

УДК 541.64:542.952:547.39:546.32

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОЦЕПЕЙ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАЛИЯ¹

© 2004 г. Б. А. Розенберг, Г. Н. Бойко, Л. Л. Гурьева, Э. А. Джавадян,
Б. А. Комаров, Г. А. Эстрина

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Семёнова, 1

Поступила в редакцию 03.06.2003 г.
Принята в печать 27.09.2003 г.

С использованием методов изотермической калориметрии, спектроскопии ИК-, ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³С, реокинетики, эксклюзионной и жидкостной хроматографии в критических условиях изучена кинетика полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата под действием металлического калия. Установлено, что образование карбоцепных фрагментов протекает путем присоединения карбаниона к двойным связям молекул и кинетика этого процесса определяется конкуренцией реакций карбаниона с гидроксильными группами и аллоксидного аниона с кислотными СН-группами α -углеродного атома при карбонильной группе, определяющих состояние кислотно-основного равновесия в полимеризующейся системе. Вклад радикальной составляющей в образование карбоцепей пренебрежимо мал.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе [1] было установлено, что анионная полимеризация 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) под действием металлического калия протекает через образование анион-радикала и приводит к образованию сетчатого полимера, содержащего карбо- и гетероцепные фрагменты межузловых цепей. Если происхождение гетероцепных фрагментов однозначно установлено и обусловлено анионной полимеризацией, сопровождающейся переносом протона в каждом акте роста цепи [2, 3], то механизм формирования карбоцепных фрагментов остается не ясным, поскольку они могут образовываться за счет как радикальной, так и анионной полимеризации виниловых групп. В настоящее время хорошо известно, что рост цепи вследствие интенсивного протекания реакций обрыва при радикальной полимеризации виниловых мономеров

быстро прекращается, поэтому вкладом радикальной составляющей в рост полимерных цепей при анионной полимеризации виниловых мономеров, инициируемой щелочными металлами, обычно можно пренебречь [4]. При анионной полимеризации ГЭМА вследствие протекания межцепного обмена и появления в системе молекул с двумя метакрилатными группами [2, 3, 5] уже на самых ранних стадиях полимеризации образуется сетчатый полимер [1]. Это должно приводить к резкому замедлению гибели растущих радикалов из-за диффузионных ограничений внутри микрогеля и к повышению роли реакции роста цепи по радикальному механизму. Кроме того, можно предположить, что фрагменты карбоцепей при анионной полимеризации ГЭМА могут формироваться не только при атаке карбаниона на виниловую группу, но и при атаке карбаниона на карбонильную группу как мономера, так и полимера по механизму сложноэфирной, клайзеновской конденсации [6, 7].

Настоящая работа посвящена выяснению механизма образования карбоцепей при анионной полимеризации ГЭМА под действием металлического калия.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-97007а), Отделения химии и наук о материалах РАН (проект 04-12-131) и Международного научно-технического центра (проект 1918).

E-mail: rozen@icp.ac.ru (Розенберг Борис Александрович).

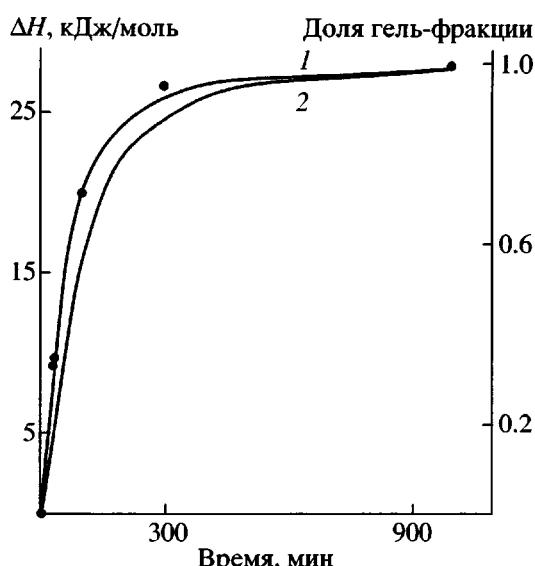


Рис. 1. Кинетические кривые тепловыделений в процессе анионной полимеризации ГЭМА под действием калия (0.128 моль/моль) при 100°С (1) и при 80°С (2). Точками показана доля гель-фракции в полимере при 100°С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка ГЭМА и его физико-химические характеристики описаны ранее [1]. Для предотвращения термически индуцируемой радикальной полимеризации в мономер добавляли 0.01 мас. % нитроксильного радикала – 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидилоксида.

