

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1969

УДК 66.095.26:678.744

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ИНИЦИРОВАНИИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

*Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Н. П. Базилевская,
Е. С. Шевчук*

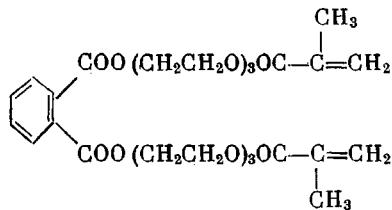
Процесс образования активных центров при взаимодействии катализаторов анионной полимеризации с рядом мономеров описан достаточно подробно [1—3]. Природа активных центров, возникающих при инициировании анионной полимеризации олигомерных молекул, содержащих фталатные группировки и концевые двойные связи (в частности, олигоэфиракрилатов), судя по литературе, не изучалась. Однако одним из нас показано [4], что процесс инициирования анионной полимеризации олигоэфиракрилатов обладает рядом особенностей, отличающихся его от анионной полимеризации акриловых мономеров.

Существенной особенностью процесса является наличие «пороговой» концентрации катализатора (нафталината натрия), ниже которой полимеризация не происходит, в то время как наблюдается окрашивание раствора под действием катализатора. По-видимому, это связано с образованием неактивного анион-радикала в результате перехода электрона от инициатора к фталатной группировке олигоэфиракрилатов.

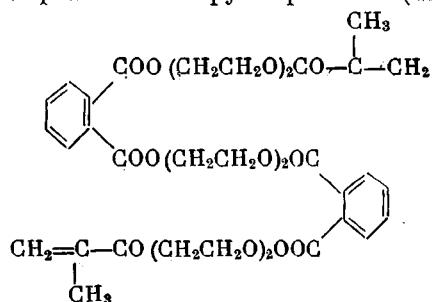
Цель настоящей работы — изучение механизма перехода электрона к молекуле олигоэфиракрилата, проведенное на модельных системах и объектах, отличающихся содержанием фталатных группировок при одинаковом числе концевых двойных связей. Это, по нашим предположениям, должно позволить составить более четкое представление о природе активных центров, ответственных за инициирование анионной полимеризации олигоэфиракрилатов.

Применяемые методы — спектрофотометрия в видимой области и полярография. Кроме того, были поставлены опыты по изучению зависимости выхода полимера от концентрации катализатора и электрохимическому инициированию полимеризации.

Объекты исследования: *α, ω*-метакрил-(бис-триэтиленгликоль)фталат с двумя концевыми двойными связями и одной фталатной группировкой (МГФ-9)



и *α, ω*-метакрил-ди-(диэтиленгликольфталат) с двумя концевыми двойными связями и двумя фталатными группировками (МДФ-2)



Как в МГФ-9, так и в МДФ-2 есть два вида группировок, способных присоединить электрон от катализатора. Поэтому в качестве модельных соединений были избраны диметилфталат (ДМФ) и метилметакрилат (ММА), а также их смеси в мольном соотношении 1:2 (модель МГФ-9) и 1:1 (модель МДФ-2).

Методика

Реактивы тщательно очищали по описанным в литературе методикам [5—8]. Олигогифракрилаты очищали адсорбционным методом [9] с последующей быстрой отгонкой растворителя при комнатной температуре в вакууме до показателя преломления 1,4920 для МГФ-9 и 1,5150 для МДФ-2.

Спектрофотометрические исследования проводили на приборе СФ-4 в области 300—600 мкм. Растворы для спектрофотометрических измерений готовили в вакуумной установке (остаточное давление $3 \cdot 10^{-5}$ мм) в сосуде, состоящем из двух изолированных секций. В одной из секций получали раствор нафтилнат натрия в тетрагидрофуране (ТГФ) встряхиванием в течение 24 час. эквимолярных количеств нафтилата и металлического натрия до появления темно-зеленого окрашивания. Во второй секции готовили и тщательно дегазировали раствор олигогифракрилата в ТГФ. Затем, разбив перегородку между секциями, к раствору олигогифракрилата добавляли строго определенное количество катализатора и переносили в вакууме исследуемый раствор в оптическую кювету (толщиной 10 мкм), которую затем отпаявали. При снятии спектров для сравнения использовали раствор олигогифракрилата в ТГФ. Спектры поглощения моделей снимали аналогично относительно их растворов без катализаторов, катализатора — относительно ТГФ. Концентрацию раствора катализатора контролировали титрованием соляной кислотой. В таком же двухсекционном сосуде, припаянном в вакуумной установке, при -78° готовили и смешивали растворы для изучения зависимости выхода полимера от концентрации катализатора, которую изменяли в пределах $5 \cdot 10^{-3} — 1,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л при постоянной концентрации олигогифракрилата, равной 0,6 моль/л. Полимер осаждали метанолом, подкисленным соляной кислотой, промывали и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

