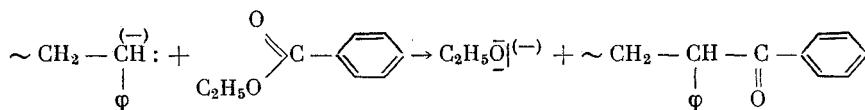


**АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ГОМОГЕННОЙ ФАЗЕ:
СОЧЕТАНИЕ, ОБРАЗОВАНИЕ ГРАФТ-ПОЛИМЕРОВ
И СПИВАНИЕ ПРИ ДЕЙСТВИИ КАРБАНИОНОВ
НА СЛОЖНОЭФИРНЫЕ ФУНКЦИИ¹**

П. Ремп, В. И. Волков, Ж. Парро, Ш. Садрон

В последние годы ионная полимеризация является объектом многих исследований. Однако наибольший интерес представляет анионная полимеризация в гомогенной фазе, позволяющая получить блок-сополимеры с различным числом и различной последовательностью в цепи звеньев, а также α , ω -дифункциональные полимеры. Шварц [1] был одним из первых, который синтезировал и объяснил механизм образования полимеров, названных им «живыми». Такой полимер остается в растворе и его два карбанионных конца успешно инициируют полимеризацию второго мономера, давая блок-сополимер [2, 3, 4]. Кроме того, эти карбанионы обладают большой химической активностью ко всем донорам протона и к большому числу соединений, содержащих группы, акцептирующие электроны [5, 6]. Так, при взаимодействии сложных эфиров с «живыми» полимерами получают α , ω -дикетоновые полимеры. Например, этилбензоат реагирует с ними по следующей схеме:

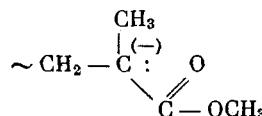


Эта реакция является общей, так как имеется много работ, в которых описываются примеры сочетания карбанионов с большим числом эфиров двухосновных кислот. В добавление к уже написанному [7] можно добавить сочетание карбаниона с диметилтерефталатом.

Анионная полимеризация метилметакрилата. Нам казалось интересным исследовать явления, происходящие при анионной полимеризации метилметакрилата (ММА). Этот винильный мономер обладает сильной электроотрицательной группой и может быть полимеризован в присутствии основных катализаторов, но в то же время он является эфиром, а поэтому в этом случае возможно явление самодезактивации. Это явление отмечалось в работах Шварца [2] и, кроме того, явление самопроизвольной дезактивации карбанионов полиметилметакрилата (ПММА) описано в нескольких работах [8, 9]. То, что полимеризацию MMA можно проводить анионным путем, подтверждено в работах [8, 10, 11], в которых применяли в качестве инициатора 9-флуорениллитий или магнийорганические соединения. Комплекс нафталина с натрием также инициирует при низких температурах полимеризацию винильных мономеров. Мы применили как этот катализатор, так и «живой тетрамер», получаемый при действии α -метилстирола на избыток натрия в среде тетрагидрофурана (ТГФ) при комнатной температуре [6]. В результате было показано, что карба-

¹ Работа проводилась в Центре исследования макромолекул, г. Страсбург (Франция).

нионное средство MMA более высокое, чем у стирола: 1) если «живой» полистирол можно применить для инициирования полимеризации MMA, то последний не может сделать этого [14]; 2) если проводить полимеризацию в смеси эквимолекулярных количеств стирола и MMA в присутствии инициатора анионного типа, то полимеризуется лишь MMA; 3) мы применили новый катализатор анионного типа (1, 1, 4, 4-тетрафенилбутан-1,4-карбанион), который получают действием 1,1-дифенилэтилена на избыток натрия при комнатной температуре. Оказалось, что это соединение катализирует полимеризацию MMA при низкой температуре в среде ТГФ, но не вызывает полимеризации стирола. Все эти три серии опытов доказывают, что ион MMA



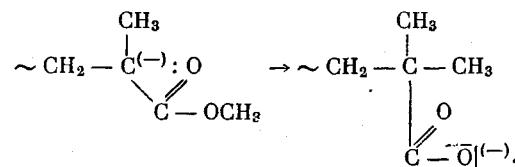
является более устойчивым карбанионом, что ион стирола $\sim \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} | \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{OCH}_3 \end{array}}{\underset{|}{\text{C}}} :$

и последний является более реакционноспособным по отношению к сложноэфирной группе, чем ион MMA.