Металлический калий в мономере растворяли в стеклянном реакторе, снабженном высокоскоростной мешалкой, обогреваемой рубашкой, вакуумной линией и линией с очищенным от кислорода аргоном. Растворение металла при интенсивном перемешивании реакционной среды происходило в течение 10–15 мин и сопровождалось расходованием 13% двойных связей при 100°С.

Для кинетических исследований реакционную смесь после полного растворения калия разливали в предварительно осущенные и продутые сухим аргоном стеклянные ампулы, которые затем запаивали и помещали на заданное время в термостат. Выделение продуктов реакции и их анализ методами эксклюзионной и жидкостной хроматографии в условиях, близких к критическим, методами ЯМР- и ИК-спектроскопии проводили как описано нами ранее [1].

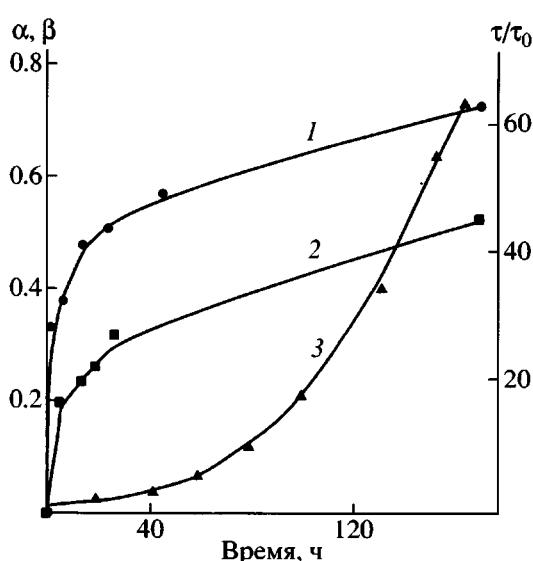


Рис. 2. Кинетика накопления суммарного количества полимера α (1), фракции полимера, содержащего карбоцепные фрагменты β (2) и изменения относительной вязкости τ/τ_0 (3) при анионной полимеризации ГЭМА под действием калия (0.128 моль/моль) при 80°С.

Реокинетические исследования полимеризующейся системы осуществляли с помощью вискозиметра Хепплера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кинетические кривые тепловыделения при полимеризации ГЭМА под действием металлического калия сразу же после растворения последнего. При построении кинетических кривых сделаны поправки на количество израсходованных двойных связей в ходе растворения металла. Полимеризация развивается с максимальной скоростью с эффективной константой скорости роста цепи $k_p = 2.3 \times 10^5 \exp(-35.4/RT)$ л/моль с. Полимеризация ГЭМА при 100°С сопровождается образованием нерастворимого в ДМФА полимера, доля которого от общей реакционной массы на кинетической кривой отмечена точками (рис. 1). В то же время полимеризация ГЭМА при 80°С приводит к образованию полностью растворимого полимера.

На рис. 2 приведена кинетическая кривая полимеризации, измеренная по расходу двойных связей в ходе процесса при 80°С, кривые изменения относительной вязкости реакционной системы и накопления фракции полимера, содержащей карбоцепные фрагменты. Последние данные

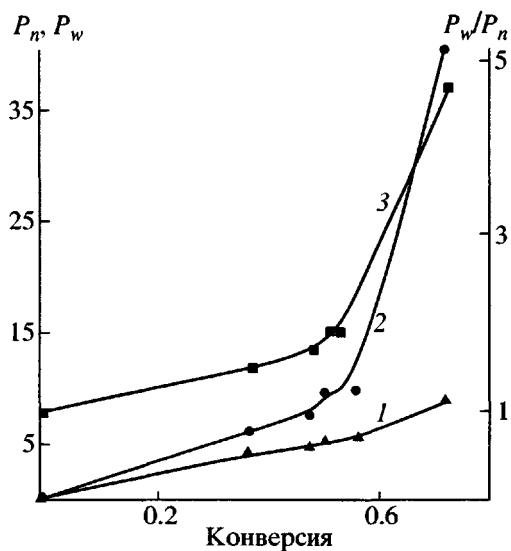


Рис. 3. Кинетика изменения параметров ММР при анионной полимеризации ГЭМА под действием калия (0.128 моль/моль) при 80°C. \bar{P}_n (1), \bar{P}_w (2) и \bar{P}_w/\bar{P}_n (3).

