

УДК 541.64:542.952:547.339

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ, ИНИЦИИРУЕМОЙ
НАТРИЙНАФТАЛИНОМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ

Т. Э. Липатова, Г. С. Шапозал, Н. П. Базилевская,
Е. С. Шезчук

Известно, что переход электрона от катализатора к мономеру при анионной полимеризации осуществляется аналогично электрохимическому восстановлению. Существование аналогии между гомогенными химическими реакциями с переходом электронов и электродными процессами с участием мономеров подтверждается целым рядом работ по электрохимическому инициированию ионной полимеризации [1—7].

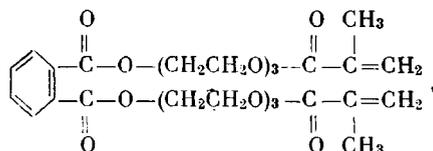
Равновесие реакции образования активных центров при взаимодействии мономера с катализатором



определяется разностью сродства к электрону катализатора и мономера [8], величину которой можно охарактеризовать разностью потенциалов полуволи при полярографическом восстановлении этих соединений.

Если ионная полимеризация сравнительно простых мономеров, таких как стирол, метилметакрилат (ММА), акрилонитрил и других, изучена достаточно подробно как при химическом, так и при электрохимическом инициировании, то исследования анионной полимеризации олигомерных соединений, содержащих несколько способных принять электрон группировок, проводятся лишь в последние годы [2, 9, 10].

Данная работа посвящена изучению анионной полимеризации олигоэфиракрилатов на примере α, ω -метакрил-*бис*-(триэтиленгликоль)фталата (МГФ-9)



и анализу общих закономерностей этого процесса при инициировании натрийнафталином (НН) и электрохимически.

МГФ-9 содержит две группировки, способные принять электрон (фталатную и метилметакрилатную), которые обладают различным сродством к электрону и разделены системой σ -связей, в результате чего присоединение электронов к каждой группировке происходит независимо от восстановления другой. Это показано нами [2] при полярографическом исследовании олигоэфиракрилатов и соединений, моделирующих электрохимически активные группировки олигомера — ММА и диметилфталата (ДМФ).

Методика исследований

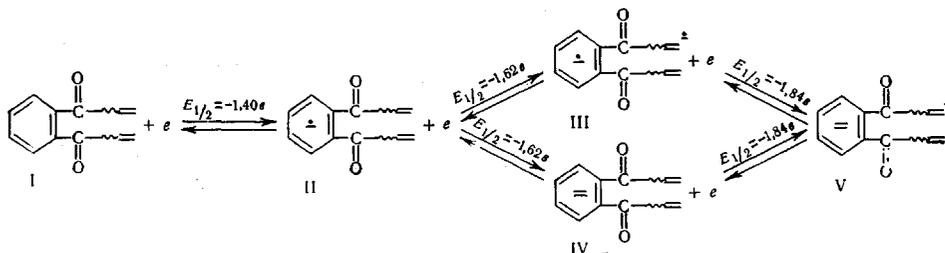
Анионную полимеризацию олигоэфиракрилатов проводили в тетрагидрофуране (ТГФ) в высоком вакууме [2, 3].

Полярографические исследования проводили по разработанной нами методике [11]. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1301. Генерирование анион-радикалов проводили непосредственно в магнитном поле резонатора по методике, описанной в [12].

Надмолекулярную структуру полимеров исследовали при помощи электронного микроскопа просвечивающего типа (УЭМВ-100В) с использованием метода реплик [13]. Степень набухания полимеров определяли объемным методом [14].