Методика полярографических исследований была следующая. Полярограммы олигогифракрилатов и модельных соединений в диметилформамиде снимали с помощью полярографа LD-60 с самописцем EZ-2. Катод — ртутный капельный (характеристики капилляра $m^{2/3} t^{1/6} = 0,71$ и $1,05 \text{ м}^{2/3} \cdot \text{сек}^{-1/2}$), анод — донная ртуть, индифферентный электролит — 0,2 М иодистый тетрабутиламмоний.

Потенциал донной ртути практически не изменяется под влиянием исследуемых соединений, что проверяли с помощью трехэлектродной схемы [10] по отношению к третьему неполяризуемому и выносному каломельному электроду. В опытах использовали герметичные термостатируемые при 25° ячейки Майрановского [10]. Из полярографируемых растворов тщательно удаляли кислород продуванием очищенным и осушенным [11] аргоном.

Опыты по электрохимическому инициированию проводили в специально сконструированной стеклянной U-образной ячейке с разделением катодного и анодного пространства пористой стеклянной диафрагмой. В ячейке предусмотрена продувка инертным газом и подключение к вакуумной системе. Электроды — никелевые пластины площадью 8 см².

Процесс изучали при электролизе 0,5 М раствора олигогифракрилата в диметилформамиде в присутствии 0,1 моль/л иодистого тетрабутиламмония при 25 и -52° и плотности тока порядка 0,3—1,2 ма/см². Продолжительность электролиза 7 час. Полимер осаждали и определяли выход так же, как определяли выход полимера, полученного при инициировании натрий-нафтилнатом.

Результаты и обсуждения

Спектр поглощения МГФ-9 с нафтилнатом натрия в ТГФ характеризуется четкими полосами поглощения при 410 и 520 мкм (рис. 1, кривая 1). Аналогичные полосы поглощения наблюдаются в спектре МДФ-2 (рис. 1, кривая 2). Кроме того, в спектрах МГФ-9 и МДФ-2 есть максимум поглощения в области 310 мкм, который полностью наблюдать не удается. Окраска растворов — светло-красная.

Чтобы определить, какая хромофорная группа ответственна за каждый максимум поглощения, были сняты в тех же условиях электронные спектры модельных соединений. Раствор MMA с нафтилнатом натрия имеет максимум поглощения при ≈ 300 мкм и малоинтенсивную полосу при 450 мкм. Аналогичный раствор ДМФ имеет максимум поглощения в области 320 и 420 мкм (рис. 2, кривые 1 и 2). Электронные спектры смеси MMA и ДМФ в присутствии натрий-нафтилата (рис. 2, кривая 3)

характеризуются полосами поглощения, аналогичными полосам олигоэфиракрилата, сдвинутыми по сравнению с полосами поглощения индивидуальных модельных соединений, по-видимому, благодаря их взаимному влиянию. На основании полученных результатов можно заключить, что электрон переходит от катализатора к фталатной и метилметакрилатной группировкам олигоэфиракрилата.

В пользу этого свидетельствуют следующие факторы: 1) изменение окраски нафталинова натрия в присутствии олигоэфиракрилата; 2) появление полос поглощения, характерных для продуктов взаимодействия катализатора с ММА и ДМФ.

Существенно установить, имеет ли место определенная очередность в процессе перехода электрона или вероятность перехода определяется только числом активных соударений ион-радикала нафталина с определенной функциональной группой олигомерной молекулы. С этой целью были изучены электрохимические свойства олигомеров и модельных соединений с помощью полярографического метода.