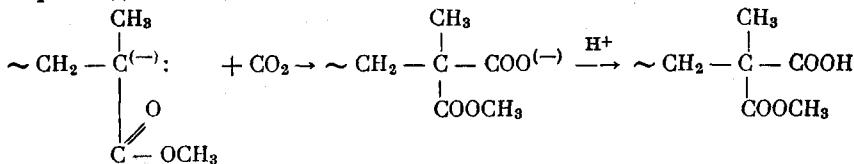
Реакция карбанионов стирола со сложноэфирными группами ПММА. Механизм взаимодействия карбанионов стирола с эфирными группами различных соединений уже обсуждался одним из нас [7] ранее. ИК-спектры полученных продуктов ясно показывают наличие кетонных групп в исследуемых соединениях. В случае ПММА сложноэфирные группы являются менее реакционноспособными, так же как и при их омылении; но если реакция, которая нас интересует, возможна, то должно быть обесцвечивание окрашенного раствора «живого» полимера, указывающее на наличие взаимодействия. «Живой» полимер, полученный при действии нафталина натрия или «живого тетрамера» на мономер, является бифункциональным, а ПММА — полифункциональным. Если реакция имеет место, то за счет взаимодействия карбанионов со сложноэфирными группами различных цепочек мы должны ожидать спшивания этих цепочек. Так, при взаимодействии раствора «живого» полистирола, окрашенного в красный цвет, с раствором ПММА в сухом ТГФ (в атмосфере аргона) мы наблюдали прогрессивный рост вязкости и затем гелеобразование с одновременным исчезновением цвета «живого» полистирола. Белый полимер, обработанный метанолом, для удаления метанолята натрия, был нерасторвим во всех использованных растворителях; в некоторых из них он немного набухает.

Самопроизвольная дезактивация «живого» ПММА

Нами было проведено несколько опытов с различным соотношением катализатора и мономера и мы никогда не наблюдали ретикуляции (спшивания); однако самопроизвольная дезактивация «живого» ПММА имела место, и она происходила более или менее быстро в зависимости от температуры, концентрации карбанионов и, как оказалось, скорость ее зависит от степени превращения мономера в полимер. Объяснения этой дезактивации были даны в нескольких работах. В первой из них [12] указывается, что при этом возможен переход метильной группы с освобождением карбоксильной по схеме:

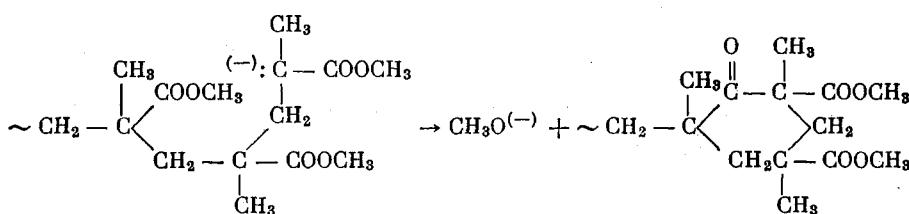


Эта гипотеза подтверждается наличием карбоксильных ионов, которые ассоциируются в среде ТГФ. Мы также наблюдали это явление, когда проводили реакцию дезактивации «живого» полимера сухим газообразным CO_2 при низкой температуре. Ассоциация пропадала, когда раствор полимера подкипляли:

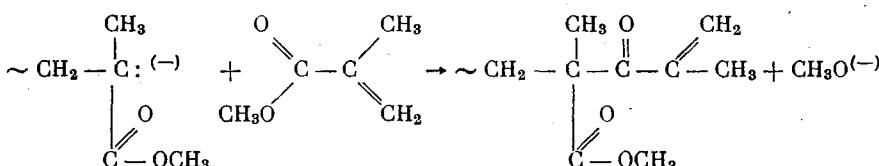


или когда оставляли на некоторое время раствор «живого» ПММА; при этом не замечалось ни изменения концентрации карбанионов во времени, ни гелеобразования раствора ПММА.