были получены по результатам анализа полимера методом жидкостной хроматографии в условиях, близких к критическим. Как видно, расходование двойных связей продолжается, хотя и со значительно меньшей скоростью и после 25 ч, когда следить за ходом реакции методом изотермической калориметрии из-за низкой скорости уже не представляется возможным. Из рис. 2 следует, что процесс накопления карбоцепей протекает симбатно с расходованием двойных связей, причем после 20 ч реакции (при этом конверсия равна ~0.5) скорость полимеризации значительно падает и становится такой же, как скорость накопления полимера, содержащего карбоцепные фрагменты. Начиная с этого момента, полимеризация сопровождается резким увеличением относительной вязкости реакционной системы.

Зависимости параметров молекулярно-массового распределения образующегося полимера от глубины превращения представлены на рис. 3. Характерной особенностью рассматриваемых кривых является резкий рост полидисперсности полимера после 50%-ной конверсии. Отметим, что в отсутствие реакций, приводящих к образованию макромолекул с карбоцепной структурой, полидисперсность полимера стремится к двум [1–3].

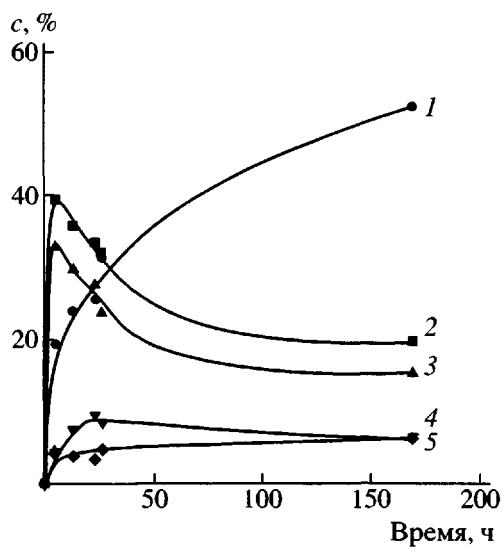


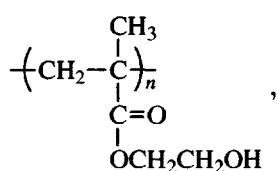
Рис. 4. Кинетика накопления полимера, содержащего карбоцепные фрагменты (1), макромономера (2), полиэфирдиметакрилата (3), полиэфирдиола (4) и макроциклов (5) при анионной полимеризации ГЭМА под действием калия (0.128 моль/моль) при 80°C.

На рис. 4 показаны кинетические кривые накопления всех типов макромолекул, формирующихся в ходе полимеризации ГЭМА, полученные методом жидкостной хроматографии, в условиях близких к критическим. Как видно, кинетические кривые всех типов образующихся макромолекул за исключением макромолекул, содержащих фрагменты карбоцепной структуры, представляют собой кривые с максимумом. Доля же макромолекул, несущих фрагменты карбоцепной структуры, в ходе реакции непрерывно возрастает. Скорость накопления макромономера и полиэфирдиметакрилатов заметно выше скорости накопления полимера с карбоцепными фрагментами.

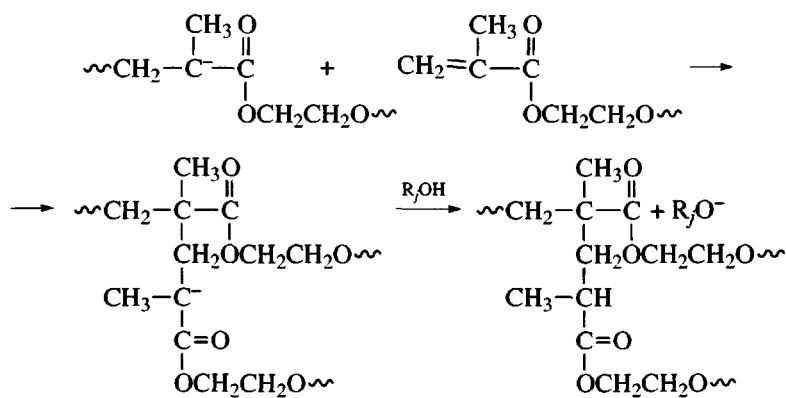
Характер кинетических кривых однозначно указывает на то, что полимеры, содержащие карбоцепные фрагменты, образуются за счет всех типов макромолекул с гетероцепным строением основной цепи. Подобный характер накопления карбоцепных фрагментов в ходе анионной полимеризации свидетельствует о превалирующем вкладе реакций, протекающих с участием анионов, в формирование карбоцепных фрагментов. Вклад радикальной составляющей должен быть максимальным на стадии растворения щелочного металла, когда происходит генерирование анион-радикалов. Именно на этой стадии скорость обра-

