

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1959

Том I

№ 9

СИНТЕЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА РЕГУЛЯРНОЙ
МИКРОСТРУКТУРЫ

*А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина,
Л. А. Волкова*

Настоящее исследование было поставлено, исходя из предположения, что при гомогенной катализитической полимеризации метилметакрилата (ММА), точней — при реакции роста цепей, должны образовываться четырех или шестичленные циклы в переходном состоянии. В этом случае полимер должен обладать регулярной микроструктурой¹ и существенно отличаться по свойствам от полиметилметакрилата (ПММА), полученного по цепному радикальному механизму. Действительно, ПММА, полученный нами при $-50\text{--}80^\circ$, обладал новыми свойствами: 1) температура размягчения была ниже примерно на 50° , чем для обычного ПММА, 2) удельный вес составлял 1,230, против 1,205, 3) диэлектрические потери при температуре стеклования имели значительно более высокий максимум (рис. 1), 4) ширина резонансных линий (ΔH), измеренная методом ядерного магнитного резонанса, у каталитического ПММА претерпевает резкое сужение в области температуры размягчения полимера ($50\text{--}60^\circ$), в то время как у обычного ПММА медленное сужение резонансных линий наблюдается в стеклообразном состоянии полимера и резкое сужение происходит только в области температур значительно выше температуры размягчения (рис. 2).

Наши попытки получить образец ПММА, обладающий явно выраженной кристаллической структурой, не увенчались успехом. В недавно опубликованной статье Фокса, Гуда и др. [2, 3] указано, что ими получен кристаллизующийся ПММА трех конфигураций: изотактической (тип II), синдиотактической (тип I)² и блок-полимер из этих структур (тип III). Изотактический ПММА получен авторами в условиях аналогичных нашим, т. е. в среде толуола при -60° в присутствии флуорениллития.

Было интересно выяснить причину расхождения в результатах. Оказалось, что ПММА, высаженный метиловым спиртом, как это делалось нами ранее, не удается перевести в кристаллическое состояние обычно принятым методом — длительным пребыванием в набухшем состоянии в подходящем растворителе («отжиг» полимера). Если же ПММА высаживать, например, гексаном, то полученный методом «отжига» полимер переходит в кристаллическое состояние, обнаруживаемое обычными методами рентгеноструктурного анализа.

Если образец ПММА, имеющий после «отжига» кристаллическую структуру (в нашем случае два образца имели температуру размягчения 62 и 67°), растворить в толуоле и высадить метанолом, то получается образец с новой температурой размягчения (в нашем случае 74 и 83° соответственно) уже не способный переходить в кристаллическое состояние.

¹ Краткую информацию о кинетике полимеризации MMA бутиллитием см. в [1].

² В статье Фокса, Гуда и др. [2] изотактический ПММА (тип II) ошибочно охарактеризован как синдиотактический, а синдиотактический (тип I) как изотактический (см. [3]).

Более того, если раствор ПММА обработать водой (например для удаления остатков щелочи) и затем высаженный из раствора толуолом гексаном и находящийся в наихудшем состоянии, обработать водой и затем удалить растворитель, то тоже получится полимер, не способный переходить в кристаллическое состояние.

