

УДК 66.095.26+678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА БУТИЛЛИТИЕМ

*A. A. Коротков, З. А. Азимов,
С. П. Миценгендлер*

Настоящее исследование является логическим развитием работ по полимеризации алкилметакрилатов бутиллитием [1–7]. Фенилметакрилат при катализитической полимеризации оказался малоактивным мономером.

Кроме того, элементарные реакции обрыва роста цепей и разрушения катализатора играют настолько существенную роль, что затруднен кинетический анализ суммарной реакции полимеризации. Поэтому исследование ограничилось сравнительно небольшим количеством опытов.

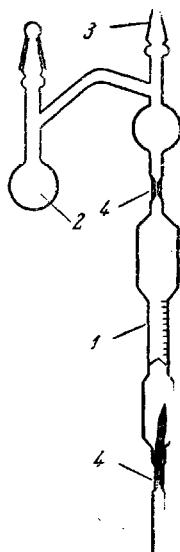


Рис. 1. Эскиз реакционной ампулы:

1 — реакционная ампула; 2 — колбочка для сушки и дегазации мономера; 3 — шлиф для соединения с распределительной гребенкой; 4 — место для отпайки

Экспериментальная часть

Фенилметакрилат (ФМА), синтезированный действием фенолята патрия на хлорангидрид метакриловой кислоты [8], имел следующие константы: т. кип. 78–79° / 2 мм; n_D^{20} 1,5156; d_4^{20} 1,056.

Раствор бутиллития в гексане готовили из хлористого бутила и металлического лития [9]; его концентрацию определяли методом двойного титрования [10].

Полимеризацию проводили в «двойных ампулах» [11] (рис. 1). Чистый мономер и гидрид кальция загружали в колбу 2, припаянную к верхней части ампулы, и очищали от следов растворенного кислорода и других газов пятикратным замораживанием и размораживанием в вакууме. Затем мономер перегоняли в градуированную часть ампулы. Заполнение ампулы растворителем и катализатором производили по методике, описанной ранее [3, 5, 11]. Все операции по заполнению ампулы проводили в условиях, исключающих попадание кислорода и влаги воздуха.

В опытах по полимеризации ФМА в толуоле при смешении растворов мономера и катализатора всегда наблюдалось быстро исчезающее бледно-желтое окрашивание, а затем помутнение из-за выпадения полимера (через 2–3 мин. при 0° и через 17–18 мин. при –50°). До появления мутного реакционного раствора не содержал полимера.

При концентрации бутиллития 0,005 моль/л и ниже образовывались лишь следы полимера. При полимеризации

ФМА в тетрагидрофуране окрашивания и помутнения раствора не происходило. После завершения полимеризации полимер, высаженный метанолом, очищали двукратным пересаждением из ацетона, промывали водой и сушили при 50° до постоянного веса. О глубине полимеризации судили по весу образовавшегося полимера. Вязкость полимеров измеряли в диоксане при 20°, а молекулярные веса рассчитывали по формуле [12]: $[\eta] = 1,48 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.73}$.

Сополимеризацию ФМА с метилметакрилатом (ММА), *n*-бутилметакрилатом (*n*-БМА) и трет.бутилметакрилатом (трет.БМА) проводили аналогично сополимеризации алкилметакрилатов. Выход сополимера не превышал 1–1,5%, независимо от продолжительности сополимеризации (1–20 час.). По внешнему виду сополимеры

Таблица 1

Результаты опытов по сополимеризации ФМА с алкилметакрилатами в толуоле при -50°

Система	Глубина полимеризации, вес %	Состав сополимера, мол. %	Система	Глубина полимеризации, вес %	Состав сополимера, мол. %
ММА — ФМА	~1	35 : 65	η -БМА — ФМА	1,3	10 : 90
	~1	33 : 67		1,5	27 : 73
			трет.БМА — ФМА	1	33 : 67

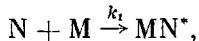
имели сравнительно низкий молекулярный вес — в нагретом состоянии это липкая смола. Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии*. Условия реакции и результаты опытов приведены в табл. 1 (концентрация каждого мономера 0,25 моль/л, бутиллития 0,01 моль/л).