Другие авторы [9] считают возможным циклизацию по следующей схеме:



Эту гипотезу нельзя ни подтвердить, ни отбросить, так как, с одной стороны, циклизацию очень трудно доказать химически или спектрографически, а с другой — непонятно, почему именно сложноэфирная группа третьей молекулы в цепочке является более реакционноспособной, чем другие. Если бы это было так, то должна была бы происходить стереоспецифическая полимеризация MMA, однако при принятых нами условиях эксперимента этого не наблюдалось. С нашей точки зрения можно было предположить дезактивацию карбанионов мономером по следующей схеме:



Известно, что полимер-дикарбанион находится в равновесии со своим мономером и что (в зависимости от температуры) может иметь место полимеризация или деполимеризация, т. е. цепочка может оставаться активной или же неактивной. Именно этот мономер, который находится в равновесии, дезактивирует «живой» ПММА. Но мономер, который дезактивировал дикарбанион, может легко вновь отщепиться; при этом образуется мономер, который успешно реагирует с другим карбанионом и т. д.

Для подтверждения этой гипотезы были проведены следующие опыты:

- 1) Дезактивация «живого» ПММА начинается уже при -60° , когда полимеризация еще не закончена на 100%. К тому же, если через 0,5 часа после окончания полимеризации реакционную смесь оставить нагреваться до комнатной температуры, то дезактивация идет более медленно.
- 2) Когда инициируют полимеризацию MMA при комнатной температуре «живым тетрамером» α -метилстирола, то реакция самопроизвольной дезактивации идет более быстро, т. е. каждая молекула MMA имеет 60% выбора для реакции своей двойной связью (рост цепи) и 40% выбора для

реакции своей сложноэфирной группой (дезактивация). Так, было установлено, что на каждую молекулу «живого тетрамера» имеется в среднем около пяти молекул ММА. При этом интересно заметить, что в случае циклизации необходимо существование не менее трех молекул ММА с каждого конца олигомера и циклизация невозможна, если их будет две. Однако мы не смогли показать наличие двойной связи при помощи ИК-спектров, а взаимодействие с Br_2 в CCl_4 протекает очень медленно. Мы должны подчеркнуть так же и то, что в этих условиях не имеет место сшивание.

Монофункциональные катализаторы — граffт-полимеры. Если в качестве инициатора анионной полимеризации применить не бифункциональный катализатор, который вызывает сшивание различных цепочек ПММА по сложноэфирным группам, а монофункциональный, то открываются возможности для получения граffт-полимеров. Однако при этом необходимо соблюдение некоторых условий: а) катализатор должен быть растворим в ТГФ и не реагировать с ним. Этому требованию не отвечает, например, бутиллитий; б) скорость инициирования должна быть равной или выше скорости роста цепи, чтобы получать «живые» монофункциональные полимеры небольшого молекулярного веса. Были проведены опыты с фениллитием, который является хорошим катализатором анионной полимеризации в гомогенной фазе, но он оказался не пригодным для наших целей. В качестве монофункциональных инициаторов нами были применены бензилнатрий ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Na}$) и фенилизопропилкалий ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{K}$). Эти катализаторы ионизированы в среде ТГФ и дают растворы красно-фиолетового цвета. При добавлении первых же капель мономера к раствору катализатора происходит изменение цвета до красно-оранжевого, что указывает на образование аниона стирола. Мы проводили прививание «живого» монокарбанионного полистирола (определенного молекулярного веса) к молекуле ПММА за счет взаимодействия его со сложноэфирными группами, т. е. получали молекулу ПММА с несколькими привитыми боковыми цепями полистирола. Все полученные граffт-полимеры изучались светорассеянием их растворов. Ввиду того что разница коэффициентов преломления ПММА и бензола равна нулю, можно успешно проводить измерения интенсивностей диффузии полистирола (холостая проба) и граffт-полимера, содержащего незначительные количества ПММА по отношению к привитому полистиролу. Путем сравнения этих интенсивностей можно утверждительно сказать, имела ли место прививка или нет. Соотношение стирола и ПММА у нас было обычно 20 : 1 (весовое); для контроля мы проводили измерения молекулярных весов в других растворителях, коэффициент преломления которых отличен от коэффициента преломления ПММА (например, диоксан и бутанон) и в которых можно было определить суммарный молекулярный вес сополимера. Как видно из табл. 2, он не намного отличается от молекулярного веса, определенного в бензоле.