Известно, что переход электрона к молекуле мономера в случае электрохимического восстановления происходит аналогично переходу от анионного катализатора [12, 13].

Активность катализатора в реакциях анионной полимеризации определяется разностью средство к электрону катализатора

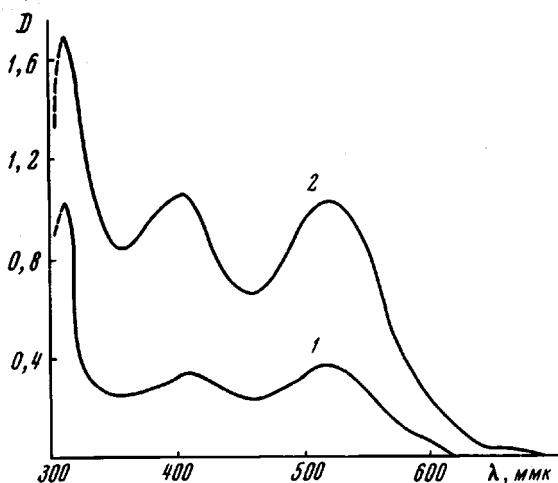


Рис. 1. Электронные спектры олигоэфиракрилатов в присутствии нафталинова натрия в ТГФ: 1 — МГФ-9; 2 — МДФ-2

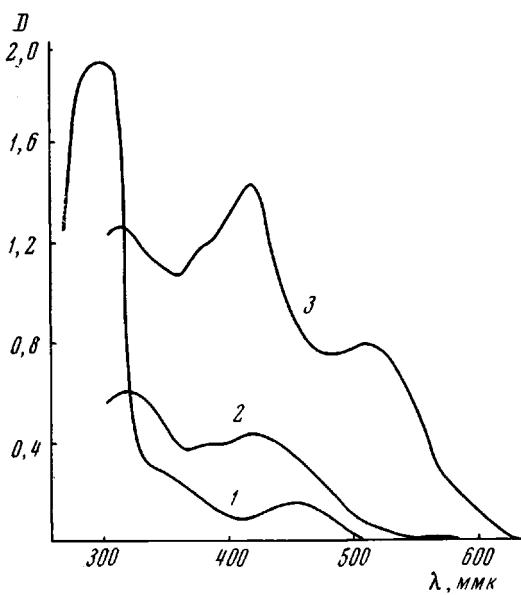


Рис. 2. Электронные спектры поглощения модельных соединений в присутствии нафталинова натрия в ТГФ:

1 — ММА; 2 — ДМФ; 3 — смеси ММА и ДМФ в мольном соотношении 2 : 1

и мономера [1], т. е. равновесие реакции



определяется величиной $\Delta E = E_m - E_i$, где E_m и E_i — средство к электрону соответственно молекулы мономера и катализатора. Эта величина может быть охарактеризована значением полярографических потенциалов полуволны инициатора и мономера [14], полученных в строго одинаковых условиях.

В этом случае величина, пропорциональная разности электросродства $\Delta E_{1/2}$, равна разности потенциалов полу волн инициатора и мономера, т. е.

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{\text{и}} - E_{1/2}^{\text{м}}$$

Сопоставление данных об анионной полимеризации стирола в присутствии натрий-антрацена [15] и натрий-дифенила [16] со значениями разности потенциалов полу волн этих соединений может служить одним из примеров правомочности оценки равновесия реакции (1) сравнением полярографических $E_{1/2}$.

Так, для полного перехода электронов от натрий-дифенила к стиролу необходим трехкратный избыток последнего, в то время как стократный избыток стирола приводит лишь к 15%-ному превращению натрий-антрацена. Соответственно для дифенила со стиролом $\Delta E_{1/2} = 0,025$ в, в то время как разность электросродства стирола и антрацена меньше нуля (табл. 1).

В том случае, когда «мономером» является молекула олигоэфиракрилата, содержащая два вида способных к восстановлению группировок, процесс перехода электронов от катализатора значительно сложнее.

