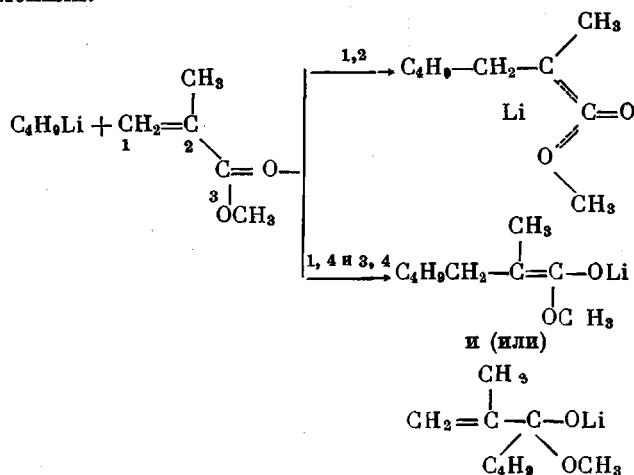


НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА БУТИЛЛИТИЕМ

A. A. Коротков, В. Н. Красулина, А. П. Королева

Метилметакрилат (ММА) с бутиллитием реагирует одновременно в двух направлениях:



Если реакция бутиллития с MMA в положении 1, 2 приводит к образованию активного центра, способного вести полимеризацию, то реакции, протекающие в положениях 1, 4 и 3, 4 приводят к образованию неактивных молекул и выводят катализатор из сферы реакции, причем вторые реакции активнее первых более чем на порядок [1]. На направление реакции оказывает влияние температура (таблица).

При 30° активные центры полимеризации гибнут сравнительно быстро, процесс не удается завершить до конца, и молекулярный вес полимера невысок. При понижении температуры до -80° процесс полимеризации протекает плавно, выход и молекулярный вес полимера нарастают постепенно, и после полного исчерпания мономера молекулярный вес полимера продолжает возрастать вследствие взаимодействия активных полимерных цепей между собой, что приводит примерно к удвоению молекулярного веса.

Поскольку скорость реакции катализатора с мономером по карбонильной группе больше скорости реакции образования активного центра полимеризации, интересно было проследить влияние концентрации мономера (а значит, и концентрации карбонильных групп) на полимеризацию.

На рис. 1 представлена зависимость выхода полимера от начальной концентрации MMA через 24 часа, т. е. когда процесс полимеризации завершился. Если при концентрации мономера до 2 моль/л выход полимера почти количественный, то при дальнейшем увеличении концентрации мономера он постепенно падает, и в массе (10 моль/л) удается получить только

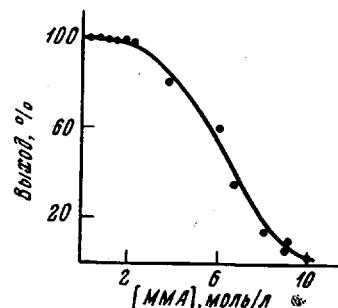


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от начальной концентрации MMA. Продолжительность полимеризации 24 часа, концентрация катализатора 0,01 моль/л, температура -50°

Влияние температуры на выход и молекулярный вес полимера
 (Концентрация мономера 0,5 моль/л, концентрация катализатора
 0,004 моль/л, растворитель — толуол)

Температура, °C	Выход поли- мера через 20 мин., %	Мол. вес полимера · 10^{-3}	Выход полиме- ра через 24 часа, %	Мол. вес полимера · 10^{-3}
30	30	140	36	190
0	42	300	92	410
-40	75	470	95—100	—
-50	68	340	95—100	600
-60	36	290	95—100	675
-70	12	90	95—100	900
-80	1—2	<30	95—100	1200

следы полимера. При увеличении концентрации катализатора процесс можно направить в сторону полимеризации, например при концентрации катализатора в 0,05 моль/л реакция полимеризации протекает до глубины около 90% и в массе.

На рис. 2 показано, что при отношении концентрации катализатора к концентрации мономера более чем 0,002 процесс полимеризации протекает с выходом порядка 90%. Там, где это отношение около 0,002, процесс не-надежен и при меньшем отношении не идет совсем.