Результаты опытов и их обсуждение

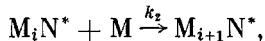
Полимеризация ФМА протекает с заметной скоростью только при сравнительно высокой начальной концентрации бутиллития (испытаны 0,01 и 0,05 моль/л). Процесс характеризуется наличием индукционного периода и предела глубины превращения мономера, увеличивающегося с повышением концентрации бутиллития (рис. 2 и 4). Образующиеся полимеры обладают относительно низким молекулярным весом, который практически не изменяется с глубиной полимеризации, но возрастает с понижением концентрации катализатора.

Очевидно, реакция полимеризации ФМА слагается из следующих элементарных реакций:

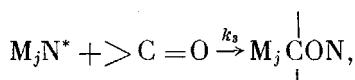
1) зарождение центров полимеризации



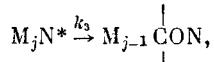
2) рост полимерных цепей



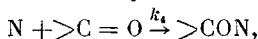
3) обрыв растущих цепей



или изомеризация



4) «гибель» бутиллития



где N — бутиллитий, M — мономер,

$M_i N^*$ — активные центры и $>C=O$ — карбонильные группы в полимере и мономере.

Тогда кинетика реакции должна описываться следующей системой дифференциальных уравнений

$$-\frac{dn}{d\tau} = k_1 nm + k_4 n m_0, \quad (1)$$

$$\frac{dn^*}{d\tau} = k_1 nm - k_3 n^* m_0, \quad (2)$$

* Определение состава выполнено под руководством Е. И. Покровского.

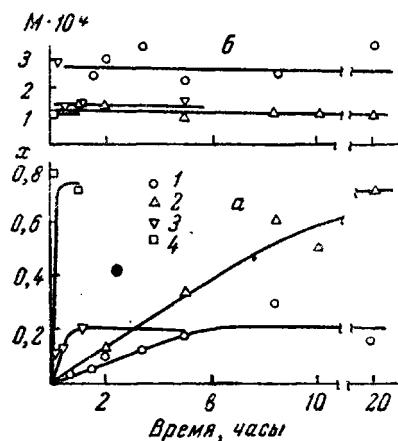


Рис. 2. а — Кинетические кривые полимеризации ФМА в толуоле бутиллитием; б — зависимость молекулярного веса от продолжительности опыта: $m_0 = 0,5$ моль/л:

1 — $n_0 = 0,01$ моль/л, -50° ; 2 — $n_0 = 0,05$ моль/л, -50° ; 3 — $n_0 = 0,01$ моль/л, 0° ; 4 — $n_0 = 0,05$ моль/л, 0°

$$-\frac{dm}{d\tau} = k_2 n^* m, \quad (3) \quad \frac{dr}{d\tau} = k_3 n^* m_0, \quad (4)$$

где m , n , n^* и r — соответственно концентрации мономера (m_0 — начальная), бутиллития, активных центров и «мертвых» полимерных молекул.

Решение систем уравнений осуществляется при введении следующих упрощений: а) принимается, что расход бутиллития на образование активных центров невелик, поэтому членом $k_4 m t$ в первом уравнении можно пренебречь; б) значение m во втором уравнении принимается постоянным, равным некоторому среднему значению $m = am_0$, и имеет вид:

$$n^* = \frac{ak_1 n_0}{k_4 - k_3} (e^{-k_3 m_0 \tau} - e^{-k_4 m_0 \tau}), \quad (5) \quad -\frac{dm}{d\tau} = \frac{ak_1 k_2 n_0 m}{k_4 - k_3} (e^{-k_3 m_0 \tau} - e^{-k_4 m_0 \tau}), \quad (6)$$

$$\ln \frac{m}{m_0} = \frac{ak_1 k_2 n_0}{(k_4 - k_3) m_0} \left\{ \frac{1}{k_3} (e^{-k_3 m_0 \tau} - 1) - \frac{1}{k_4} (e^{-k_4 m_0 \tau} - 1) \right\}, \quad (7)$$

$$r = \frac{ak_1 k_3 n_0}{k_4 - k_3} \left\{ \frac{1}{k_4} (e^{-k_4 m_0 \tau} - 1) - \frac{1}{k_3} (e^{-k_3 m_0 \tau} - 1) \right\}. \quad (8)$$