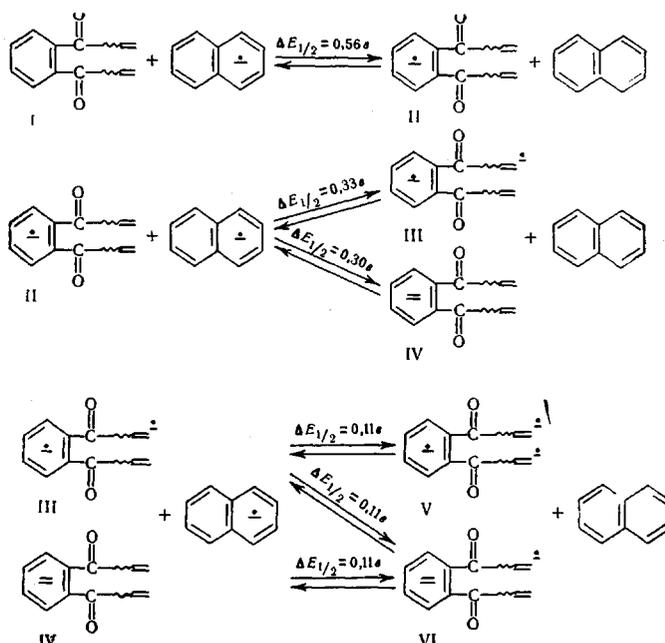
Результаты и их обсуждение

Переход электронов к олигоэфиракрилату при электрохимическом восстановлении происходит по схеме:



Продукты III и V способны инициировать анионную полимеризацию.

Мы предположили, что последовательность перехода электронов от НН к молекуле олигоэфиракрилата такая же. Энергетически процесс определяется разностью потенциалов полуволн нафталина и электрохимически активных группировок [2]



В этом случае также образуются продукты III, V, VI, способные инициировать анионную полимеризацию.

Для подтверждения существования аналогии в химическом и электрохимическом способах инициирования мы попытались выделить и охарактеризовать промежуточные продукты II — VI, образующиеся, согласно

нашим предположениям, в процессе анионной полимеризации олигоэфир-акрилатов как при электрохимическом восстановлении, так и при взаимодействии с НН. Для этого были использованы, кроме МГФ-9, модельные соединения.

Равновесие реакции (1) зависит при постоянном значении разности сродства к электрону катализатора и мономера (т. е. для определенной пары катализатор — мономер) от соотношения концентраций этих компонентов в растворе [15, 16]. Желто-зеленая окраска раствора ММА с НН обусловлена тем, что при соотношении концентрации мономера и инициатора $[M]/[I] \approx 4$ равновесие реакции (1) сдвинуто в сторону образования ион-радикала катализатора. Увеличение $[M]/[I]$ до 8,3 приводит к углублению желтой окраски, т. е. сдвигу равновесия в сторону образования ион-радикала ММА. Раствор дает сигнал ЭПР с неразрешенной сверхтонкой структурой (СТС) (рис. 1, а), а дальнейшее увеличение $[M]/[I]$ до 36 и выше вызывает лишь уменьшение интенсивности желтой окраски. Этот раствор характеризуется полосами поглощения при 300 и 450 мк, характерными также для раствора ММА после электролиза при потенциале предельного тока его волны (рис. 2).

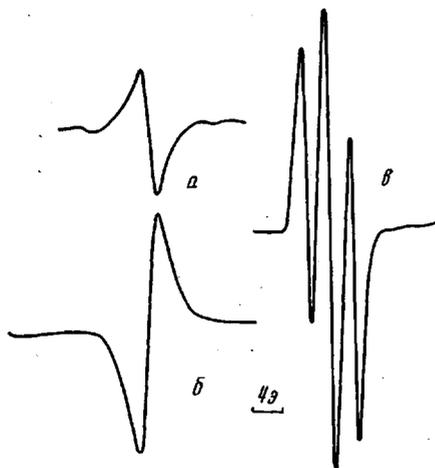


Рис. 1. Спектры ЭПР:

а — ММА с НН; б — ДМФ с НН; в — МГФ-9 после электролиза при потенциале первой полярографической волны

В случае ДМФ в зависимости от соотношения концентраций катализатора и мономера в равновесии, помимо непрореагировавшего катализатора и ион-радикала ДМФ, может существовать дианион — продукт присоединения двух электронов к ДМФ.

Если предположить, что существование именно дианиона ДМФ обуславливает красную окраску раствора (известно [17], что продукт одноэлектронного восстановления ДМФ имеет желто-бурую окраску), то преимущественное образование этого продукта происходит при $[M]/[I] \approx 20$.