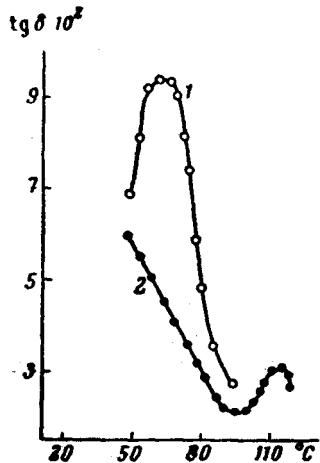


Рис. 1

Рис. 1. Диэлектрические потери ПММА:
1 — изотактический; 2 — атактический

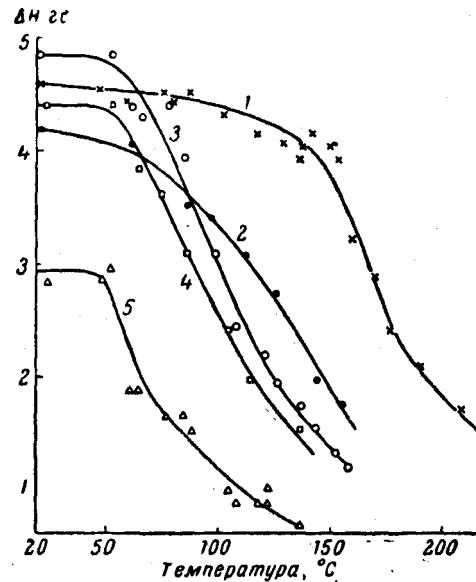


Рис. 2

Рис. 2. Изменение ширины резонансных линий образцов ПММА с температурой:
1 — радиальный ПММА, $T_c = 105-115^{\circ}\text{C}$; 2 — радиальный технический, $T_c = 105-114^{\circ}\text{C}$
3 — катализитический ПММА, $T_c = 74^{\circ}\text{C}$; 4 — то же, $T_c = 60^{\circ}\text{C}$; 5 — то же, $T_c = 46^{\circ}\text{C}$

Это интересное явление мы объясняем следующим образом: метанол или вода, способные давать водородные связи, взаимодействуют с карбонильными группами полимера и тем самым «экранируют» их упорядочивающее действие.

Такое «экранирование» нарушает способность макромолекул к взаимной ориентации, и высаженный полимер поэтому, не будучи ориентированным, не может переходить в кристаллическое состояние при «отжиге». При применении же растворителя, не способного давать водородные связи (гексан, толуол), высаженный полимер, вследствие взаимной ориентации макромолекул, содержит ориентированные макромолекулярные пучки и, следовательно, способен кристаллизоваться [8].

Экспериментальная часть

Метилметакрилат очищали от стабилизатора обработкой 4%-ным раствором соды, промывали водой, сушили над хлористым кальцием, натриевой проволокой и перегоняли на ректификационной колонке. Толуол, гексан, диэтиловый эфир очищали обычным способом и хранили над натриевой проволокой. Пиридин кипятили с твердой щелочью и перегоняли; перед употреблением дополнительно перегоняли над натриевой проволокой. Жидкий аммиак, тщательно высушенный, конденсировали в ампулу, куда добавляли натриевую проволоку. Из ампулы аммиак перегоняли в реакционную колбу.

Бутиллитий готовили в среде гексана по методике Гильмана [4]; трифенилметиллитий — в среде эфира [5] с последующей

отгонкой эфира и добавлением толуола; флуорениллитий — в среде гексана взаимодействием избытка *n*-бутиллития и флуорена [6]. Осадок флуорениллития отмывали гексаном 3—4 раза декантацией и добавляли растворитель (толуол).

Диметиловый эфир этиленгликоля получали взаимодействием этиленгликоля с диметилсульфатом [7].

Все операции проводили под вакуумом или в среде технического азота, освобожденного от следов кислорода и влаги.

На рис. 3 дана схема установки для получения кристаллизующегося ПММА.

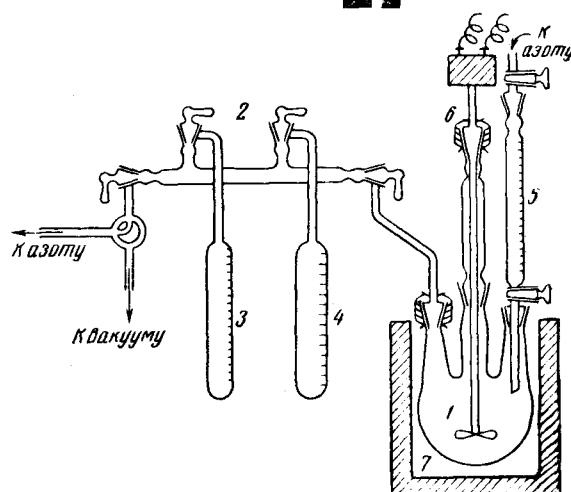


Рис. 3. Схема установки для полимеризации:

1 — реакционная колба; 2 — распределительная греющая ванна; 3, 4, 5 — дозиметры; 6 — мешалка; 7 — криостат

Реакционную колбу и мерные емкости для мономера, растворителя и катализатора предварительно два часа прогревали под вакуумом при 250—300°. Полимеризацию проводили в атмосфере азота при температуре криостата — 50, —60°. Концентрация мономера и катализатора составляли 1 гм/л и 0,03—0,05 гм/л, соответственно. Полимер высаживали из раствора гексаном и сушили в термостате. В некоторых специальных опытах полимер высаживали метанолом и отмывали от щелочи водой. Полимер, полученный в среде жидкого аммиака, выгружали из реакционной колбы после отгонки аммиака и сразу сушили в термостате.