зования карбоцепных фрагментов максимальна. После растворения металла из-за быстрой гибели радикалов вклад радикального процесса должен стать практически нулевым.

Рассмотрим возможные пути образования карбоцепных структур в рассматриваемой реакции. Принципиально возможно появление следующих карбоцепных структур: структуры I – за счет радикальной полимеризации ГЭМА

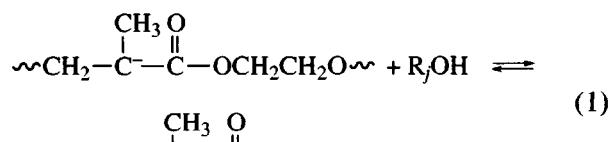


структур II – за счет присоединения карбаниона к двойной связи с последующим переносом протона от любой гидроксильной группы в реакционной системе:

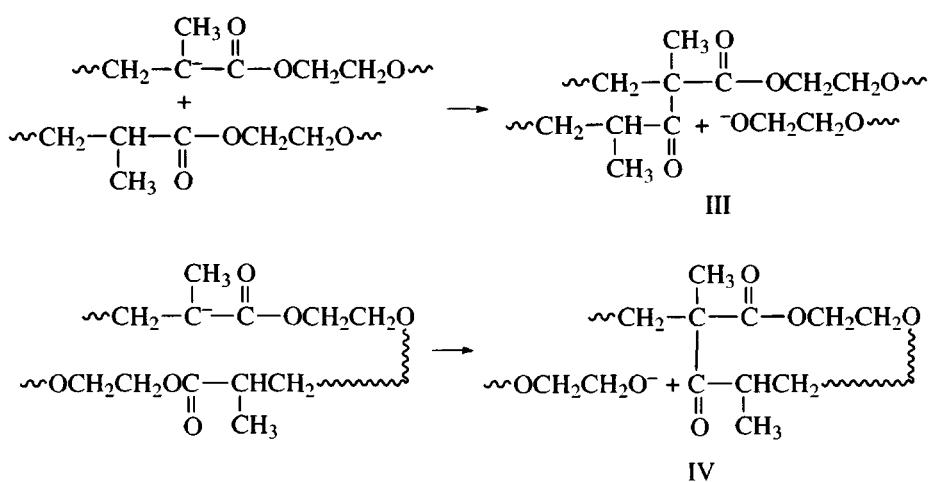


Здесь и далее для простоты активные частицы записаны в виде свободных анионов.

Карбанион образуется при присоединении растущего аллоксианиона к двойной связи или за счет установления в реакционной системе кислотно-основного равновесия между кислотными и спиртовыми CH-группами [6, 7].



Третий и четвертый возможные пути образования карбоцепных фрагментов связаны с атакой карбаниона на карбонильный атом углерода другой или своей собственной макромолекулы (реакция сложноэфирной, клайзеновской конденсации)



Прямую информацию о механизме образования карбоцепных фрагментов дает исследование полимера методом ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . На рис. 5 представлено изменение характера спектров ЯМР ^{13}C в ходе анионной полимеризации ГЭМА под действием металлического калия.