Изменение соотношения концентраций мономера и катализатора в ту или иную сторону приводит к сдвигу равновесия либо в сторону преимущественного образования ион-радикала ДМФ ($[M]/[I] \geq 40$), либо непрореагировавшего катализатора ($[M]/[I] \leq 5$). Подтверждением этого предположения может служить тот факт, что желтый раствор ДМФ с катализатором дает сигнал ЭПР (рис. 1, б), не имеющий СТС, однако отличающийся от сигнала ЭПР НН. Красный раствор ДМФ с НН сигнала ЭПР не дает.

Аналогичная картина наблюдается при взаимодействии катализатора с олигоэфиракрилатом. Окраска раствора меняется с изменением соотношения $[M]/[I]$ от желто-зеленой до красной, соответственно изменяется интенсивность полос поглощения электронного спектра. Раствор олигомера с катализатором также дает сигнал ЭПР, представляющий собой синглет с неразрешенной сверхтонкой структурой. Однако в идентификации промежуточных продуктов, образующихся при переходе электронов к мономеру или олигоэфиракрилату в процессе анионной полимеризации, существуют некоторые затруднения, которые вызваны главным образом тем, что в равновесии с продуктами одно- и двухэлектронного перехода находится непрореагировавший катализатор.

При электрохимическом иницировании катализатора нет, и для сдвига равновесия в сторону образования продуктов II — V достаточно изме-

нить потенциал электрода, при котором происходит генерирование заряженных частиц мономера или олигомера.

На рис. 2 представлены электронные спектры ДМФ после электролиза при потенциале первой и второй волн. Как видно, продукт присоединения одного электрона к ДМФ имеет интенсивную полосу поглощения при $\lambda < 320$ мкм и менее интенсивную в интервале 410—420 мкм с плечом

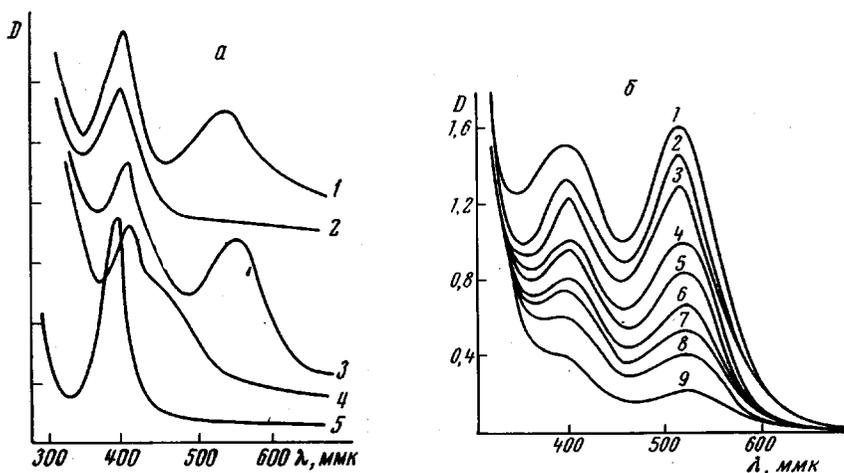


Рис. 2. Электронные спектры:

а: в диметилформамиде после электролиза МГФ-9 (1, 2), ДМФ (3, 4) и ММА (5) при потенциале $-1,84$ в (1, 3, 5) и $-1,42$ в (2, 4); б: МГФ-9 с НН при $[M]/[H] = 22,8$ после смешения реагентов через 10 (1), 60 мин. (2), 17 час. (3), 41 (4), 113 (5), 137 (6), 161 (7), 244 час. (8) и 48 суток (9)

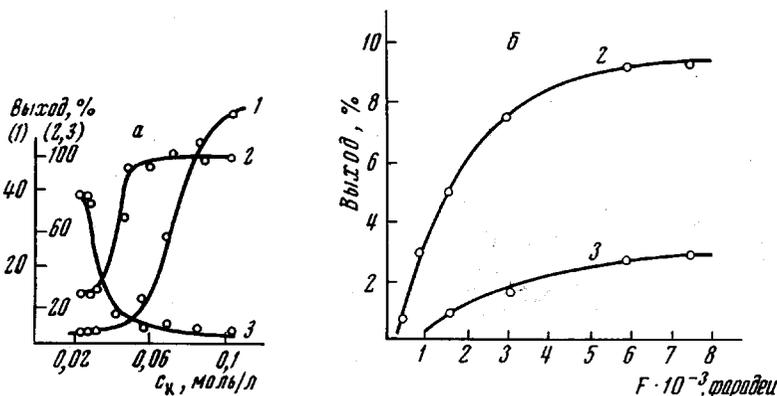


Рис. 3. Зависимость выхода полимера из МГФ-9 от концентрации катализатора (а) и количества прошедшего через раствор электричества F (б):