Результаты основных опытов приведены в табл. 1 и соответствующих рисунках.

Таблица 1
Свойства кристаллизующегося ПММА, полученного при температуре —60 — —50°

Растворитель	Катализатор	Время, часы	Выход, %	Температура размягчения по Вика	[η]
Толуол	Бутиллитий	0,75	90	52	1,02
То же	Флуорениллитий	0,75	90	50	0,96
» »	Тритиyllитий	1,50	60	53	1,68
Гексан	Бутиллитий	47	72	57	0,6
Диэтиловый эфир	» »	24	88	80	0,5
Диметиловый эфир этиленгликоля	» »	0,75	71	92	—
Пиридин	» »	3	55	135	—
Аммиак жидкий	» »	24	23	135	—
Нет	Перекись бензоила	45	99	110	—

Обсуждение экспериментальных данных

При полимеризации MMA при -60° в толуоле бутиллитием, флуорениллитием и трифенилметиллитием образуются с хорошими выходами кристаллизующиеся полимеры с одинаковой температурой размягчения ($50-53^{\circ}$) (табл. 1). Все три образца ПММА имеют одинаковый ИК-спектр, отличный от спектра радикального полиметилметакрилата (рис. 4).

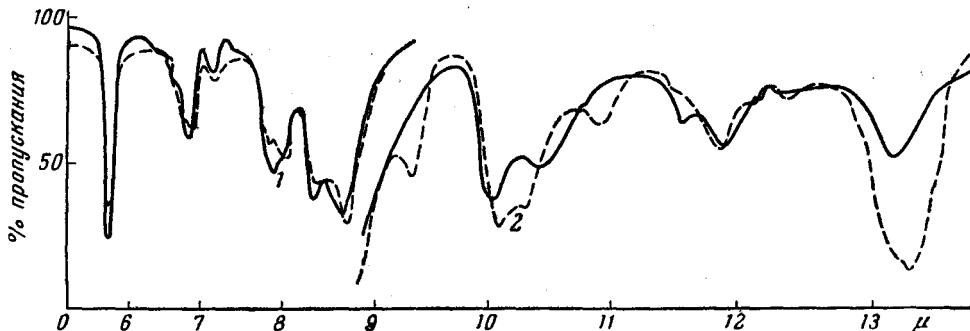


Рис. 4. ИК-спектры ПММА:

1 — изотактический, полученный полимеризацией MMA литийорганическими соединениями;
2 — атактический, полимеризация MMA перекисью бензоила

Полученные три образца ПММА после набухания в 4-гептаноне в течение 16 часов и высушивания дали аналогичные дебаеграммы. На кривой 2 (рис. 5) дана микрофотометрическая кривая дебаеграммы для одного образца, полученного в присутствии бутиллития.

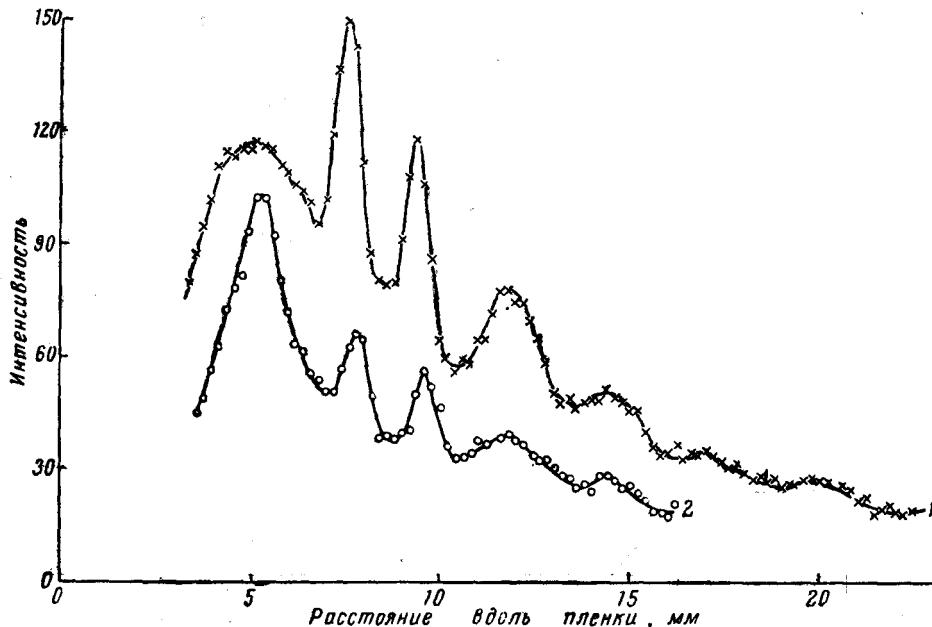


Рис. 5. Микрофотометрические кривые дебаеграмм изотактического и синдиотактического ПММА, Си $K\alpha$ -излучение:

1 — синдиотактический; 2 — изотактический

Без предварительной обработки в 4-гептаноне («отжига») или другом подходящем растворителе (напр. в метилэтилкетоне) эти образцы дают рентгенограмму аморфного полимера. Сравнение данных ИК-спектра, дебаеграмм и температуры размягчения образцов ПММА, полученных

полимеризацией ММА в толуоле бутил-, флуоренил- и трифенилметиллитием, показывает идентичность с ПММА, имеющим изотактическую структуру (тип II), описанным в работе Фокса и Строупе [2, 3].

При полимеризации в среде гексана образовавшийся ПММА выпадает в виде мелкого осадка. Скорость процесса в данном случае значительно ниже, чем в среде толуола (табл. 1). Структура полученного ПММА по ИК-спектру и температура размягчения его соответствуют изотактическому ПММА.

При замене толуола более сильными сольватирующими растворителями (например, жидким аммиаком или пиридином) нами были получены полимеры с пониженным удельным весом (1,18 вместо 1,23 для изотактического и 1,205 — для атактического) и температурой размягчения 135° вместо 50—60° (табл. 1).

После «отжига» в 4-гептаноне была получена для этих полимеров четкая рентгенограмма кристаллического полимера (рис. 6)¹. ИК-спектры

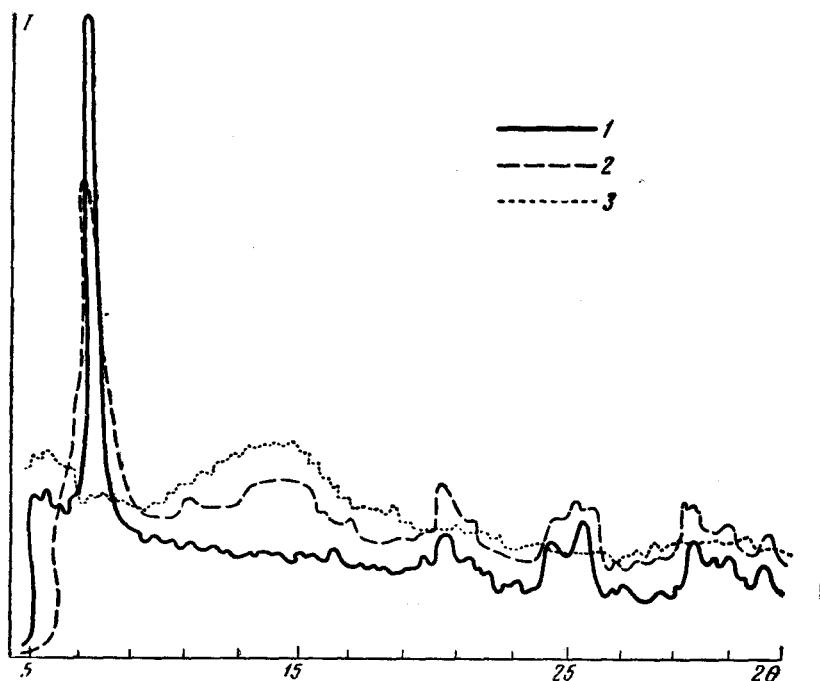


Рис. 6. Рентгенограммы некоторых образцов ПММА, полученные на ионизационной установке:

1 — синдиотактический, в среде пиридина; 2 — в среде диметилового эфира этиленгликоля; 3 — атактический

этих полимеров совпадают со спектром атактического ПММА. Полученные полимеры идентичны по структуре с образцами синдиотактического ПММА (тип I), описанными в работе Фокса и других.

На рис. 5, 1 приведена микрофотометрическая кривая дебаеграммы синдиотактического ПММА.

В табл. 2 даны межплоскостные расстояния (d) для изотактического и синдиотактического ПММА (различие только при $d = 6,46 \text{ \AA}$). Для изотактического полимера в области $6,46 \text{ \AA}$ имеется ясно выраженный пик, в то время как у синдиотактического в этой области аморфное галло.

¹ Рентгеноскопическое исследование проводили путем регистрации рассеянного излучения при помощи счетчика Гейгера.

