

УДК 542.95.26

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ, Д. А. ТОПЧИЕВ,
Т. М. КАРАПУТАДЗЕ

ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ПАР НА МИКРОСТРУКТУРУ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТ- И МЕТАКРИЛАТ-АНИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Известно, что при радикальной полимеризации неионогенных мономеров микроструктура образующихся полимерных цепей сравнительно мало зависит от условий полимеризации. Это является следствием малой склонности полимеризующихся частиц к ассоциации с молекулами растворителя, вследствие чего конфигурация макрорадикала мало чувствительна к природе растворителя. При полимеризации поногенного мономера, например такого полярного мономера, как непредельная кислота, сте-

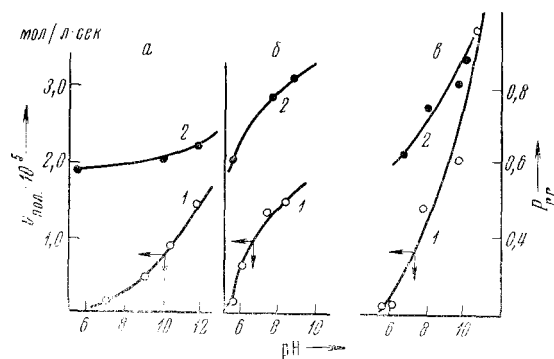


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации (1) метакрилат-аниона в водных растворах и содержания (2) синдиотактических триад (P_{rr}) в образующихся полимерных цепях от pH реакционных растворов. $[MAK] = 0,92$ мол/л; $[DAK] = 5 \cdot 10^{-4}$ мол/л; $60^\circ C$ pH устанавливали добавлением NaOH (а), NH_4OH (б) и изобутиламина (в)

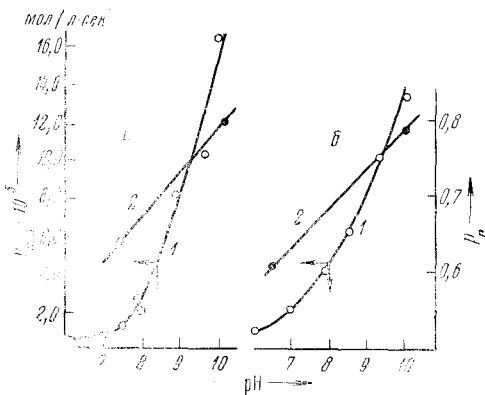


Рис. 2. Зависимость начальной скорости (1) полимеризации акрилат-аниона в водных растворах и содержания (2) рацемических диад (P_r) в образующихся полимерных цепях от pH реакционных растворов. $[AK] = 1,2$ мол/л; $[DAK] = 5 \cdot 10^{-3}$ мол/л; $60^\circ C$ pH устанавливали добавлением NaOH (а) и NH_4OH (б)

реорегулярность растущих цепей, напротив, оказывается чувствительна к молекулярной структуре растворителя (¹⁻³). Используя специально добавляемый комплексообразователь, удастся заметно влиять на конфигурационный состав полимерных цепей, например, значительно повысить содержание мезо-диад, при полимеризации метакриловой кислоты в малополярных растворителях (⁴).

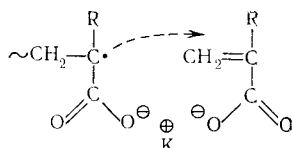
Наибольшие стереохимические эффекты следует ожидать в тех случаях, когда взаимодействие полимеризующихся частиц — радикала и мо-

номера с частицами среды (молекулами растворителя или специально добавляемого комплексообразователя) происходит в микроне, в которой осуществляется элементарный акт роста цепи и тем самым влияет на конформацию конца растущей цепи, т. е. на соотношение констант присоединения мономера к разным изомерным формам радикала.

Таблица 1

Условия полимеризации	$\Delta(\Delta H_p^\ddagger)$, ккал/моль	$\Delta(\Delta S_p^\ddagger)$, э.е.
Полимеризация акрилат-аниона в водном растворе NaOH при pH 10,8	2,4	5,3
Полимеризация метакрилат-аниона в водном растворе NH ₄ OH при pH 8,4	3,0	4,5

Недавно нами было установлено, что при радикальной полимеризации метакрилат- и акрилат-анионов в водных растворах образование ионных пар (расущий радикал — противоион) в актах роста цепи



(где R соответственно — H или —CH₃) приводит к значительному возрастанию константы скорости роста цепи. Это происходит вследствие уменьшения электростатического отталкивания одноименно заряженных радикала и мономера (⁵, ⁶). В настоящей работе излагаются результаты

Таблица 2

Межплоскостные расстояния для кристаллической полиакриловой кислоты, Å

Полимеризация акрилат-аниона pH 10,2 в водном растворе NH ₄ OH, 60° C	Полимеризация акрилат-аниона при pH 10,8 в водном растворе NaOH, 60° C	ПАК полученная гидролизом синдиотактического полиизопропилакрилата (⁹)
3,24	3,24	3,24
2,81	2,81	2,81
2,00	2,01	2,00
1,69	1,69	1,69
1,62	1,61	1,62
1,42	1,42	1,41
1,22		1,21
		1,15

изучения методом я.м.р. высокого разрешения (100 Мгц/сек) микроструктуры полимерных цепей, образующихся при полимеризации метакрилат- и акрилат-анионов в водных растворах в условиях, благоприятствующих образованию ионных пар.