Экспериментальная часть

Очистка реактивов и аппаратурное оформление опытов. Получение катализатора, полимеризацию и дезактивацию необходимо проводить в инертной атмосфере, освобожденной от возможных следов кислорода и воды. Мы работали в атмосфере аргона в уже ранее описанном аппарате [6]. Аргон очищали пропусканием над медной стружкой, нагретой до 450° , а затем для полного обезвоживания пропускали через колонку, наполненную КОН.

Тетрагидрофуран (ТГФ) обрабатывали КОН, перегоняли дважды над Na и хранили над Na . Обычно растворитель содержал не более 10 мг воды на 1 л растворителя. Стирол и метилметакрилат (ММА) освобождали от ингибитора полимеризации, а затем дважды перегоняли в вакууме над

Na. Метилметакрилат освобождали от растворенных газов в замороженном состоянии в высоком вакууме.

Получение катализатора. Нафталиннатрий получали по методике, описанной ранее [6]. «Живой тетрамер» α -метилстирола получали при комнатной температуре добавлением по каплям раствора α -метилстирола в ТГФ к избытку натрия. Красное окрашивание появлялось быстро, однако реакцию продолжали еще несколько часов для более полного завершения. Для определения степени полимеризации этого олигомера мы проводили дезактивацию его газообразной CO_2 , а затем продукт анализировали и определяли кислотное число. Степень полимеризации олигомера колебалась от 3,8 до 4,3. «Живой димер» 1,1-дифенилэтилена получали по той же методике. Однако вначале цвет раствора был голубым, который в дальнейшем стал красным. Методика определения чистоты полученного продукта та же, что и для 2,2, 5,5-тетрафенилгександионовой кислоты, описанной ранее [13].

Бензилнатрий и фенилизопропилкалий получали от фирмы ORGMET в виде суспензии в толуоле или гексане. После декантации этих углеводородов и после добавления к остатку ТГФ получали устойчивые темно-красные растворы, характерные для карбанионных инициаторов.

Полимеризация. Методика была такая же, как и описанная одним из нас ранее [6]. Концентрированный раствор мономера (например, 10 г мономера в 20 мл ТГФ) прибавляли по каплям к заранее известному количеству катализатора, разбавленному 100 мл ТГФ и охлажденному до -78° . Одну часть раствора дикарбанионного полимера, полученного таким образом, отбирали и дезактивировали метанолом; в то же время к другой части добавляли агент дезактивации — мономер или полимер. Некоторые реакции дезактивации проходили при -78° , а другие проводили при более повышенных температурах.

Полученные результаты

а) Реакции сочетания с диметилтерефталатом. Эти реакции проводили, с одной стороны, с «живым тетрамером» α -метилстирола, рассматриваемого как полимер с короткой цепочкой, и, с другой стороны, с монокарбанионным полистиролом, который получали полимеризацией, инициированной фенилизопропилкалием. ИК-спектры пленок, нанесенных на NaCl и снятые на аппарате Перкин — Эльмер модель 21, показали наличие карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ в α -положении к бензольному кольцу (1680 см^{-1}), а также наличие замещения в n -положении (830 см^{-1}). Увеличение вязкости в толуоле с $[\eta]_{\text{тетрамер}} = 2,8$ до $[\eta]_{\text{продукт реакции}} = 7,24$, и ИК-спектры показывают, что реакция прошла успешно (рис. 1, а, б). Взаимодействие монокарбанионного полистирола с диметилтерефталатом, т. е. реакция димеризации, также протекала успешно. Из сравнения молекулярных весов исходного полистирола (мол. вес 12 500) и продукта взаимодействия (мол. вес 18 600) видно, что из четырех сложноэфирных групп диметилтерефталата (находящегося в смеси) прореагировало три.