Мы попытались представить отдельные стадии этого процесса, определив значение $\Delta E_{1/2}$ нафталина и способных к восстановлению группы олигоэфиракрилата.

С этой целью впервые были получены полярографические волны олигоэфиракрилатов МГФ-9 и МДФ-2 (рис. 3, а).

Полярограммы состоят из трех волн диффузионной природы (зависимость $i_d = f(\bar{H})$ представляет прямую линию; значение температурного коэффициента, определенное в интервале температур от 0 до 25°, $\beta = 1,8\%/\text{градус}$ [12]). Потенциалы полу волн МГФ-9 и МДФ-2 приведены в табл. 2.

Для идентификации полярографических волн олигоэфиракрилатов были сняты в тех же условиях полярограммы ДМФ, ММА и их смеси в мольном соотношении 1 : 2 (модель МГФ-9) и 1 : 1 (модель МДФ-2) (рис. 3, б).

Как видно из рис. 3, б (кривая 2), полярограмма ДМФ состоит из двух волн, а ММА (рис. 3, б, кривая 1) дает одну волну в области потенциалов, соответствующих второй волне ДМФ (табл. 2). Полярографические волны этих соединений также имеют диффузионную природу.

Таким образом, судя по значениям $E_{1/2}$, сродство к электрону у ДМФ значительно больше, чем у ММА.

Полярограмма модельной системы (рис. 3, б, кривые 3 и 4) состоит из двух волн, первая из которых соответствует первой волне ДМФ, вторая

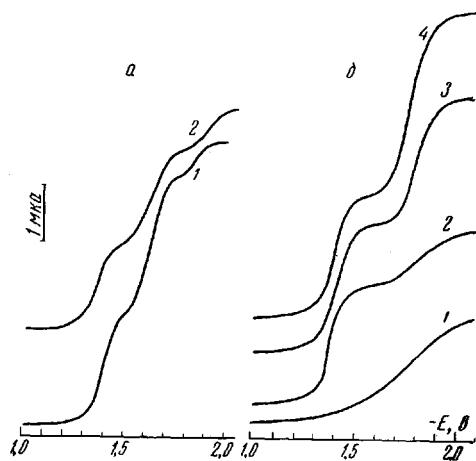


Рис. 3. Полярографические волны на фоне 0,2 M $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{I}$ в диметилформамиде:

а: 1 — $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л МГФ-9; 2 — $1,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л МДФ-2; б: 1 — $0,34 \cdot 10^{-3}$ моль/л ММА; 2 — $0,36 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДМФ; 3 — смеси ММА и ДМФ в мольном соотношении 1 : 1; 4 — смеси ММА и ДМФ в мольном соотношении 2 : 1

Таблица 1

Потенциалы полу волн стирола и некоторых ароматических соединений

Соединение	$E_{1/2}$ в [17]	$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{\text{и}} - E_{1/2}^{\text{м}}$
Стирол	-2,05	
Дифенил	-2,075	0,025
Антрацен	-1,46	-0,615

Как видно из рис. 3, б (кривая 2), полярограмма ДМФ состоит из двух волн, а ММА (рис. 3, б, кривая 1) дает одну волну в области потенциалов, соответствующих второй волне ДМФ (табл. 2). Полярографические волны этих соединений также имеют диффузионную природу.

Таким образом, судя по значениям $E_{1/2}$, сродство к электрону у ДМФ значительно больше, чем у ММА.

Полярограмма модельной системы (рис. 3, б, кривые 3 и 4) состоит из двух волн, первая из которых соответствует первой волне ДМФ, вторая

является общей для ДМФ и ММА, т. е. соответствует восстановлению последнего и дальнейшему восстановлению фталата. Аналогичное явление описано при полярографическом восстановлении ряда эфиров фталевой кислоты в присутствии ММА [19] в протогенных средах.

