

**ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС — ПРОДУКТ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В БЕНЗОЛЕ
В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

Котлярский И. В., Баарановский В. Ю., Этлис В. С.,
Кабанов В. А.

Существуют два способа получения интерполимерных комплексов (поликомплексов): смешение растворов полимерных реагентов и матричные полиреакции — полимеризация или поликонденсация [1].

Для осуществления матричной полиреакции в растворе необходимо, чтобы в выбранном растворителе были растворимы один из полимерных компонентов поликомплекса (матрица) и мономер, из которого синтезируется второй полимерный реагент. Процесс матричной полиреакции может иметь как гомогенный, так и гетерогенный характер.

Гомогенная матричная полимеризация была детально изучена на примере радикальной полимеризации метакриловой кислоты (МК) в воде в присутствии ПЭГ [2—4]. Продуктом полимеризации является поликомплекс между ПЭГ и образующейся ПМК. Поликомплекс (ПМК·ПЭГ) имеет эквимольный в расчете на осново-моль состав и растворим в воде.

Гетерогенные матричные полиреакции, обусловленные нерастворимостью в реакционной системе образующегося поликомплекса, были исследованы как на примерах полиэлектролитов [5—7], так и на системах, содержащих незаряженные матрицы и мономеры [8—10]. Но во всех изученных системах синтезируемый «дочерний» полимер был растворим в полимеризационной среде. До настоящего момента оставался открытым вопрос о возможности реализации матричной полиреакции и получении поликомплекса в реакционных системах, гетерофазность которых обусловлена не только нерастворимостью продукта полиреакции — поликомплекса, но и нерастворимостью синтезируемого полимерного реагента.

В связи с этим цель настоящей работы — изучение возможности осуществления гетерогенной матричной полиреакции в растворе, при которой образующийся полимер нерастворим в реакционной среде. Объектом исследования была выбрана радикальная полимеризация МК в бензole в присутствии ПЭГ различной ММ.

МК очищали двукратной перегонкой в вакууме (12 мм рт. ст.). Использовали фракцию, кипящую при 60—61°. ПЭГ с $M=300, 600, 2000, 4000, 12\,000, 20\,000$ и 40 000 фирмы «Лоба Хеми» (ФРГ) дополнительной очистке не подвергали.

Концентрированный раствор пероксида бензоила (ПБ) в хлороформе вводили в двойной объем охлажденного метанола. Выпавшие кристаллы ПБ отделяли на фильтре и сушили в вакууме до постоянного веса при комнатной температуре. Диазометан получали из нитрозометилмочевины по методу [11].

Полимеризацию МК проводили в реакторе с мешалкой, термометром и обратным холодильником. Образующийся в результате полимеризации осадок поликомплекса выделяли фильтрованием, промывали в реакторе бензолом при интенсивном перемешивании, фильтровали и сушили в вакууме до постоянного веса.

Для определения количества ПМК в поликомплексе навеску последнего растворяли в избытке 0,5 н. NaOH и титровали непрореагировавшую NaOH 0,5 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина.

Для определения микротактичности ПМК переводили в ПММА метилированием, для чего к поликомплексу добавляли бензольный раствор диазометана. Через 1 сут полученный раствор смешивали с метанолом, осаждая таким образом ПММА, который затем переосаждали и сушили в вакууме.

Микротактичность ПММА определяли по ЯМР-спектрам высокого разрешения на приборе «Tesla BS 487C». Спектры снимали в 10%-ном растворе ацетона-d₆ при 50°. Внутренний стандарт гексаметилдисилоксан.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре IR-75 (ГДР). Образцы поликомплексов в виде порошка смешивали с КBr и прессовали в таблетки. Поликомплексы смешения получали сливанием 5%-ных водных растворов ПМК и ПЭГ. Осадок поликомплекса выделяли центрифугированием, сушили в вакууме до постоянного веса и измельчали для снятия ИК-спектров.

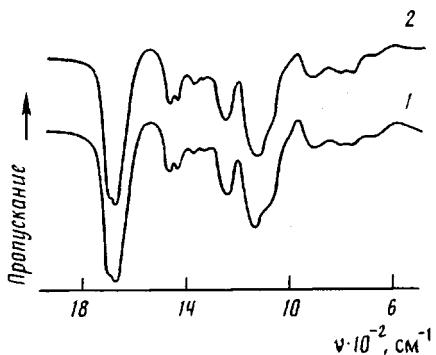


Рис. 1

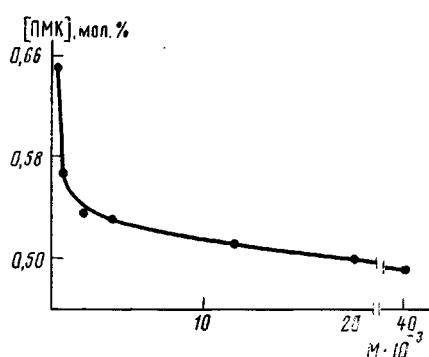


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры продукта полимеризации МК в присутствии ПЭГ (1) и поликомплекса (ПМК·ПЭГ), полученного смешением водных растворов компонентов (2). Здесь и на рис. 2 условия полимеризации: $[МК]=[ПЭГ]=1$ моль/л, $[ПБ]=1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 80° .