Для идентификации продукта I мы специально синтезировали его путем радикальной полимеризации ГЭМА под действием пероксида бензоила. Спектры ЯМР ^{13}C ПГЭМА содержат мультиплетные сигналы с $\delta = 16.9, 45.1, 52.0, 59.7$ и 67.3 и 179.8 м.д., характеризующие метильную группу, четвертичный атом углерода и группу CH_2 в основной цепи, группы CH_2 в оксиэтильном фрагменте и углерод карбонильной группы соответственно. Указанные сигналы за исключением сигналов оксиэтильного фрагмента отсутствуют в спектре ЯМР ^{13}C исследуемого продукта анионной полимеризации ГЭМА. Это означает, что вкладом радикальной составляющей при инициировании анионной полимеризации ГЭМА под действием щелочных металлов можно пренебречь. Данный вывод согласуется с уже упомянутыми известными представлениями о механизме анионной полимеризации виниловых мономеров под действием щелочных металлов [4]. Правильность этого вывода следует также из того факта, что протекание радикального механизма полимеризации должно было подавляться присутствием в реакционной системе ингибитора – нитроксильного радикала.

Анализ спектров продуктов анионной полимеризации (рис. 5) показывает, что в ходе реакции образуется четвертичный атом углерода (синглет с $\delta_{\text{C}} = 46.8$ м.д.) и третичный атом углерода (дублет с $\delta_{\text{C}} = 35.8$ м.д.) в эквивалентном соотношении. В то же время расходуется третичный атом углерода с $\delta_{\text{C}} = 40.1$ м.д., характерный для гетероцепного полимера [1–3]. В ходе полимеризации расходуется карбонильный атом углерода с $\delta_{\text{C}} = 167.3$ м.д., также типичный для изомеризованной, гетероцепной структуры ПГЭМА [2]. Вместо нее возникают два сигнала, смешенных в слабое поле с $\delta_{\text{C}} = 176.0$ и 174.0 м.д. в соотношении ~1:1. Приведенные факты однозначно указывают на то, что карбоцепные фрагменты образу-

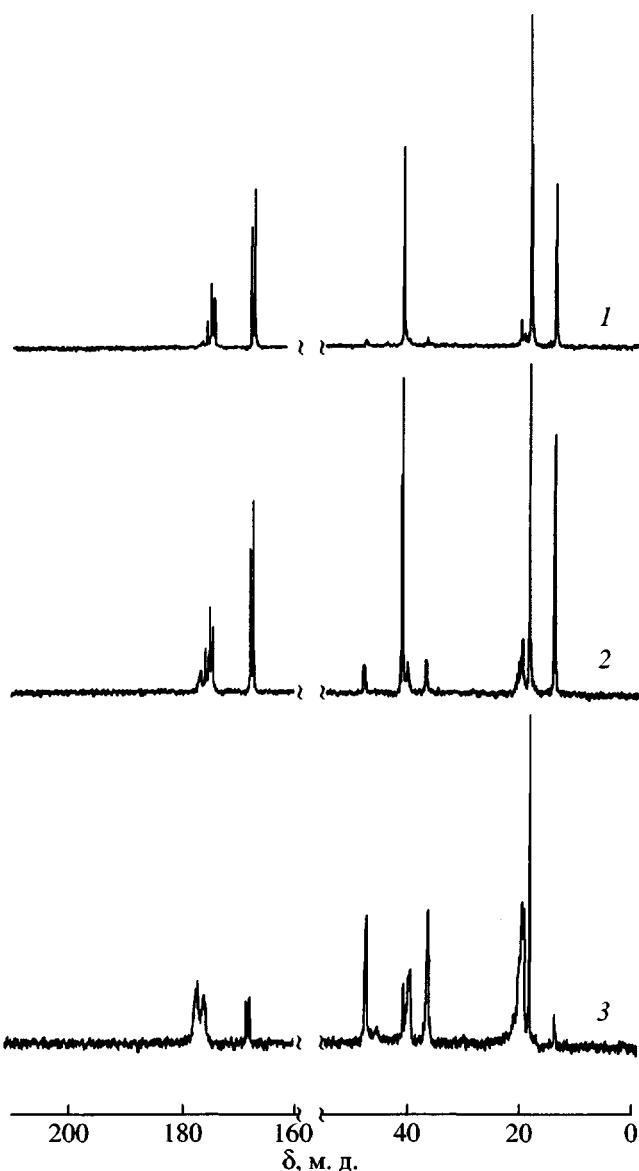


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{13}C продукта полимеризации ГЭМА под действием калия (0.128 моль/моль) при 80°C в течение 5 (1), 24 (2) и 261 ч (3).