На рис. 1 показано изменение начальной скорости полимеризации метакрилат-аниона с ростом pH, созданного добавлением NaOH, NH₄OH и изобутиламина (ИБА). С ростом pH возрастает концентрация ионных пар, что приводит к возрастанию скорости полимеризации, но характер возрастания, как видно, зависит от природы катиона, от его способности адсорбироваться на концах растущих цепей. Изучение микроструктуры

цепей образующейся поликислоты, предварительно переведенной в полиметилметакрилат, свидетельствует о том (рис. 1), что содержание синдио-триад возрастает в каждом случае симбатно с возрастанием скорости полимеризации. В условиях максимального кинетического эффекта при полимеризации метакрилат-аниона в присутствии катионов изобутиламмония содержание синдио-триад достигает 87 %. Во всех случаях экспериментально найденный триадный состав подчиняется статистике Бернулли.

На рис. 2 показано изменение скорости полимеризации акрилат-аниона с ростом pH. Для определения изомерного состава полимерных цепей,

образующихся при полимеризации акрилат-анионов, был использован количественный метод определения диадного состава цепей полиметилакрилата (7). Как и в случае метакрилат-аниона, с ростом pH значительно возрастает содержание синдиозвеньев.

В табл. 1 приведены величины разности энтальпий и энтропий активации изотактического и синдиотактического присоединений $\Delta(\Delta H_p^\ddagger) = \Delta H_{изо} - \Delta H_{синдио}$ и $\Delta(\Delta S_p^\ddagger) = \Delta S_{изо} - \Delta S_{синдио}$, найденные в результате изучения температурной зависимости микротактичности полимерных цепей, формирующихся при полимеризации метакрилат- и акрилат-анионов в условиях образования ионных пар (рис. 3).

Для сравнения следует отметить, что при радикальной полимеризации метилакрилата (в отличие от метилметакрилата) температурный коэффициент микротактичности равен 0 и в интервале температур полимеризации $-90 \div +40^\circ$ в образующихся полимерных цепях содержится 48—51% синдиодиад (7).

В случае акрилат-аниона при значениях pH, соответствующих максимальной скорости полимеризации, т. е. когда кинетический эффект образования ионных пар проявляется наиболее отчетливо, удается получить кристаллическую полиакриловую кислоту. В табл. 2 приведены найденные значения межплоскостных расстояний, которые, как видно, соответствуют синдиотактической структуре.

Таким образом, участие ионных пар в актах роста цепи при радикальной полимеризации метакрилат- и акрилат-анионов в водных растворах приводит к значительным стереохимическим эффектам и в отдельных случаях образуются практически стереорегулярные полимеры.

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

Поступило
21 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Бовей, Д. Тиерс, Химия и технол. полимеров, № 9, 3 (1964). ² J. B. Lando, J. Semen, B. Farmer, Macromolecules, 3, № 5, 524 (1970). ³ В. А. Кабанов, В. П. Торчилин и др., Высокомолек. соед., Б10, № 11, 796 (1968). ⁴ Д. А. Топчиев, Р. З. Шакиров и др., ДАН, 198, № 4, 855 (1971). ⁵ В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., А13, 1324 (1971). ⁶ Т. М. Карапутадзе, А. И. Курилова и др., Высокомолек. соед., В14, № 5 (1972). ⁷ K. Matsuzaki, T. Uryu et al., J. Polymer Sci., Part A—1, 5, 2167 (1967). ⁸ A. Chapiro, T. Sommerlatte, Europ. Polym. J., 5, 707, 725 (1969).

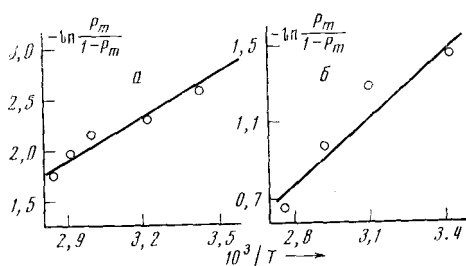


Рис. 3. Зависимость содержания мезо-диад (P_m) в полимерных цепях от температуры полимеризации метакрилат-анионов (а) в водном растворе NH_4OH при pH 8,4; $[\text{MAK}] = 0,92$ мол/л и акрилат-анионов (б) в водном растворе NaOH при pH 10,8; $[\text{AK}] = 1,2$ мол/л