

УДК 541.64:547.538

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -МЕТИЛСТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ
втор- C_4H_9Li В РАСТВОРЕ ЦИКЛОГЕКСАНА*A. P. Самоцветов, И. Ю. Кирчевская, Л. А. Григорьева,
В. П. Шаталов*

Изучена кинетика полимеризации α -метилстирола в растворе циклогексана под действием высокоеффективного инициатора втор- C_4H_9Li . Для реакции роста цепи установлена зависимость первого порядка по концентрации мономера и половинного — по концентрации инициатора. Вычислена константа передачи цепи на мономер.

В связи с синтезом термоэластопластов на основе диенов и виниларomaticких соединений представляло интерес исследовать некоторые закономерности полимеризации α -метилстирола (α -МС) в углеводородных растворителях.

В литературе довольно подробно описана кинетика полимеризации α -МС в полярных средах [1–8], но в углеводородных растворителях полимеризация практически не изучена из-за малых скоростей. Обычно для полимеризации в углеводородных растворителях применяли n - C_4H_9Li или C_2H_5Li с низкой скоростью инициирования α -МС. Поэтому даже при полимеризации в массе скорости были невысоки и молекулярные веса не совпадали с расчетными [9].

Нами изучена кинетика полимеризации α -МС в растворе циклогексана под действием высокоеффективного инициатора втор- C_4H_9Li .

Экспериментальная часть

α -МС с чистотой не менее 99,8% и циклогексан, предварительно перегнанный на ректификационной колонке до содержания примесей не более 0,01%, сушили окисью алюминия, многократно обрабатывали раствором окрашенного литийорганического соединения и дегазировали, замораживая жидким азотом и вакуумируя до 10^{-4} мм.

Втор- C_4H_9Li готовили, как описано в [10]. После вакуумной дистилляции втор- C_4H_9Li разбавляли циклогексаном до нужной концентрации и разливали по стеклянным шарикам. Все операции очистки и дозировки компонентов полимеризационной системы осуществляли в цельнопаянной стеклянной аппаратуре, предварительно вакуумированной до 10^{-4} — 10^{-5} мм при нагревании.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически. Полимер выделяли этиловым спиртом, сушили в вакууме до постоянного веса. Молекулярные веса рассчитывали из значений характеристической вязкости в толуоле при 25° по формуле $[\eta] = 1,16 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.714}$ [11].

Равновесную концентрацию α -МС при 20° принимали равной 1 моль/л [12].

Результаты и их обсуждение

Яркая окраска, характерная для карбаниона α -МС, появлялась сразу же после смешения мономера с инициатором, в то время как для образования стабильной окраски с n -бутиллитием в тех же условиях необходимо 30–60 мин. [9]. Во всех кинетических опытах отсутствовали индукционные периоды и постоянная скорость устанавливалась с первых же ми-

Полимеризация α -МС в растворе циклогексана при 20°

Опыт, №	$[C_4H_9Li] \cdot 10^3$, моль/л	$[\alpha\text{-MC}]$, моль/л	$\bar{M}_{\text{расч}} \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_{\text{эксп}} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_{\text{расч}}}{\bar{M}_{\text{эксп}}}$	Конверсия, %
1	0,386	6,02	627	195	2,74	40,7
2	1,960	6,02	118	95	1,24	38,8
3	9,450	6,02	21,9	19,6	1,12	34,6
4	16,700	6,02	16,3	16,1	1,02	40,5
5	0,746	6,13	445	229	1,94	57,0
6	0,730	4,77	242	169	1,43	39,4
7	0,701	3,72	175	162,2	1,08	37,9
8	0,732	3,02	78,6	100	0,78	26,5
9*	4,770	6,00	114	100	1,14	89,2
10	4,920	6,00	107	109,6	0,98	91,3

* Температура полимеризации 30°.

нут полимеризации. Это свидетельствует о достаточно высокой скорости инициирования и дает основания отнести изученные закономерности процесса к реакции роста цепи.

Исследовали зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера в интервале от 2,5 до 6 моль/л и от концентрации втор- C_4H_9Li от $5 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Как следует из рис. 1, реакция роста цепи имеет первый порядок по мономеру и половинный порядок по инициатору.