1 — общий выход полимера; 2 — выход сетчатого полимера; 3 — выход растворимого полимера (25°, время реакции 20 час. (а) и -52° , время реакции 4 часа (б))

при 470 мкм. Раствор окрашен в желто-бурый цвет и дает характерный сигнал ЭПР [17].

Раствор МГФ-9 после электролиза при потенциале волны I также дает сигнал ЭПР (рис. 1, в), представляющий собой триплет с соотношением компонент 1:2:1 и постоянной расщепления $\sim 3,2$ э, аналогичный полученному Ильясовым с сотр. [17] для продуктов одноэлектронного восстановления *о*-фталатов.

Продукты двухэлектронного восстановления олигоэфиракрилата и ДМФ, полученные электролизом при потенциале волны II, имеют розовую

окраску и не дают сигнала ЭПР, что еще раз подтверждает наше предположение о том, что красная окраска раствора и полосы поглощения при $\lambda < 320$, 400—410 и 540—560 мк характерны для дианиона диметилфталатной группировки.

Таким образом, переход электронов к молекуле олигоэфиракрилата и образование активных центров, ответственных за инициирование анионной полимеризации, как и для более простых мономерных соединений, аналогичны электрохимическому восстановлению. Если в первом случае сдвиг равновесия в сторону образования продуктов, иницирующих полимеризацию, осуществлялся изменением соотношения $[M]/[I]$, то во втором — изменением потенциала электрода. При любом соотношении $[M]/[I]$ равновесное распределение электронов между фталатной и метилметакрилатной группировками олигомера очень устойчиво. Об этом можно судить по тому, что соотношение интенсивностей полос в электронном спектре олигоэфиракрилата с катализатором (рис. 2, б) в течение 48 суток не меняется: происходит лишь общее снижение интенсивности полос. Для сдвига равновесия в такой системе необходимо изменить кон-

центрацию группировок, способных принять на себя электрон.

При достаточно больших концентрациях катализатора происходит образование растворимого и сетчатого нерастворимого полимера. Сдвиг равновесия в сторону определенного выхода полимера также может быть достигнут изменением соотношения концентраций олигомера и катализатора, а при постоянной концентрации олигомера — изменением концентрации катализатора.

Действительно, при концентрации катализатора $4 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л выход сетчатого полимера пропорционален, а растворимого — обратно пропорционален этой величине. Общий выход растет с ростом концентрации катализатора (рис. 3, а).

При электрохимическом иницировании выход растворимого и сетчатого полимера пропорционален количеству прошедшего через раствор электричества (рис. 3, б).

Надмолекулярная структура полимера, полученного при иницировании НН и на поверхности электрода, различается (рис. 4). Если в пер-

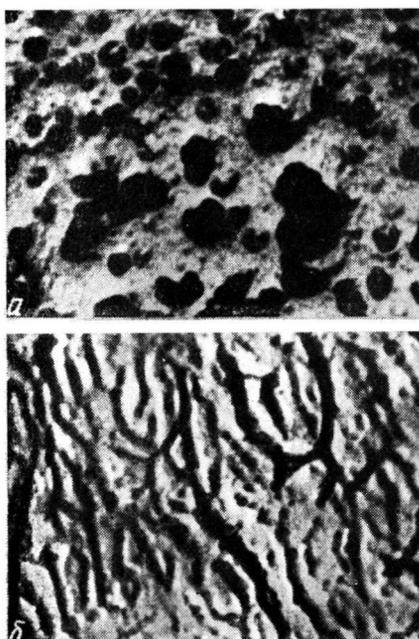


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки полимера, полученного из МГФ-9 по анионному механизму: а — с НН; б — электрохимически

вом случае на электронно-микроскопическом снимке видны глобулярные образования, характерные для трехмерного сетчатого полимера, то на снимке полимера, полученного на электроде, заметны фибриллярные образования.