б) Полимеризация смеси стирола и ММА. Эти реакции проводили, применяя в качестве катализатора нафталиннатрий или «живой тетрамер». Добавление смеси мономеров к раствору катализатора в ТГФ проводили при -78° . Полученные полимеры высаживали, промывали, сушили и анализировали. Как видно из табл. 1, все полученные полимеры практически являются чистым ПММА (вычисленное содержание, %: C 59,85; H 7,96).

На отсутствие полистирола указывает также ИК-спектр, приводимый здесь для образца № 246 (см. рис. 2).

в) Опыты по спшиванию ПММА. Эти опыты проводили при различных условиях с варьированием величины молекулярного веса дикарбанионного полистирола и ПММА, который добавляли к раствору «живого» поли-

мера. Обычно полимеризацию стирола проводили при низкой температуре, причем холостую пробу (для определения величины молекулярного веса), отобранную перед самым добавлением ПММА, дезактивировали метанолом. После добавления ПММА наблюдали увеличение вязкости, образование геля и прогрессивное исчезновение красной окраски. Реакция ретикуляции (спшивания) была очень медленной при -75° , но более быстрой при комнатной температуре. Если ПММА, применяемый для спшивания, имел большой молекулярный вес, то ретикуляция наступала значительно раньше, чем в случае образца с меньшим молекулярным весом. Ретикуляция была общей, так как полученный полимер оставался нерастворимым во всех растворителях и лишь немногого набухал в C_6H_6 и ТГФ, но при этом не было выделено фракции, которая была бы растворима.

Пример. 20 г стирола смешивали с 12 мл раствора «живого» тетрамера. Молекулярный вес полученного полистирола (холостая проба),

Таблица 1
Состав продуктов полимеризации
смеси стирола и MMA

№ опыта	Катализатор	Полимер содержит, %	
		С	Н
246	Нафталин-натрий	60,32	8,11
208	Тетрамер	60,59	8,26
213	То же	59,02	8,10
247	Нафталин-натрий	63,10	8,23
248	То же	60,71	—