Так как во всех случаях наблюдался «предел» полимеризации, т. е. период, когда концентрация активных центров $n^* = 0$, то очевидно, $k_3 m_0 \tau$ и $k_4 m_0 \tau \gg 1$; поэтому величину экспонентов в приведенных уравнениях можно принять равной нулю. Следовательно, при предельной глубине полимеризации

$$\ln \frac{m_\infty}{m_0} = -\frac{ak_1 k_2 n_0}{k_3 k_4 m_0},$$

откуда

$$x_\infty = \frac{m_0 - m_\infty}{m_0} = 1 - e^{-ak_1 k_2 n_0 / k_3 k_4 m_0}$$

или

$$\frac{\lg(1 - x_\infty)}{a} = \frac{k_1 k_2}{2,3 k_3 k_4 m_0} \cdot n_0, \quad (9)$$

т. е. при постоянной концентрации мономера величина $-\lg(1 - x_\infty)/a$ прямо пропорциональна концентрации катализатора. На рис. 3 приведены экспериментальные результаты, подтверждающие наличие такой зависимости. Предельная концентрация «мертвых» полимерных молекул будет:

$$r = \frac{ak_1}{k_4} \cdot n_0,$$

а «предельный» среднечисленный коэффициент полимеризации

$$P_\infty = \frac{m_0 x_\infty}{n^* + r} = \frac{k_4}{ak_1} \cdot \frac{m_0 x_\infty}{n_0}$$

или

$$x_\infty / a P_\infty = \frac{k_1}{k_4 m_0} \cdot n_0.$$

Такая зависимость также подтверждается экспериментально (рис. 3).

В растворе в тетрагидрофуране характер реакции полимеризации сохраняется (рис. 4), но она протекает примерно в 25 раз быстрее, чем в толуоле (рис. 2).

Сделанная из наклона прямых на рис. 3 оценка величины отношения констант k_2/k_3 и k_4/k_1 дала следующие результаты: при -50° k_2 пример-

но в 180 раз больше k_3 , а k_4 всего в 10 раза больше k_1 . При полимеризации ММА k_2 отличается от k_3 на несколько порядков ($k_3 \rightarrow 0$, а $k_2 = 900$), а отношение $k_4/k_1 = 10$ [1, 2].

Допуская, что при небольшой глубине превращения ФМА (~1,5%) реакция обрыва еще не играет существенной роли, сделаем приближенную оценку величин констант k_1 и k_2 .

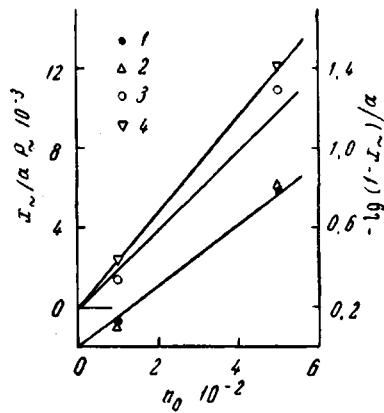


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $-\lg(1-x_{\infty})/\alpha$ ($1 = -50^{\circ}$ и $2 = 0^{\circ}$) и $(x_{\infty} / \alpha P_{\infty}) \cdot 10^{-3}$ ($3 = -50^{\circ}$, $4 = 0^{\circ}$) от n_0

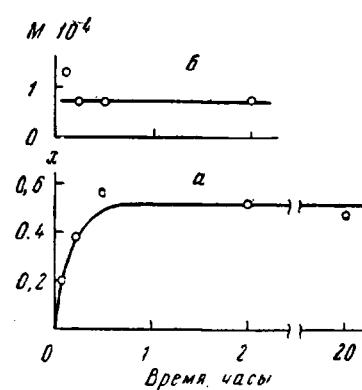


Рис. 4

Рис. 4. а — Кинетическая кривая полимеризации ФМА в тетрагидрофуране бутиллитием; б — зависимость молекулярного веса от продолжительности опыта (-50° ; $m_0 = 0,5$ и $n_0 = 0,05$ моль/л)

Для случая MMA при $m_0 = 0,5$, $n_0 = 0,004$ моль/л и -50° , $\tau = 20$ мин., $x = 0,95$, $P = 3 \cdot 10^3$ [1, 2]. Для ФМА при $m_0 = 0,5$, $n_0 = 0,01$ и -50° экстраполяцией в область для $\tau = 20$ мин. можно принять: $x \cong 0,013$ и $P \cong 60$.

