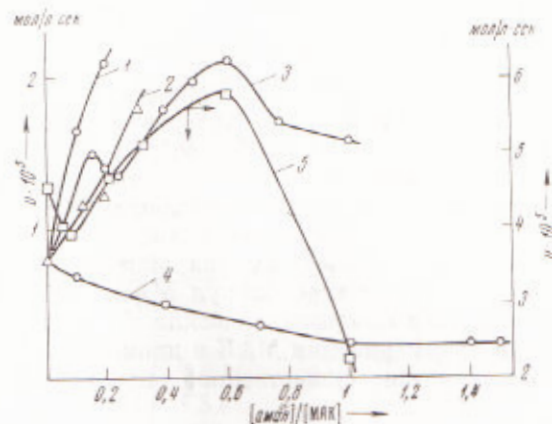


Д. А. ТОПЧИЕВ, Р. З. ШАКИРОВ, Л. Б. СТРОГАНОВ,
член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

При радикальной полимеризации метакриловой кислоты (МАК) в относительно малополярных органических растворителях, в отличие от водных растворов (¹⁻²), взаимодействие мономера с нейтрализующими агентами не сопровождается образованием свободных ионов. В зависимости от природы нейтрализующего агента образуются либо водородные связи, либо в предельных случаях — контактные ионные пары. Поэтому полимеризация МАК в этих условиях характеризуется специфическими чертами, определяемыми составом и строением «комплекса» мономера с нейтрализующим агентом. При исследовании кинетики радикальной полимеризации МАК в диоксановых и бензольных растворах в присутствии различных аминов был обнаружен ряд необычных закономерностей, которые связаны с особенностями строения и поведения комплексов мономера и амина. Подробное изложение и обсуждение кинетических данных не входит в задачу настоящей статьи, поэтому лишь кратко остановимся на наиболее важных из них.

Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК в диоксановых растворах от исходного мольного отношения $[амин]/[МАК]$. $[МАК] = 0,74$ мол/л, $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $t = 60^\circ$. Используемые амины: 1 — амин Д (1,3,3,4,4а,9,10,10а - октагидро-7-изопропил - 1,4а-диметил - 1-фенантран-метиламин), 2 — L-Бруцин, 3 — изобутиламин (ИБА), 4 — пиридин (Py), 5 — (ИБА) бензольный раствор



На рис. 1 представлена зависимость начальной скорости полимеризации МАК в диоксановых растворах, измеренной dilatометрическим методом, в присутствии различных органических аминов от мольного отношения $[амин]/[МАК]$. Здесь же приводится зависимость (кривая 5) начальной скорости полимеризации МАК в бензольных растворах от мольного отношения изобутиламина $[ИБА]/[МАК]$. Как видно, природа используемого амина, а следовательно природа его комплекса с МАК, специфически влияет на эти зависимости. Ранее было показано, что в диоксановых, а также бензольных растворах МАК и ИБА с изменением отношения $[ИБА]/[МАК]$ меняется состав и строение соответствующего мономерного комплекса (³). При эквимольном содержании МАК и ИБА в

ПМАК. Результаты представлены в табл. 2. Характерно, что с возрастанием отношения $[ИБА] / [МАК]$ возрастает вероятность мезо-присоединения мономерных звеньев. Зависимость содержания мезо-диад, как и зависимость скорости полимеризации от отношения $[ИБА] / [МАК]$, носит экстремальный характер (рис. 2). Наибольшее содержание мезо-диад наблюдается при отношении 0,6, т. е. в условиях полимеризации димерного

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК в диоксановых растворах (1) и содержания мезо-диад в цепях ПМАК (2) от мольного отношения $[ИБА] / [МАК]$

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК в бензольных растворах (1) и содержания мезо-диад в цепях ПМАК (2) от мольного отношения $[ИБА] / [МАК]$