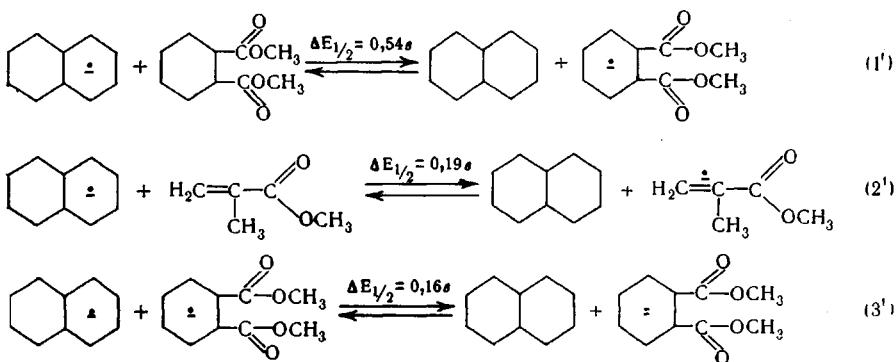
Таблица 2

Потенциалы полуволны и $\Delta E_{1/2}$ модельных соединений и полярографически активных групп олигоэфиракрилатов

Соединение	$E_{1/2}$, в			$\Delta E_{1/2}$, в		
	1-я волна	2-я волна	3-я волна	1-я волна	2-я волна	3-я волна
Нафталин	-1,95					
ДМФ	-1,41	-1,79		0,54	0,16	
ММА	-1,76			0,19		
МГФ-9	1,40	1,62	1,84	0,55	0,33	0,11
МДФ-2	1,36	1,62	1,88	0,59	0,33	0,07

Для количественной оценки перехода электрона от катализатора к компонентам модельной системы была снята в тех же условиях полярограмма нафталина, определены значение $E_{1/2}$ и разность потенциалов полуволны нафталина и исследуемых мономеров. Полученные значения представлены в табл. 2.

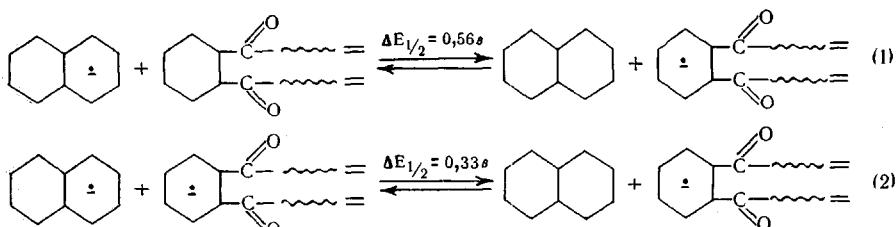
Судя по $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{\text{нафт}} - E_{1/2}^M$, последовательность реакций в модельной системе такова:

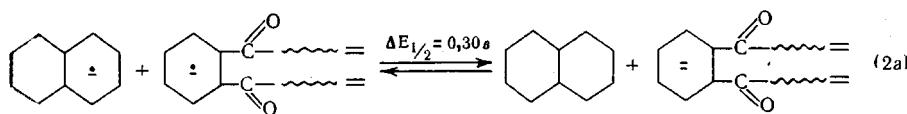


Реакции (2') и (3') идут практически параллельно (разность величин $\Delta E_{1/2}$ для второй и третьей реакции очень мала и $\approx 0,03$ в). В условиях электрохимического восстановления ДМФ в присутствии ММА это приводит к образованию одной волны, которую нельзя разделить даже с помощью дифференцирования.

Из сравнения полярограмм модельной системы и олигоэфиракрилатов можно заключить, что первая волна олигомеров характеризует восстановление фталатной группировки, вторая — концевой двойной связи и дальнейшее восстановление фталата.

Для МГФ-9 процесс может быть представлен следующей схемой:



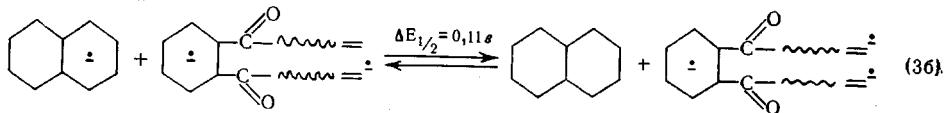
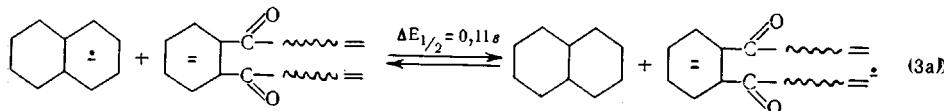
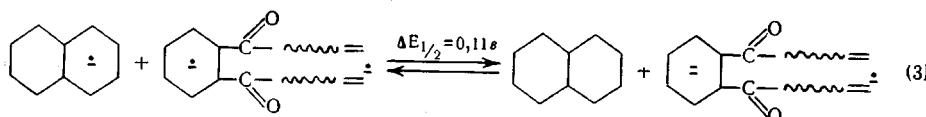


Судя по полярограммам (рис. 3, а), при переходе электронов к МДФ-2 соблюдается такая же последовательность, хотя в этом случае возможны отклонения, связанные с особенностями строения этого олигомера.

На полярограммах олигоэфиракрилатов, в отличие от модельной системы, наблюдается третья волна, предельный ток которой значительно меньше предельного тока первых двух ($E_{\frac{1}{2}} = -1,84 \text{ e}$ для МГФ-9 и $-1,88 \text{ e}$ для МДФ-2).

Эта волна, по-видимому, характеризует восстановление части тех молекул олигомера, которые уже присоединили два электрона. Сдвиг потенциала полуволны в отрицательную область обусловлен необходимостью затраты дополнительной энергии для преодоления кулоновского отталкивания дианиона от поверхности катода.

При взаимодействии продуктов реакции (2) и (2а) с катализатором процесс можно представить так:



Судя по значению $\Delta E_{\frac{1}{2}}$, при переходе электрона от нафтилата натрия вероятность реакции (3), (3а) и (3б) мала и реализуется только при значительных концентрациях последнего. Еще меньше вероятность этих реакций для МДФ-2: $\Delta E_{\frac{1}{2}} = 0,07 \text{ e}$.

Таким образом, согласно предложенной схеме, в системе олигоэфиракрилат — нафтилнат натрия при малых концентрациях последнего происходит практически только реакция (1), в результате которой образуются неактивные анион-радикалы олигоэфиракрилата. Только при увеличении концентрации выше «пороговой» равновесие в системе может быть сдвинуто в сторону продуктов реакции (2), (3), (3а) и (3б), способных инициировать полимеризацию.

Действительно, при изучении зависимости выхода полимера от концентрации катализатора было обнаружено, что ниже пороговой концентрации раствор олигоэфиракрилата с нафтилнатом натрия только окрашен в характерный для анион-радикала диметилфталата розовый цвет, до $0,013 \text{ моль/л}$ образуется растворимый линейный полимер и только начиная с $0,02 \text{ моль/л}$ выпадает в осадок темно-вишневый сетчатый полимер.

В пользу предложенной схемы свидетельствуют также опыты, в которых переход электрона к молекуле олигоэфиракрилата осуществляется электрохимически. При небольших плотностях тока, порядка $0,5 \text{ ma/cm}^2$ при 25° , раствор олигоэфиракрилата в катодном пространстве окрашивается в розовый цвет. Со временем окраска углубляется до вишневой. Однако за 7 час. электролиза изменения вязкости, поддающегося измерению, не происходит. Следовательно, молекулы олигоэфиракрилата, вос-

становившаяся на катоде (реакция (1)), успевают диффундировать в объем раствора, не вызывая полимеризации. Только при плотности тока 0,9 ma/cm^2 в этих условиях образуется тонкая пленка полимера на поверхности катода.

В то же время при -52° , когда диффузия молекул олигоэфиракрилата резко уменьшается (температурный коэффициент диффузии 1,8%/градус), на поверхности электрода создаются условия для реакций (2), (3), (3а) и (3б).

Уже при плотности тока 0,3 ma/cm^2 на поверхности электрода образуется тонкая пленка полимера, а при 0,9 ma/cm^2 слой полимера на электроде достигает толщины 7–8 мм и имеет темно-вишневую окраску, а раствор в объеме окрашен лишь в слабо-розовый цвет.

Из рассмотренных схем реакций вытекает, что наличие в олигомерной молекуле групп, обладающих различным сродством к электрону, внесет свою специфику не только в акт инициирования, но и в процесс роста и обрыва цепи.