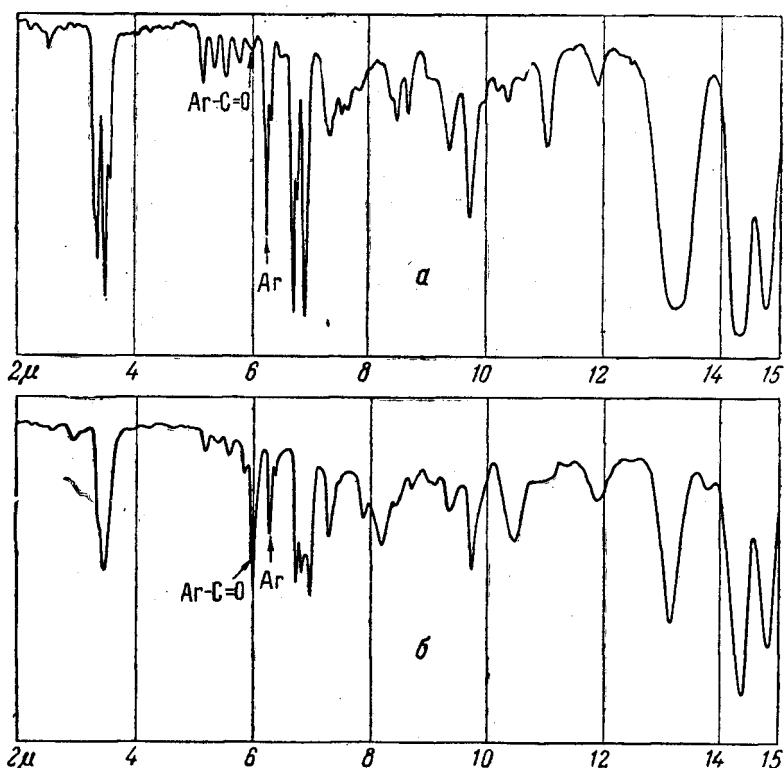


Рис. 1. ИК-спектр: а — продукта, полученного при сочетании монокарбониевого полистирола с диметилтерефталатом (опыт № 295); б — продукта поликонденсации «живого тетрамера» с диметилтерефталатом (опыт № 309).

определенный методом светорассеяния в бензole, равен 12 000. Добавляют раствор 2 г ПММА (мол. вес 69 000) в 10 мл ТГФ. Полная ретикуляция заканчивается через 20 мин. при -30° .

г) Самопроизвольная дезактивация «живого» ПММА. Первые опыты по полимеризации ММА проводили при -75° или -100° ; при этом отбираемые пробы «живого полимера» дезактивировали метанолом или CO_2 . Оставшийся «живой» полимер оставляли на некоторое время (2—3 часа) при комнатной температуре. Оказалось, что за это время прошла самоизвестная дезактивация, однако молекулярный вес остался прежним.

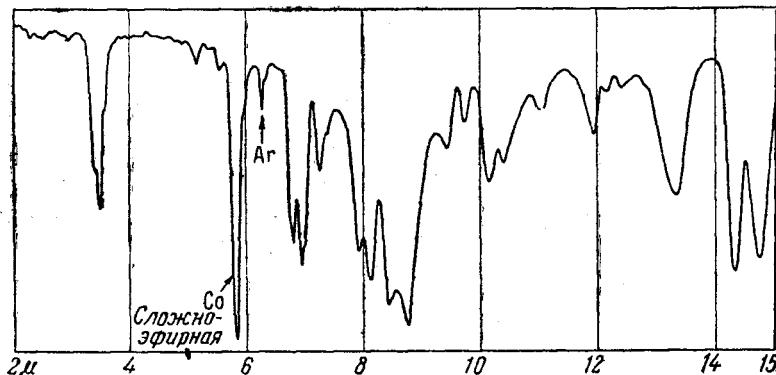


Рис. 2. ИК-спектр продукта, полученного при полимеризации смеси стирола и метилметакрилата в присутствии комплекса нафтилина с натрием (опыт № 246)

Пример. Молекулярный вес, определенный методом светорассеяния, для холостой пробы 57 000, а для самопроизвольно дезактивированного полимера 54 000. Вторую серию опытов по полимеризации ММА проводили при комнатной температуре, применяя в качестве катализатора также «живой» тетрамер α -метилстирола. Здесь не получается олигомер, так как имеется конкуренция между реакциями роста цепи и дезактивации. Элементарный анализ полученных продуктов показывает, что на каждую молекулу тетрамера приходится от 4 до 5 молекул метилметакрилата, если принять, что две молекулы из них прореагировали и потеряли по метоксигруппе. Например:

Опыт, №	249	254
Содержание углерода, %:		
найдено	78,66 ¹	79,37 ²
вычислено	78,4 ¹	79,5 ²

ИК-спектр образца № 249 показывает наличие $\text{C}=\text{O}$ группы (рис. 3). В тех же самых условиях метилакрилат реагирует более легко своей сложноэфирной группой и соответственно менее реакционноспособен по своей двойной связи. Было зафиксировано только три молекулы на молекулу тетрамера α -метилстирола.

Например:

Опыт, №	260
Содержание углерода, %	
найдено	83,3
вычислено	83,2

д) Графт-полимеры. Здесь была применена та же методика эксперимента, что и при полимеризации. Полимеризацию стирола инициировали бензилнатрием или фенилизопропилкалием при низкой температуре, при перемешивании и в инертной атмосфере. Часть раствора «живого» полимера красного цвета отбирали и дезактивировали метанолом. Затем при

¹ Для 5 молекул ММА на 1 моль тетраметра.