ющеся полимера соответствуют структуре II. Этот вывод полностью подтверждается балансом протонов в протонном спектре ЯМР. Наконец, сделанный вывод согласуется также с наблюдаемым сдвигом сигнала метильных групп в слабое поле ($\delta_{\text{C}} = 19.1$ – 19.9 м.д.) по сравнению с сигналом метильной группы в гетероцепной структуре ($\delta_{\text{C}} = 18.2$ м.д.).

Нам не удалось обнаружить наличия структур III и IV в продуктах реакции. В спектрах ЯМР ^{13}C отсутствует ожидаемый в структурах III и IV сиг-

нал кетогруппы с $\delta_C \sim 208\text{--}210$ м.д. Эти результаты означают, что нуклеофильная атака карбаниона на карбонильный атом углерода сложно-эфирной группы является пространственно затрудненной по сравнению с аналогичной атакой на значительно более стерически доступную метиленовую группу двойной связи.

Полученный результат качественно согласуется также с уже рассмотренным характером кинетических кривых накопления различного типа макромолекул, образующихся в ходе анионной полимеризации ГЭМА. Как видно из рис. 4, после достижения максимума на кривых накопления полиэфирных макромолекул с различными концевыми группами с ростом глубины превращения в основном расходуются макромолекулы, имеющие одну или две ненасыщенные группы.

Таким образом, карбоцепные фрагменты при анионной полимеризации ГЭМА под действием щелочных металлов формируются за счет реакции присоединения карбаниона к двойной связи любой молекулы в полимеризующейся системе. Карбанионы получаются при взаимодействии аллоксидного аниона с двойной связью (реакция Михаэля) и за счет обратной реакции при кислотно-основном равновесии по схеме (1). Эта реакция является ключевой в реализации возможности взаимодействия карбаниона с другими активными группами полимеризующейся системы (группы C=C и C=O), поскольку она определяет концентрацию и соответственно время жизни последнего.

Вследствие резонансной стабилизации заряда карбонильной группой карбанион находится в равновесии с другой тautомерной формой в виде енолятного аниона. Поэтому его основность и нуклеофильность существенно понижены по сравнению с обычным карбанионом и становятся сравнимыми с аллоксидным анионом. Равновесие (1) в таких условиях устанавливается достаточно медленно.

При анионной полимеризации ГЭМА, когда концентрация мономера, несущего гидроксильные группы, в исходной системе на один-два порядка превышает концентрацию инициатора, равновесие (1) хотя и сдвинуто вправо, тем не менее реакция образования карбоцепных фрагментов заметно конкурирует с анионной полимеризацией мономера, сопровождающейся переносом протона вследствие достаточно большого времени жизни карбаниона.

По мере протекания полимеризации мономера, сопровождающейся переносом протона, изомеризацией основной цепи полимера и расходованием гидроксильных групп, равновесие (1) сдвигается влево, и относительная роль реакции образования карбоцепных фрагментов возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Кущ П.П., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2003, Т. 45. № 9. С. 1429.
2. Розенберг Б.А., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 5.
3. Розенберг Б.А., Комаров Б.А., Бойко Г.Н., Джавадян Э.А., Гурьева Л.Л., Перехрест А.И., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1299.
4. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. М.: Мир, 1971.
5. Розенберг Б.А., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1454.
6. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977. С. 327.
7. Современные проблемы физической органической химии / Под ред. Вольпина М.Е. М.: Мир, 1967. С. 342.

Mechanism of Carbochain Formation in Potassium-Initiated Anionic Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate

B. A. Rozenberg, G. N. Boiko, L. L. Gur'eva, E. A. Dzhavadyan,
B. A. Komarov, and G. A. Estrina

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—Using the methods of isothermal calorimetry; IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy; rheokinetics; and exclusion and liquid chromatography under critical conditions, the kinetics of 2-hydroxyethyl methacrylate polymerization initiated by a metallic potassium was studied. It was shown that carbon chain fragments arise through the addition of a carbanion to the double bonds of molecules and the kinetics of this process is determined by competition between reactions of the carbanion with hydroxyl groups and the alkoxide anion with acidic CH groups of an α -carbon atom at the carbonyl group. These reactions define the acid–base equilibrium in polymerizing systems, with the contribution of the radical constituent to the formation of carbochains being negligibly small.