Экспериментальная часть

MMA и толуол очищали обычными методами. После очистки и сушки толуол сохраняли в присутствии бутиллития, а MMA перед использованием выдерживали в течение часа над проволокой металлического натрия и затем перегоняли в мерник. Полимеризацию проводили ампульным методом, используя ампулы, разделенные на две части тонкой перегородкой. Полимеризацию при концентрации моно-

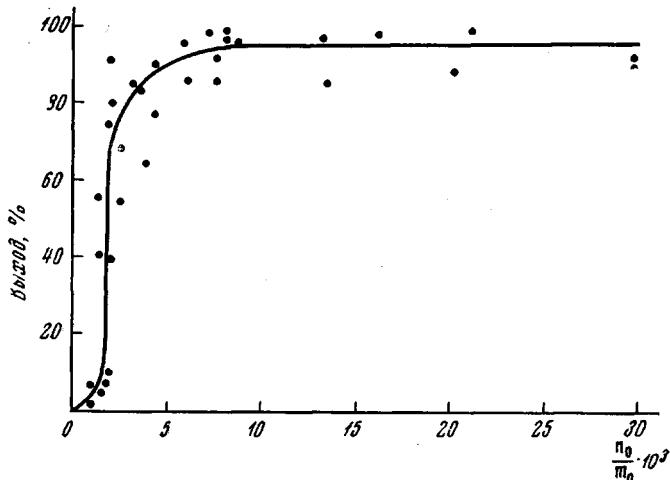


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от отношения концентрации катализатора к концентрации мономера (n_0 / m_0). Концентрация катализатора от 0,001 до 0,05 моль/л, концентрация мономера от 0,1 до 10 моль/л, температура от 0 до -80°

мера 1 моль/л и менее прекращали выливанием реакционной массы в метанол. При концентрации мономера более 1 моль/л получали полимеры в виде твердой массы, что затрудняло прекращение реакции, и поэтому полимеризацию проводили до полного возможного превращения, наблюдая за сокращением объема. Затем ампулу выдерживали при температуре опыта 24 часа, вскрывали и полимер обрабатывали метанолом. Характеристическую вязкость определяли при 20° в бензольном растворе. Молекулярный вес рассчитывали по формуле $[\eta] = 0,468 \cdot 10^{-4} M^{0.77}$ [2].

Выводы

1. Изучено влияние температуры и концентрации мономера на процесс полимеризации метилметакрилата в толуоле, инициируемый бутиллитием.
2. Показано, что при отношении концентрации катализатора к концентрации мономера не менее $2 \cdot 10^{-3}$ процесс полимеризации протекает с высокими выходами (более 90 %) при температурах ниже 0°.
3. При температурах выше 0°, например при 30°, выход полимера не достигает 40 %. Молекулярный вес полимеров понижается с повышением температуры.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 208.
2. К. З. Фаттахов, В. Н. Цветков, О. В. Каллистов, Ж. эксперим. и теор. физ., 29, 345, 351, 1954.

УДК 66.095.26:678.762

КООРДИНАЦИОННО-ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ С ГАЛОГЕНИДАМИ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*К. Г. Миссеров, И. Л. Гершенбаум, Р. Е. Лобач,
Б. А. Долгоплоск*

Впервые в патентной литературе было показано, что система из CoCl_2 и NiCl_2 в сочетании с кислотами Льюиса обеспечивает стереоспецифическую *цис*-полимеризацию бутадиена [1].

Скотт с сотр. [2], подробно исследовавшие систему $\text{AlCl}_3 - \text{CoCl}_2$, пришли к заключению, что полибутадиен с высоким содержанием *цис*-звеньев образуется только в присутствии тиофена. Баллас с сотр. [3] установили возможность получения на той же системе полибутадиена с содержанием до 95 % *цис*-звеньев и в отсутствие тиофена.

Нами было показано [4], что воспроизводимость результатов и повышение стереоспецифичности действия достигаются применением не только тиофена, но и различных других электронодонорных соединений, способных в той или иной мере ингибировать катионные процессы. Было высказано предположение, что каталитический комплекс π -аллильного типа образуется в результате внедрения координированного бутадиена по связи $\text{Co}-\text{Cl}$.

При изучении стереоспецифичности действия комплексов, возникающих при взаимодействии AlCl_3 и различных галогенидов никеля, нами были получены следующие результаты (табл. 1).

Как следует из данных табл. 1, системы $\text{AlCl}_3 - \text{NiX}_2$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ и I , обеспечивают *цис*-полимеризацию бутадиена в отсутствие электронодонорных соединений. Высокая ненасыщенность полимеров, достигающая в ряде случаев теоретических значений, указывает на то, что в системах нет заметного наслоения катионных процессов.