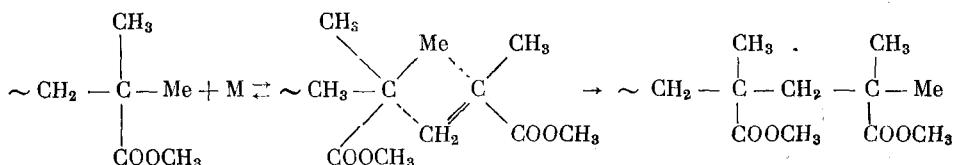
Полимер, образовавшийся в среде диметилового эфира этиленгликоля, имел менее выраженную синдиотактическую структуру (рис. 6). Температура размягчения его тоже несколько ниже (96°), чем у полимера, полученного в пиридине или жидким аммиаком. Полимер, полученный в диэтиловом эфире, наоборот, имеет ИК-спектр, идентичный со спектром изотактического ПММА. Однако температура размягчения его (80°) значительно выше, чем у изотактического ПММА (табл. 1). Можно предположить, что ПММА, полученные в среде этих эфиров, содержат изотактические и синдиотактические блоки в различном соотношении. По-видимому, в случае эфира этиленгликоля преобладают блоки типа (I), а в случае диэтилового эфира — типа (II).

Таблица 2

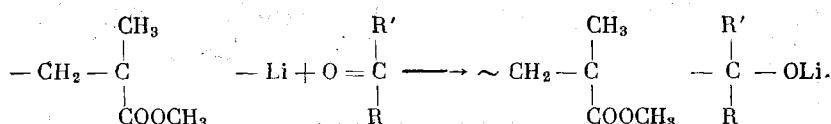
Межплоскостные расстояния d в Å для ПММА изотактической и синдиотактической структуры

Изотактический ПММА	Синдиотактический ПММА
6,46	Аморфный
4,42	4,52
3,66	3,74
3,08	3,08
2,64	2,63

Такое значение влияния природы растворителя на направление реакции полимеризации MMA литийорганическими соединениями можно объяснить следующим образом. При полимеризации в растворах углеводородов, не образующих комплексные соединения с литийорганическими соединениями и, следовательно, не сольватирующих последние, течение реакции можно представить себе как металлоорганический синтез или через образование более сложных комплексных соединений, обладающих высокой реакционной способностью. В случае протекания реакции как реакции металлоорганического синтеза:



должны играть существенную роль реакции обрыва цепей в результате взаимодействия реакционного центра по связи $\text{C}=\text{O}$ мономера или полимера:



Поэтому трудно ожидать образования высокомолекулярного полимера даже при ведении реакции при низких температурах.

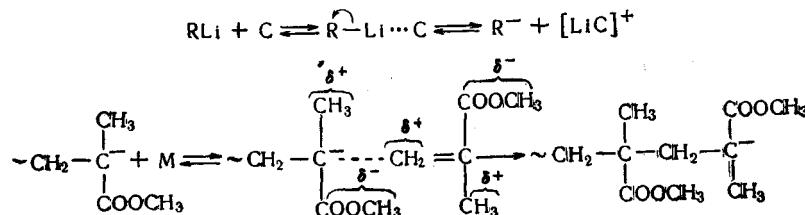
Более вероятен другой механизм реакции: активным центром является сложный комплекс из концевой группы полимерной растущей цепи и мономера. Реакция роста цепей заключается в том, что после присоединения каждой мономерной молекулы сохраняется конфигурация активного комплекса на конце растущей цепи.

Подробней вопрос будет рассмотрен в последующих сообщениях о механизме действия сольватирующих добавок и растворителей на кинетику полимеризации метилметакрилата, дивинила, стирола и реакций сополимеризации¹. Здесь важно отметить, что при полимеризации в растворе углеводородов, в переходном состоянии образуется четырех- и шестичленные циклы строго определенного строения. В результате мономерные молекулы всегда присоединяются к концу растущей полимерной цепи только в одном порядке, что и приводит к образованию изотактического полиме-

¹ Краткую информацию см. в [9].

ра в случае полимеризации метилметакрилата и структуры 1,4-полимера — в случае изопрена и дивинила [9].