Рис. 2. Зависимость содержания ПМК в поликомплексе (ПМК·ПЭГ) от молекулярной массы ПЭГ. Конверсия МК $\approx 98\%$

При полимеризации МК в бензоле под действием ПБ в присутствии ПЭГ 40 000 образуется нерастворимый белый порошкообразный продукт, ИК-спектр которого приведен на рис. 1. Для сравнения на этом же рисунке представлен ИК-спектр поликомплекса (ПМК·ПЭГ) эквимольного состава, полученного смешением водных растворов ПМК и ПЭГ.

Из сопоставления спектров видно, что они практически идентичны. Это означает, что продуктом полимеризации МК в присутствии ПЭГ является интерполимерный комплекс (ПМК·ПЭГ). Действительно, в обоих спектрах кроме полосы 1710 см^{-1} проявляется полоса 1730 см^{-1} . Обе обусловлены валентными колебаниями связи $C=O$ в ПМК, но полоса $\nu_{C=O}=1710 \text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям $C=O$ из свободных групп ПМК, а полоса $\nu_{C=O}=1730 \text{ см}^{-1}$ обусловлена колебаниями $C=O$ из групп $-COOH$, связанных водородными связями с атомами кислорода ПЭГ в поликомплексе. Высокочастотный сдвиг полосы $\nu_{C=O}$ характерен для поликомплекса ПМК и полиакриловой кислоты с ПЭГ, поли-N-винилпирролидоном и полиакриламидом, образованных за счет межмакромолекулярных водородных связей с участием карбоксильных групп поликислот [12–14].

Полосы 1490 и 1465 см^{-1} отвечают деформационным колебаниям групп $-CH_2$ в ПМК и ПЭГ соответственно, полосы 1280 и 1180 см^{-1} — скелетным колебаниям группы $-COOH$ [15]. Плечо в районе 1100 см^{-1} , по-видимому, следует отнести к валентным колебаниям $C—O$ в ПЭГ [16].

Таким образом, из ИК-спектров рис. 1 следует факт образования поликомплекса как продукта полимеризации МК в присутствии ПЭГ.

Состав полимеризационных поликомплексов был определен для различных ММ ПЭГ по методике, описанной в экспериментальной части. На рис. 2 приведена зависимость содержания ПМК в поликомплексе от ММ ПЭГ при одинаковых условиях полимеризации. Видно, что эквимольный состав поликомплекса (ПМК·ПЭГ) достигается при молекулярных массах ПЭГ 20 000–40 000. С уменьшением молекулярной массы ПЭГ поликомплекс обогащается поликислотой. Возможно, что это обстоятельство связано с увеличением доли концевых групп OH в макромолекуле ПЭГ с уменьшением его ММ, что приводит к возрастанию числа дефектов в молекулярной структуре поликомплекса. В таких дефектах возможна внутримолекулярная ассоциация звеньев ПМК, в результате чего ее мольная доля в поликомплексе возрастает.

При увеличении концентрации ПЭГ 12 000 от 1 до 3 моль/л при одинаковых концентрации и конверсии МК заметного изменения состава поли-

комплекса не наблюдается. Это указывает на то, что полимеризационный комплекс имеет стехиометрический состав, соответствующий эквимольному содержанию компонентов.

Установленный эквимольный состав поликомплекса (ПМК·ПЭГ) соответствует практически 100% степени конверсии МК. Поэтому возникает вопрос, остается ли постоянным состав поликомплекса в ходе полимеризации при изменении степени конверсии МК, имеющий существенное значение по следующей причине. При матричном характере полимеризации полимерная цепь ПМК растет в контакте с макромолекулой ПЭГ, и последовательные акты присоединения мономера к макрорадикалу должны сопровождаться образованием межмакромолекулярных водородных связей

**Микротактичность ПМК, полученной при полимеризации
в бензоле в присутствии ПЭГ (ПМК_1) и без ПЭГ (ПМК_2)**
(Условия полимеризации: $[\text{МК}] = [\text{ПЭГ}] = 0,2$;
 $[\text{ПБ}] = 3 \cdot 72 \cdot 10^{-4}$ моль/л, молекулярная масса ПЭГ 40 000,
 60° ; конверсия МК 15%; точность определения долей
триад 2%)

Полимер	Микротактичность, %		
	изо	гетеро	синдио
ПМК_1	5	37	58
ПМК_2	9	40	51

между матрицей (ПЭГ) и растущим макрорадикалом ПМК. Формирующийся таким путем поликомплекс должен иметь состав, близкий к эквимольному. Если рост цепей ПМК осуществляется в свободном объеме раствора в отсутствие упорядоченных межмакромолекулярных связей с ПЭГ (т. е. полимеризация не является матричной), то цепочки ПЭГ будут связываться только с поверхностью нерастворимых в бензоле частичек ПМК. Состав образующегося при этом композита ПМК с ПЭГ будет отличен от эквимольного и должен изменяться с конверсией МК: с уменьшением концентрации свободного ПЭГ в системе при увеличении конверсии МК композит должен обогащаться ПМК.