Воспользовавшись уравнениями для кинетики таких реакций [1, 2]

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

$$1/P \cong (2k_1 n_0 / k_2 m_0 x)^{1/2}$$

и принимая для MMA $k_1 = 0,006$ и $k_2 = 900$ [2], получили для ФМА $k_1 \cong 0,001$ и $k_2 \cong 12$. После подстановки значений k_1 и k_2 в известном отношении k_4/k_1 и k_2/k_3 получается: $k_3 \cong 0,07$ и $k_4 = 0,02$.

Таким образом, ФМА во всех элементарных реакциях является менее активным мономером: константы скорости реакций зарождения центров полимеризации, обрыва роста цепей (предположительно) и гибели катализатора примерно на порядок меньше таковых для MMA, а константа скорости реакции роста меньше на три порядка. Последнее обстоятельство главным образом и обуславливает медленную скорость протекания реакции полимеризации в целом. Оно же приводит к более существенной роли реакции обрыва роста цепей: для ФМА $k_2/k_3 \cong 5 \cdot 10$, а для MMA $k_2/k_3 > 5 \cdot 10^3$. Поэтому наблюдается наличие «предела» полимеризации и отсутствие зависимости среднего коэффициента полимеризации от глубины превращения при значениях последней выше 5—10%.

Меньшая активность ФМА, по сравнению с алкилметакрилатами, может быть обусловлена малой скоростью реакции образования промежуточных комплексных соединений или медленной изомеризацией последних:



Ответ на этот вопрос дают результаты опытов попарной сополимериза-

ции ФМА с алкилметакрилатами. Во всех случаях сополимеризации ФМА оказался более «активным» — сополимеры обогащены звенями ФМА (табл. 1). Следовательно [13], ФМА с достаточно большой скоростью,нейшей, чем для случая алкилметакрилатов, реагирует с активными центрами полимеризации, образуя относительно устойчивые комплексные соединения. Практически они нацелено изомеризуются в соединения, неактивные в полимеризации, и только очень небольшая часть успевает «прорастать» с образованием полимерных молекул (выход сополимеров 1—15%).

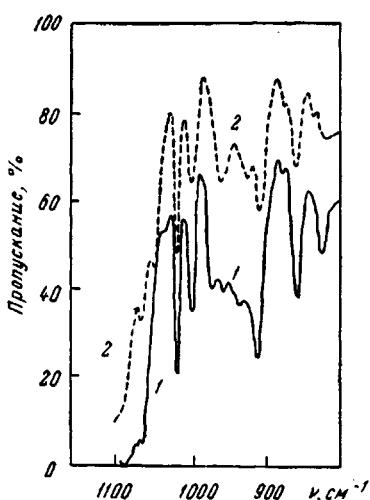


Рис. 5. ИК-спектры полимеров ФМА: 1 — катализитический, 2 — атактический

Полимер, полученный полимеризацией ФМА в толуоле бутиллитием, отличается от атактического полимера, полученного свободнорадикальной полимеризацией, следующим (табл. 2): а) более низкими значениями температуры стеклования; б) более низкой величиной времени релаксации дипольно-эластических потерь *; в) более высокими значениями величин эффективного дипольного момента *; г) плохой растворимостью в толуоле при комнатной температуре и д) наличием дополнительных полос поглощения в ИК-спектре ** в области частот 939, 957 и 972 см^{-1} и отсутствием полос поглощения частот 930 и 962 см^{-1} (см. рис. 5).

Полимеры имеют одинаковые плотности, так как оба, согласно рентгенографическим исследованиям, обладают аморфной структурой. Хотя катализитический полимер не склонен к кристаллизации ***, тем не менее установленные отличия в свойствах от атактического (свободнорадикального) полимера позволяют отнести его к полимеру изотактической структуры по аналогии с изотактическим и атактическим полимерами алкилметакрилатов [3, 5, 7].