Если растворителем является вещество, сольватирующее литийорганические соединения, то активным центром будет диполь, в котором ослаблено направляющее действие катиона, или карбанион в предельном случае. Переходное состояние поэтому будет иметь линейное строение и направление присоединения мономерных молекул к растущим полимерным цепям будет определяться порядком распределения электрических зарядов в реагирующих молекулах, поскольку реакция протекает между сильно поляризованными молекулами или ионами и наведенными диполями. Например, для предельного случая течения реакции можно изобразить следующей схемой:



При линейном строении переходного состояния одноименные заместители в мономерной и полимерной молекуле будут стремиться занять наиболее отдаленное положение, что неизбежно приведет к образованию полимера синдиотактической структуры. Так как сольватация литийорганических соединений или активных центров полимеризации является реакцией равновесной, а продолжительность элементарной реакции роста полимерной цепи может в несколько раз превышать продолжительность существования сольватированной или несольватированной молекулы, то создаются благоприятные условия для образования своеобразных блокполимеров.

Варьируя природу растворителя [по устойчивости сольватов], концентрацию сольватирующего агента и температуру, можно подобрать такие условия, когда одна и та же растущая молекула будет реагировать в сольвированном состоянии, образуя «синдиотактический блок», затем в несольвированном — давая «изотактический блок», вновь в сольвированном состоянии, еще раз в несольвированном и т. д.

В свете этих представлений из обследованных нами эфиров диэтиловый эфир дает наименее устойчивые сольваты с литийорганическими соединениями, а диметиловый эфир этиленгликоля занимает промежуточное положение между диэтиловым эфиром и пиридином или жидким аммиаком.

ИК-спектроскопическое исследование проведено В. А. Никитиным и Н. В. Михайловой. Диэлектрические потери исследованы Г. П. Михайловой и Т. И. Борисовой. Исследование ядерного магнитного резонанса полимеров проведено Н. М. Баженовым, М. В. Волькенштейном, А. М. Кольцовым, А. С. Хачатуровым. Пользуемся случаем выразить этим товарищам нашу благодарность.

Выходы

1. При катализитической гомогенной полимеризации метилметакрилата бутиллитием или другими литийорганическими соединениями получаются полимеры регулярной микроструктуры. На стереоспецифичность полимера влияет природа среды: в случае слабо сольватирующего растворителя, как толуол или гексан, получается изотактический ПММА; если применять сильно сольватирующие растворители (жидкий аммиак, пиридин), образуется синдиотактический ПММА; если растворители со средней сольватирующей способностью (диэтиловый эфир и метиловый эфир эти-

ленгликоля), то получаются блок-полимеры из этих двух конфигураций в различном соотношении.

2. Радикал исходного литийорганического соединения не влияет на стереоспецифичность полимера.

3. На способность к кристаллизации при «отжиге» ПММА, обладающего изотактической микроструктурой, оказывает существенное влияние природа осадителя.

Высаживание полимера метанолом или предварительная обработка его водой нарушает его способность к кристаллизации.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 V 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Тезисы докладов IX конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 49.
2. T. G. Fox, B. S. Gorrett, W. E. Good, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1768, 1958.
3. I. D. Strooper, R. E. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2341, 1959.
4. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 26.
5. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, там же, стр. 31.
6. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, там же, стр. 68.
7. П. В. Зимаков, Промышленность органической химии, 6, 329, 1936.
8. B. A. Karagin, Collection of czechoslovak chemical communications. Special issue, 22, 50, 1957.
9. А. А. Коротков, Mezinárodní Symposium makromolekulární. Chemie, Praha 1957. Documentation II, Synopses 66.

SYNTHESIS OF POLYMETHYLMETHACRYLATE OF REGULAR MICROSTRUCTURE

A. A. Korotkov, S. P. Mitsengendler, V. N. Krasulina, L. A. Volkova

Summary

The polymerization of methylmethacrylate of organolithium compounds in toluene has been studied at -50 and -60° , the monomer and catalyst concentration being 1 gm/l and 0.03 — 0.05 gm/l , respectively. In all cases the isotactic polymer (type II) with softening temperature 50 — 53° has been obtained.

On polymerization by butyllithium in liquid ammonia or pyridine medium the syndiotactic polymer is obtained with softening temperature 135° (type I).

When ethers are used as media block polymers of the above configurations are formed (type III).

The stereospecificity of the polymers has been determined on the basis of x-ray analysis, infrared spectra and softening points, the data being compared with values published in the paper by Fox et al.

A study of the conditions for the purification and isolation of the polymers from solution showed that the nature of the precipitant has a great influence on the crystallization capacity of the polymer. Thus, for example, the capacity is nullified on precipitating the polymer by methanol or on its treatment with water.