На основании всех полученных результатов можно сделать вывод о том, что при анионной полимеризации ненасыщенных олигоэфиров, содержащих различные функциональные группы, способные принять электрон, построение полимерной цепи происходит из молекул, несущих не менее двух одноименных зарядов.

Вследствие этого молекулы, входящие в полимерную цепь, должны быть максимально развернуты. По-видимому, это должно иметь большое значение при образовании сетчатого полимера и отразиться как на кинетике процесса, так и на структуре сетки.

Выходы

1. С помощью спектрофотометрических исследований олигоэфиракрилатов, отличающихся числом фталатных колец при одинаковом содержании двойных связей, и модельных систем показано, что при взаимодействии нафтиалината натрия с олигоэфиракрилатом происходит переход электрона как к фталатной, так и к метилметакрилатной группировкам олигомерной молекулы.

2. Отдельные стадии процесса перехода электронов были изучены с помощью полярографического метода, примененного впервые для исследования олигоэфиракрилатов.

3. На основании разности электросродства катализатора и способных к восстановлению группировок олигоэфиракрилата и модельных соединений предложена схема реакций, описывающих отдельные стадии процесса перехода электронов к олигоэфиракрилату.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Szwarc, Makromolek. Chem., 35, 132, 1960; M. Шварц и др., Химия и технология полимеров, 1965, № 5, 3.
2. С. Е. Бреслер, Б. А. Ерусламский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965, стр. 336.
3. А. А. Арест-Якубович, Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 5.
4. Т. Э. Липатова, В. М. Сидерко, Докл. АН СССР, 178, 856, 1968.
5. L. Silverman, W. G. Brandshaw, J. Analyt. Chem., 31, 1672, 1959.
6. J. Jovtscheff, F. Falk, J. prakt. Chem., 13, 265, 1961.
7. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, Изд-во МГУ, 1967, стр. 47, 59.
8. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 1, 1258, 1959.
9. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967, стр. 54.

10. С. Г. Майрановский, Ф. С. Титов, Ж. аналит. химии, **15**, 121, 1960.
11. Г. С. Шаповал, Т. Э. Липатова, Н. П. Маркова, сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 168.
12. M. Murphy, M. G. Carangelo, M. B. Ginaina, M. C. Marghan, J. Polymer Sci., **54**, 107, 1961.
13. G. J. Hoijtink, Recueil trav. Chim., **76**, 885, 1957.
14. G. J. Hoijtink, E. der Boer, P. H. van der Mei, W. R. Weijland, Recueil trav. Chim., **75**, 487, 1956.
15. H. Kawazura, Makromolek. Chem., **59**, 201, 1963.
16. Х. С. Багдасарьян, А. И. Непомнящий, Кинетика и катализ, **4**, 60, 1963.
17. J. Bergmann, Trans. Faraday Soc., **50**, 829, 1954.
18. И. М. Колтогоф, Д. Д. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948, стр. 87.
19. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, Изд-во Харьковского государственного университета, 1964, стр. 51.

NATURE OF ACTIVE CENTERS AT INITIATED ANIONIC POLYMERIZATION OF OLIGOESTERACRYLATES

*T. E. Lipatova, G. S. Shapoval, N. P. Bazilevskaya,
E. S. Shevchuk*

Summary

Nature of active centers rising at electron transfer from sodium naphtaline to oligoesteracrylate (OEA) has been studied on the example of α,ω -methacryl-(bis-triethyleneglycole)phtalate (MGP-9), α,ω -methacryl-di-(diethyleneglycole)phtalate (MDP-2) and model compounds such as methylmethacrylate and dimethylphtalate. As found spectrophotometrically election is transferred on phtalate and methacrylate group in OEA. Succession of electron transfer on these groups has been determined with polarographic method. The first election is accepted with the phtalate group to give rise to inactive anion-radical. Active centers responsible to initiation are produced after election transfer to the methacrylate group. Results on the dependence of the polymer yield on the catalyst concentration and on the electrochemical initiation are in accord with the proposed scheme.