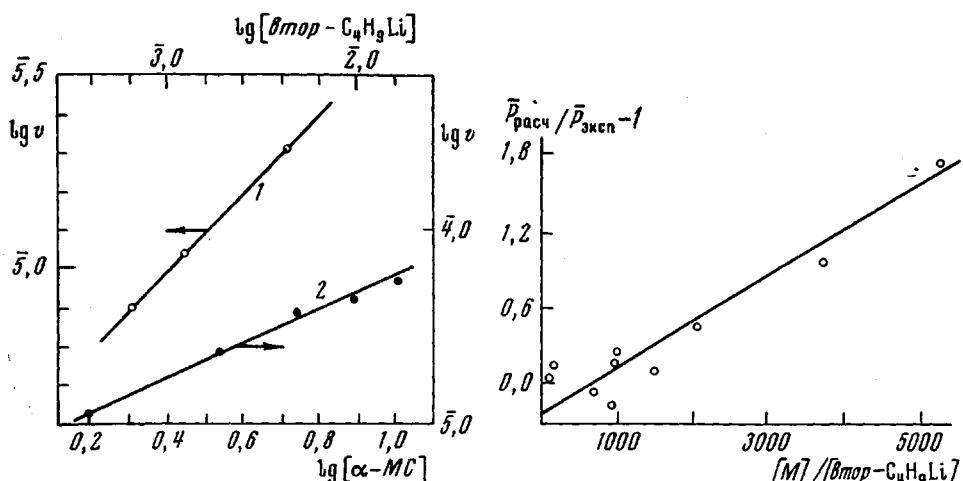


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от концентрации α -МС (1) и втор- C_4H_9Li (2)

Рис. 2. Зависимость $\bar{P}_{\text{расч}}/\bar{P}_{\text{эксп}}$ от концентрации мономера и инициатора в координатах уравнения (1)

Определенные по вязкости молекулярные веса при больших концентрациях инициатора хорошо совпадают с вычисленными.

Зависимость отношения расчетного молекулярного веса к экспериментально найденному от концентрации мономера при постоянной концентрации катализатора (опыты 5–8, таблица) позволяет сделать вывод о возможности реакции передачи цепи на мономер, приводящей к образованию новых активных центров роста.

Если скорости реакций роста k_2 и передачи цепи k_3 представить как

$$-d[M]/dt = k_2[\sim MLi][M] \text{ и } -dM_n/dt = k_3[\sim MLi][M],$$

то

$$d[M_n]/d[M] = k_3/k_2 = C_m \text{ и } [M_n] = C_m[M],$$

где C_m — константа передачи цепи на мономер, $[M]$ — концентрация мономера, $[M_n]$ — доля растущих цепей, участвующих в актах передачи цепи на мономер.

Допуская, что в случае отсутствия реакции передачи цепи средняя степень полимеризации определяется отношением концентрации мономера и инициатора, а при передаче цепи на мономер — отношением концентраций мономера и всех полимерных цепей, после простых преобразований получаем линейное уравнение с одним неизвестным

$$\bar{P}_{\text{расч}}/\bar{P}_{\text{эксп}} = 1 + C_m \frac{[M]}{[\text{втор-С}_4\text{H}_9\text{Li}]} \quad (1)$$

Учитывая возможность ошибки в определении $\bar{P}_{\text{эксп}}$, можно считать, что полученная из опытных данных зависимость $\bar{P}_{\text{расч}}/\bar{P}_{\text{эксп}}$ от $[M]/[\text{втор-С}_4\text{H}_9\text{Li}]$ хорошо соответствует прямолинейной (рис. 2). По методу наименьших квадратов была рассчитана константа передачи цепи на мономер $C_m = 3,6 \cdot 10^{-4} \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$.

Таким образом, при полимеризации α -МС в углеводородных растворителях даже в присутствии литийорганических инициаторов передача цепи на мономер приобретает определенное значение, хотя и не столь существенное, как в случае с калийорганическими соединениями [13].

При проведении полимеризации до высоких степеней превращения мы наблюдали постепенное ослабление окраски и уменьшение скорости полимеризации во времени, что является, очевидно, следствием медленно протекающей реакции необратимой дезактивации активных центров, отмеченной при полимеризации α -МС в массе [9]. По-видимому, существование этих процессов, осложняющих реакцию роста цепи в углеводородной среде, обусловлено понижением прочности связи Li—C в литий-поли- α -МС.

Воронежский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
22 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Dainton, G. C. East, G. A. Nargell, Makromolek. Chem., 89, 257, 1965
2. Д. К. Поляков, Р. В. Басова, Н. И. Барапова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН ССР, 177, 596, 1967.
3. Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А9, 1390, 1967.
4. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б9, 699, 1967.
5. F. S. Dainton, G. A. Nargell, K. J. Ivin, Europ. Polymer J., 5, 395, 1969.
6. K. J. Ivin, J. Leonard, Europ. Polymer J., 6, 331, 1970.
7. J. M. Ginn, K. J. Ivin, Makromolek. Chem., 139, 47, 1970.
8. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомолек. соед., 8, 1952, 1966.
9. D. P. Wymant, I. H. Song, Makromolek. Chem., 115, 64, 1968.
10. В. П. Шаталов, В. С. Глуховской, Ю. А. Литвин, Э. С. Костин, А. Р. Самоцветов, Л. В. Ковтуценко, Ж. общ. химии, 41, 1921, 1971.
11. M. Waeg, J. Polymer Sci., A2, 429, 1964.
12. Д. К. Поляков, Диссертация, 1969.
13. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, Высокомолек. соед., 4, 361, 1962.