Таблица 2

Свойства полимеров ФМА

Условия получения полимера		Эффективные дипольные моменты в диоксане, дебаи	Температура стеклования ($^{\circ}\text{C}$) по методу		Плотность полимера при 20°	Растворимость в толуоле при комнатной температуре
катализатор	растворитель		диэлектрических потерь	пенитрации		
Бутиллитий	Толуол	1,89*	100	79	1,22	Частично
То же	Тетрагидрофуран	1,70	—	—	1,22	Полностью
Перекись бензоила	—	1,70	130	124	1,22	То же

* Исследована фракция, не растворимая в толуоле.

ИК-спектр полимера, полученного полимеризацией ФМА бутиллитием в тетрагидрофуране, совпадает с таковым для атактического полимера ФМА. По эффективным дипольным моментам и растворимости они также не различаются (табл. 2). Так как синдиотактические полимеры алкилметакрилатов, полученные в аналогичных условиях полимеризации, по

** Измерения диэлектрических потерь и дипольных моментов выполнены под руководством Г. П. Михайлова; результаты будут предметом специального сообщения.

*** ИК-спектры полимеров определены под руководством Е. И. Покровского.

**** Нами не исследован «отжиг» полимеров ФМА.

многим свойствам не отличаются от атактических полимеров, то не исключена возможность, что и рассматриваемый полимер ФМА является синдиотактическим.

Выводы

1. Фенилметакрилат при полимеризации в толуоле и тетрагидрофuranе бутиллитием является значительно менее активным мономером, чем алкилметакрилаты. Процесс характеризуется наличием индукционного периода, «предела» глубины превращения мономера и отсутствием возрастания коэффициента полимеризации с глубиной полимеризации.

2. Константы скоростей элементарных реакций полимеризации фенилметакрилата примерно на порядок ниже таковых при полимеризации метилметакрилата, а константа скорости реакции роста цепей на 10^3 .

3. При попарной сополимеризации фенилметакрилата с алкилметакрилатами выход сополимера 1—1,5%; он обогащен звеньями ФМА, т. е. более активным является ФМА.

4. Полимер, полученный в толуоле при -50° , обладает изотактической структурой.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
31 VIII 1964

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. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, J. Polymer Sci., 53, 217, 1961.
3. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
4. З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, Высокомолек. соед., 5, 1144, 1963.
5. З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 835, 1962.
6. З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, Изв. АН СССР. Серия химич., 1964, 55.
7. З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 835, 1962.
8. G. Sumrell, P. G. Campbell, G. E. Ham, C. H. Schramm, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4310, 1959.
9. К. А. Кошечкин, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 26.
10. H. Gilman, A. H. Nauheim, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1515, 1944.
11. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., 2, 365, 1960.
12. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никишин, И. Б. Степаненко, Высокомолек. соед., 6, 69, 1964.

POLYMERIZATION OF PHENYL METHACRYLATE BY BUTYLLITHIUM

A. A. Korotkov, Z. A. Azimov, S. P. Mitsengendler

Summary

The butyllithium catalyzed polymerization of phenyl methacrylate in toluene and tetrahydrofuran at -50° has been investigated. Under comparable conditions of polymerization phenyl methacrylate is much less active than alkyl methacrylates. The polymerization process is characterized by an induction period, by limited monomer conversion and by the absence of molecular weight increase with extent of polymerization. The rate constants of the elementary reactions have been estimated: Initiation of polymerization centers $k_1 \approx 0,001$, chain propagation $k_2 \approx 0,09$, chain termination $k_3 \approx 0,02$ and reaction of butyllithium with the C = O bond $k_4 \approx 0,002$. The chain propagation reaction is by three orders of magnitude less than for the case of methyl methacrylate, whereas the other constants are lower by about one order of magnitude. In the toluene initiated copolymerization of phenyl methacrylate with alkyl methacrylates in toluene the copolymer yield is 1—1,5%. The copolymer is enriched in phenyl methacrylate units, i. e. phenyl methacrylate is the more reactive monomer. The polymer obtained in toluene at -50° is of isotactic structure.