² Для 4,5 молекул ММА на 1 моль тетраметра.

низкой температуре быстро добавляли концентрированный раствор ПММА в сухом ТГФ, после чего начиналось прогрессивное исчезновение красной окраски карбаниона стирола, но при этом не наблюдали гелеобразования. Полученные полимеры (полистирол и сополимер) осаждали метанолом,

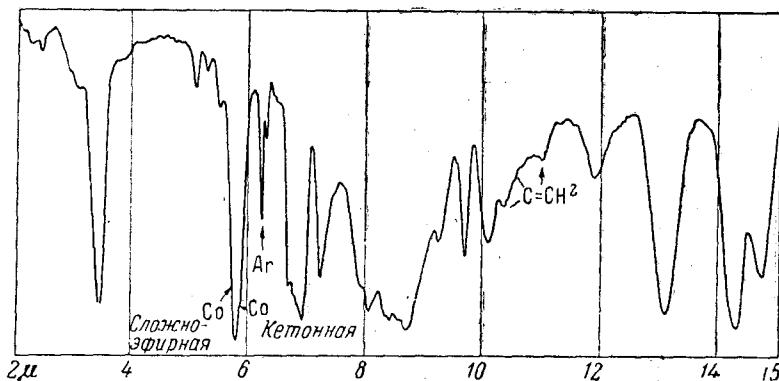


Рис. 3. ИК-спектр продукта, полученного при действии метилметакрилата на «живой тетрамер» при комнатной температуре (опыт № 249)

промывали, сушили, затем определяли элементарный состав, снимали ИК-спектры, и, наконец, проводили измерение светорассеяния. Разница показателей преломления чистого ПММА и бензола равна нулю, поэтому в этом растворителе графт-полимер можно характеризовать двумя различными способами: а) можно применить $d\eta/dc$, измеренное для сополимера

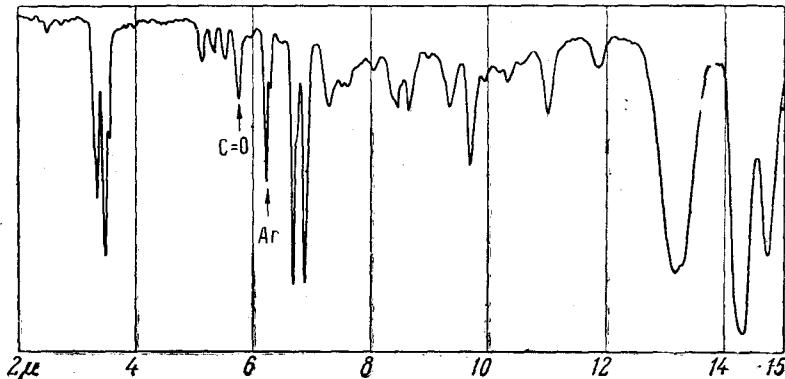


Рис. 4. ИК-спектр графт-сополимера метилметакрилата со стиролом (опыт № 313)

относительно его концентрации, и отсюда рассчитать его молекулярный вес; б) можно также применить $d\eta/dc$ для полистирола относительно его концентрации в полимере и это позволяет рассчитать средний молекулярный вес полистирола в образце сополимера. Последняя процедура позволила нам быстро определить количество прививок, так как не было разницы между молекулами свободного полистирола и привитого, где одна цепочка полистирола являлась привитой к цепочке ПММА.

Здесь интересно привести ИК-спектр сополимера № 313 (рис. 4), в котором ясно видны характерные линии поглощения для полистирола и для ПММА. Как видно из табл. 2, в четырех случаях мы наблюдали незначительные прививки полистирола к ПММА, по-видимому, вследствие того, что ПММА был плохо освобожден от метанола, из-за чего возможна

протонная дезактивация монофункционального полистирола. Следует отметить, что флуктуация различных композиций полученных сополимеров не имеет большого значения. В двух последних образцах сополимеров, полученных из ПММА, к которому предъявлялись большие требования относительно чистоты, число прививок полистирола в цепочке ПММА (мол. вес 69000) является большим (соответственно 39 и 42), и выход граffт-полимера равен 40%.

