в среде жидкого аммиака в присутствии аммиачного раствора лития, не обнаружили существенных различий в микроструктуре.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., Секция II, стр. 208.
- S. Guandiah, N. V. Viswanathan, S. L. Karig, J. Sci. and Industr. Res., 19, 447, 1960.
- К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Изд-во АН СССР, вып. 1, части I—V, 1949, стр. 26, 353.