Ориентация олигомерных молекул в процессе полимеризации у поверхности электрода оказывает влияние и на густоту сшивки сетчатого полимера. Об этом можно судить по величине равновесного набухания, которая у полимера, образующегося при иницировании НН, значительно больше, чем у сформировавшегося на поверхности электрода.

Таким образом, механизм анионной полимеризации при иницировании НН и электрохимически одинаков на стадии образования активных центров, иницирования и образования растворимого полимера. Различия

проявляются в некоторых свойствах сетчатого полимера, что, по-видимому, связано с особенностями формирования полимерной сетки в процессе гомогенной реакции полимеризации в объеме и гетерогенной на поверхности электрода.

Выводы

На примере α , ω -метакрил-бис-(триэтиленгликоль)фталата дан анализ общих закономерностей и отличительных особенностей процесса анионной полимеризации олигоэфиракрилатов, инициируемой натрийнафталином и электрохимически.

Установлено, что механизм анионной полимеризации при инициировании натрийнафталином и электрохимически одинаков на стадии образования активных центров, инициирования и образования растворимого полимера. Различия проявляются в некоторых свойствах сетчатого полимера, что, по-видимому, связано с особенностями формирования полимерной сетки в процессе полимеризации в объеме и на поверхности электрода.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
24 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Жданов, Успехи химии, **38**, 1390, 1959.
2. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Н. П. Базилевская, Е. С. Шевчук, Высокомолек. соед., **11**, 2280, 1969.
3. F. Sommer, J. W. Breitenbach, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969, v. 2, p. 257.
4. J. W. Breitenbach, Ch. Srna, Pure and Appl. Chem., **4**, 245, 1962.
5. Фунт, Бадани, Ричардсон, Химия и технол. полимеров, 1967, № 1, 33.
6. W. Strobel, R. Schulz, Makromolek. Chem., **133**, 303, 1970.
7. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук, Н. П. Базилевская, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969, v. 2, p. 131.
8. G. J. Hoijtink, Recueil trav. Chem., **76**, 885, 1957.
9. Т. Э. Липатова, В. М. Сидерко, Высокомолек. соед., **7**, 1476, 1965.
10. Т. Э. Липатова, В. М. Сидерко, Докл. АН СССР, **178**, 856, 1968.
11. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук, Заводск. лаб., **35**, 1175, 1969.
12. А. И. Бродский, Л. Я. Гордиенко, Л. С. Дегтярев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **11**, 196, 1966.
13. Л. И. Землянова, Сб. Современная электронная микроскопия, 1965, стр. 90.
14. О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козьмина, К. П. Тихомолова, Д. А. Фридрихсберг, Ю. М. Чернобережский, Руководство к практическим работам по коллоидной химии, «Химия», 1964, стр. 301.
15. H. Kawasuga, Makromolek. Chem., **59**, 201, 1963.
16. X. С. Багдасарьян, А. Н. Непомнящий, Кинетика и катализ, **4**, 60, 1963.
17. А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин, А. А. Левин, И. Д. Морозова, Н. Н. Сотникова, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1030.

REGULARITIES OF ANIONIC POLYMERIZATION OF OLIGO(ESTER ACRYLATES) INITIATED BY SODIUM NAPHTHALENE AND ELECTROCHEMICALLY

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

Summary

The regularities and specific features of the anionic polymerization process of oligo(ester acrylates) initiated by sodium naphthalene and electrochemically are investigated, as exemplified by α , ω -methacrylate-bis-(triethylene glycol)phthalate. In electrochemical reduction the sequence of electron transfer to an oligo(ester acrylate) molecule is the same as in the case of initiation of polymerization by sodium naphthalene. The intermediate products formed during anionic polymerization by both methods have been separated by electrolysis at controlled potential and characterized spectrophotometrically and by the ESR method. It has been found that the polymerization mechanism for both initiation modes is the same at the stages of active sites formation, initiation and formation of soluble polymer. The differences appear only when polymer network is formed, which in its turn is responsible for the difference in some properties of cross-linked polymers prepared by the two methods used.