Таблица 2

Получение граffт-полимеров

№ опыта	Катализатор	Бензол		M_w сополимера в бутаноне	M_w сополимера в диоксане	M_w применимого ПММА
		M_w пробы	M_w сополимера			
272	Бензилинатрий	240 000		230 000		202 000
275	То же	245 000		245 000		202 000
277	»	265 000		166 000		205 000
		28 500 (бутанон)				
286	Фенилизоопропилкалий	6 840	13 500	—		
297	То же	25 800	44 100	54 800	50 600	69 000
310	»	11 600	453 000	—	—	
313	»	13 950	585 000	—	672 000	

Выводы

1. Реакция карбанионов стирола, —CH₂—CH^(—):
φ со сложноэфирными группами является общей, и если таковыми являются эфирные группы ПММА, то можно получить сплитый полимер в том случае, если «живые» полимеры являются бифункциональными, или граffт-полимеры, если «живой» полимер (прививаемый к ПММА) является монофункциональным. В последнем случае можно изменять количество прививаемых цепочек к одной молекуле ПММА, варьируя соотношение между общим количеством карбанионов и сложноэфирных групп в смеси.

2. Обсужден механизм самопроизвольной дезактивации. Стабильность иона MMA не позволяет проводить дезактивацию эфирными группами ПММА. Высказана гипотеза о том, что эфирная функция мономера более реакционноспособна и является ответственной за прогрессивное исчезновение карбанионов метилметакрилата.

Институт элементоорганических соединений АН СССР
Центр исследования макромолекул
Страсбург (Франция)

Поступила в редакцию
12 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Szwarc, Makromolek. Chem., 35, 132, 1960.
2. M. Szwarc, A. Rembaum, J. Polymer Sci., 22, 189, 1956.
3. M. Leng, P. Rempp, Comp. Rend., 250, 2720, 1960.
4. M. Levy, J. Amer. Chem. Soc., в печати.
5. M. Szwarc, Nature, 178, 1168, 1956.
6. P. Rempp, M. H. Loucheux, Bull. Soc. Chem. 1958, 1497.
7. W. H. Stockmayer, P. Rempp, J. Amer. Chem. Soc., в печати.
8. D. Glusmer, E. Stiles, B. Youkoskie, Conference donnee au Colloque de l'Amer. Chem. Soc., Boston, Avril, 1959.
9. H. Schreiber, Makromolek. Chem., 36, 86, 1959.
10. T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1768, 1958.

11. O. Ghaznavi, G. Champetier, P. Sigwalt, Comp. Rend., 250, 3836, 1960.
 12. H. Brody, D. H. Richards, M. Szwarc, Chem. Ind., 1958, 1473.
 13. W. Schlenk, E. Bergmann, Liebigs Ann. 463, 1, 1928; G. Wittig, F. von Lupin, Ber. 61, 1632, 1928.
 14. R. K. Graham, D. L. Dunkelberger, J. Amer. Chem. Soc., 82, 440, 1960.
-

**ANIONIC POLYMERIZATION IN THE HOMOGENEOUS PHASE:
COMBINATION, FORMATION OF GRAFT POLYMERS, AND CROSS
LINKAGE DURING THE ACTION OF CARBANIONS ON THE ESTER FUNCTION**

P. Rempp, V. I. Volkov, J. Parrod, C. Sadron

S u m m a r y

A discussion has been presented of the mechanism of interaction of the end carbanions of «living» polymers with ester groups of polyfunctional derivatives. It has been shown that in this way network structures, graft polymers and combination products may be obtained. «Living» polymethylmethacrylate is one of the most interesting polyfunctional compounds, possessing simultaneously stable carbanionic groups and still less reactive ester groups. The mechanism of the spontaneous deactivation of «living» PMMA has been investigated and discussed.