Ниже приведен состав продукта полимеризации МК при 80° в присутствии эквимольного количества ПЭГ 12 000 в зависимости от степени конверсии МК при $[\text{МК}] = [\text{ПЭГ}] = 1$ моль/л, $[\text{ПБ}] = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Степень конверсии МК, %	15	31	59	82	98
Содержание ПМК в поликомплексе, мол. %	46	49	49	51	51

Видно, что состав продукта практически не изменяется при увеличении степени конверсии МК от 15 до 100% и соответствует эквимольному соотношению полимерных компонентов. Это означает, что на протяжении всего полимеризационного процесса образуется поликомплекс (ПМК·ПЭГ) эквимольного состава, что может быть обусловлено, как указывалось выше, матричным характером полимеризации.

В соответствии с матричным механизмом полимеризации находятся данные по исследованию микротактичности ПМК, образованной в отсутствие и в присутствии ПЭГ (таблица). Видно, что при полимеризации МК в присутствии ПЭГ в ПМК возрастает на 7% доля синдиотактических триад и на несколько процентов уменьшаются доли гетеро- и изотриад. Аналогичный эффект наблюдался в работе [3] при полимеризации МК в воде в присутствии ПЭГ, матричный механизм которой твердо установлен. По-видимому, в настоящей работе незначительное изменение микротактичности ПМК также связано со структурным матричным эффектом ПЭГ.

Однако приведенных экспериментальных данных все же недостаточно, чтобы сделать однозначный вывод о матричном механизме полимеризации

МК в бензоле в присутствии ПЭГ. Возможно, что исследования кинетики полимеризации позволят установить достоверный механизм реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
2. Осада Е., Антипина А. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А., Каргин В. А. // Докл. АН ССРС. 1970. Т. 191. № 3. С. 399.
3. Паписов И. М., Кабанов В. А., Осада Е., Лескано Брито М., Реймонт Ж., Гвоздецкий А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2462.
4. Недялкова Ц. И., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 3. С. 174.
5. Кабанов В. А., Каргина О. В., Петровская В. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 348.
6. Tsuchida E., Osada Y. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. № 2. P. 559.
7. Алексина О. А., Паписов И. М., Болячевская К. И., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 8. С. 1463.
8. Shima K., Kakui Y., Kinoshita M., Imoto M. // Makromolek. Chem. 1972. B. 154. № 2. S. 247.
9. Buter R., Tan Y. Y., Challa G. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 11. С. 2975.
10. Fuchimori K. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 7. S. 1143.
11. Синтезы органических препаратов. Т. 2. М., 1949. С. 374.
12. Литманович А. А., Казарин Л. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 9. С. 681.
13. Казарин Л. А., Барановский В. Ю., Литманович А. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 212.
14. Барановский В. Ю., Казарин Л. А., Литманович А. А., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1480.
15. Беллами Л. Инфракрасная спектроскопия сложных молекул. М., 1963.
16. Белопольская Т. В., Трапезникова О. Н. // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20. № 3. С. 246.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5.II.1988

УДК 541.64:542.952

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СРЕДЫ НА ИНИЦИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНИДА НАТРИЯ В РЕАКЦИИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Клочкова Т. В., Покровская-Духненко Е. М., Комаров Н. В.

Ранее [1—4] была описана полимеризация некоторых виниловых мономеров (акрилонитрила, акриламида, метилметакрилата, винилакрилата, стирола, β -нитrostирола и др.) под действием натриевых солей алкинов (**НСА**) — ацетиленода (**АН**) и фенилацетиленода (**ФАН**) натрия в среде *n*- и π -донорных аprotонных растворителей.

Настоящая работа посвящена изучению полимеризации метилвинилкетона (**МВК**) в присутствии метилацетиленода натрия (**МАН**). Это исследование интересно с точки зрения расширения представлений об инициирующей активности **НСА** в реакции анионной полимеризации.

Полимеризацию **МВК** осуществляли, используя суспензии **МАН** в растворителях, различных по природе и полярности,—ДМФА, ДМСО, гексаметилфосфортриамиде (**ГМФТ**), ТГФ и *o*-ксилоле по методике [1—4].

В ИК-спектре полиметилвинилкетона (**ПМВК**) наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1695 см^{-1} , свидетельствующая о наличии в продукте полимеризации карбонильной группы. Поглощение в об-