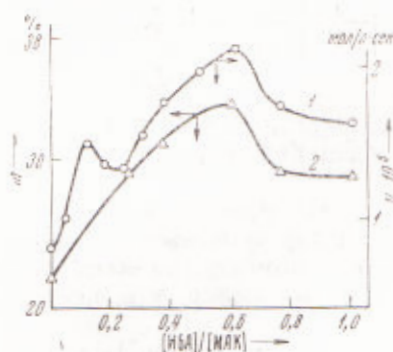


Рис. 2

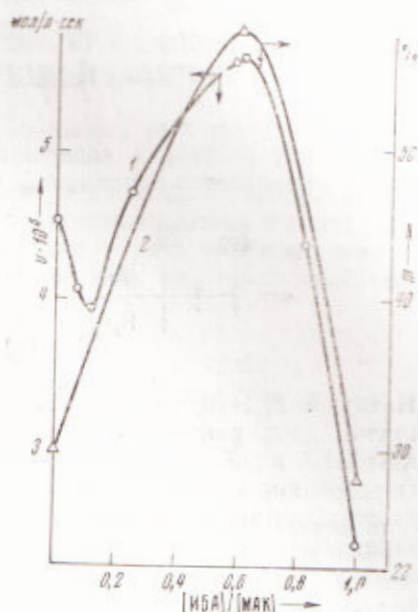


Рис. 3

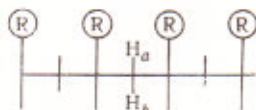
комплекса. Еще в большей степени этот эффект проявляется при полимеризации МАК в бензольных растворах ИБА (рис. 3). С возрастанием отношения $[ИБА] / [МАК]$ до 0,6 содержание мезо-диад возрастает от 30 до 60%, а затем снова падает до 29% при последующем возрастании этого отношения до 1. В табл. 2 приведены результаты количественной обработки соответствующих спектров я.м.р.

Таблица 2

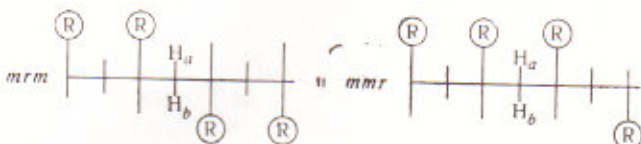
Изомерный состав цепей ПМАК при полимеризации МАК в диоксановых и бензольных растворах

Мол. отношение $[ИБА]/[МАК]$	Триады			Диады			Кригерий устойчивости ρ	Тетрады					
	поли изогирад mm	поли ге-тероград mr	поли син-диоград rr	поли мезодиад m	поли син-диодиад r	mmm		mmr	mrmm	rrmm	rrr	rrr	
Диоксан													
0	0,04	0,36	0,60	0,22	0,78	0,95	0,01	0,04	0,07	0,13	0,27	0,48	
0,24	0,08	0,42	0,50	0,29	0,71	1,0	0,02	0,06	0,12	0,14	0,29	0,36	
0,37	0,09	0,44	0,47	0,31	0,69	0,97	0,03	0,07	0,13	0,14	0,29	0,33	
0,6	0,11	0,43	0,46	0,34	0,66	1,05	0,04	0,08	0,15	0,15	0,29	0,29	
1	0,09	0,41	0,50	0,29	0,71	1,05	0,02	0,06	0,12	0,14	0,29	0,36	
0,6+34% H ₂ O	0,06	0,30	0,64	0,21	0,79	1,1	0,01	0,03	0,06	0,13	0,26	0,49	
Бензол													
0	0,1	0,4	0,5	0,3	0,7	1,05	0,03	0,06	0,13	0,15	0,29	0,34	
0,6	0,3	0,55	0,15	0,18	0,42	0,9	0,2	0,14	0,28	0,10	0,21	0,08	
1	0,13	0,33	0,54	0,29	0,71	1,3	0,03	0,06	0,12	0,15	0,29	0,35	

Основываясь на применимости схемы Бернулли к процессам роста цепи при радикальной полимеризации МАК в диоксановых и бензольных растворах ИБА, можно рассчитывать концентрации тетрад мономерных звеньев в различных стереохимических конфигурациях в цепях образцов ПМАК, полученных при различных исходных $[ИБА]/[МАК]$ (см. табл. 2). С увеличением отношения $[ИБА]/[МАК]$ до 0,6 значительно возрастает содержание тетрад mmm , т. е.



(в бензольных растворах содержание тетрад mmm возрастает в 7 раз), а также увеличивается концентрация тетрад



Нетрудно видеть, что образование тетрад mmm и mrm может быть результатом двух различных способов присоединения парного комплекса (МАК)₂ИБА к растущей цепи.

Образование тетрады mrm может происходить, вероятно, в том случае, когда отщепляется молекула ИБА, связанная с двумя звеньями МАК, находящимися на конце растущего радикала, и к моменту присоединения мономерного парного комплекса происходит обращение конфигурации концевых звена.

Взаимное расположение двух молекул МАК в комплексе и ИБА позволяет рассматривать этот парный комплекс как «заготовку» мезо-диады. Последнее подтверждается при построении пространственных моделей. Поэтому именно в условиях существования комплекса (МАК)₂ИБА, при полимеризации в бензольных и диоксановых растворах наблюдается значительное изменение изомерного состава цепей ПМАК.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Попов, Д. А. Топчиев и др., *Высокомолек. соед.*, **11Б**, № 8, 583 (1969).
² В. А. Кабанов, В. П. Торчилин и др., *Высокомолек. соед.*, **10Б**, № 11, 796 (1968).
³ В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, *Высокомолек. соед.*, **А13**, № 6 (1971).