

Н. П. ЧИСТОТИНА, А. А. ЖАРОВ, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОНИИ

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ВЫСОКИХ
ДАВЛЕНИЯХ В СОЧЕТАНИИ С ДЕФОРМАЦИЕЙ СДВИГА**

Совместное действие высоких давлений и деформации сдвига (в.д. + д.с.), как известно, стимулирует реакции полимеризации большого числа органических соединений различных химических классов ⁽¹⁻⁵⁾. Ранее сообщалось о полимеризации акриламида ⁽²⁾, стирола ⁽¹⁾, различных производных малеида ⁽³⁾, соединений класса нитрилов ⁽⁴⁾ и таких трудно полимеризуемых соединений, как толан ⁽¹⁾. Однако вопросы, связанные с механизмом полимеризации при в.д. + д.с., практически не затронуты исследованиями. Одним из методов выяснения механизма реакций является изучение конкурирующих реакций путем исследования строения полученного полимера. При этом распределении блоков в сополимерах или распределении изо- и синдиотактических блоков в гомополимерах дает информацию о природе активных центров полимеризации. Например, известно, что если распределение триад в полимере подчиняется статистике Бернулли, то полимер был получен по радикальному механизму ⁽⁶⁾.

В настоящей работе ставится задача изучения строения полиметилметакрилата (ПММА), полученного в условиях в.д. + д.с., с целью выяснения механизма реакций полимеризации в этих условиях и оценки влияния давления на соотношение констант скоростей роста полимерной цепи ($k_{\text{изо}} / k_{\text{синдио}}$) при полимеризации метилметакрилата при высоких давлениях с наложением сдвига. Образцы ПММА были получены на аппаратуре типа наковален Бриджмена. Полимеризацию проводили при давлениях от 10 000 до 40 000 атм. и углах поворота наковален от 270 до 630°; 0,01 мл мономера наносили на рабочую поверхность наковальни, охлажденную до температуры $-55 \pm 2^\circ$, мономер при этом замораживался. Производили сборку наковален и собранную аппаратуру помещали между опорными плитами прессы. Для теплоизоляции использовали прокладки из текстолита. Затем давление поднимали до желаемой величины и производили поворот нижней наковальни с помощью мотора на требуемый угол. Температуру во время опыта и во время его подготовки контролировали термометром. За время опыта изменение температуры наковальни не превышало 1–2°. После опыта образец снимали с рабочих поверхностей наковален и растворяли в хлороформе. Полученный раствор фильтровали и высушивали в вакууме до постоянного веса.

Образцы полимера анализировали методами и.-к. спектроскопии и я.м.р. Примеры полученных спектров представлены на рис. 1. Для определения содержания изо- и синдиотактических триад использовали как я.м.р., так и и.-к. спектроскопию. Использование метода и.-к. спектроскопии для определения tacticности полимеров оправдывалось необходимостью работы с малыми количествами вещества. Предварительно было показано на различных образцах ПММА, в том числе полученных при в.д. + д.с., что данные и.-к. спектроскопии однозначно коррелируют с результатами, полученными из спектров я.м.р. ⁽¹⁰⁾.

На рис. 2 представлена зависимость $\lg k_i / k_c$ от давления. В дополнительных опытах исследовалась зависимость изотактичности ПММА от угла поворота наковален (при постоянном давлении) и было показано, что изо-

тактичность ПММА в пределах ошибок есть функция только давления (при постоянной температуре) и не зависит от угла поворота наковален (угол менялся от 270 до 630°).

Зависимость $\lg k_{\text{и}} / k_{\text{с}}$ от давления (рис. 2) свидетельствует о том, что с ростом давления в полимере увеличивается доля изотактических звеньев. Этот факт можно понять так же, как и в случае жидкофазной поли-

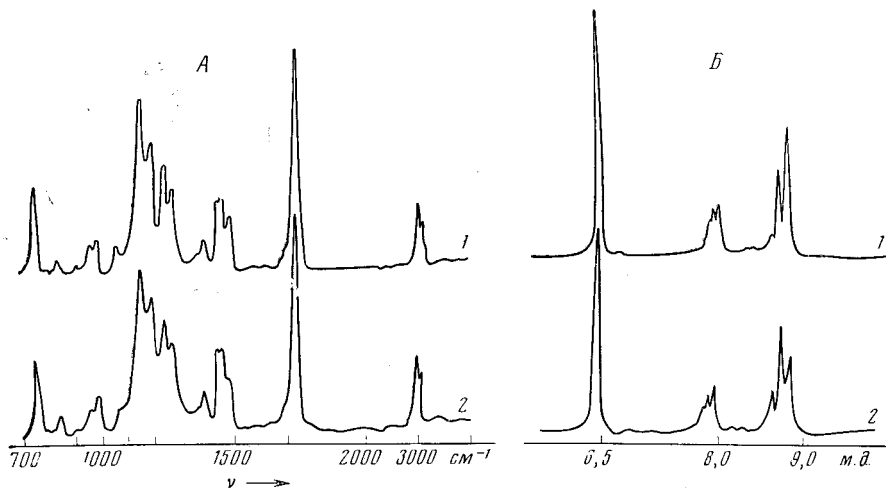


Рис. 1. И.-к. спектры (А) и спектры я.м.р. (Б) полиметилметакрилата, полученного в условиях в.д. + д.с. (1) и полученного радикальной полимеризацией при атмосферном давлении (2)

меризации: давление увеличивает константу изоприсоединения в большей степени, чем константу синдиоприсоединения. Однако обращает на себя внимание то, что величина изотактичности ПММА, полученного в условиях сдвига выше, чем для ПММА, полученного при тех же давлениях радикальной полимеризацией в жидкой фазе. Это явление можно было объяснить либо влиянием кристаллической структуры мономера, либо особенностями физического состояния вещества при деформации сдвига.

Для проверки этих предположений была проведена радиационная полимеризация ММА при $T = -78^\circ$ и мощности дозы 15 Мрад. Были сняты спектры и.-к. и я.м.р. полученного ПММА. Величина изотактичности радиационного ПММА практически

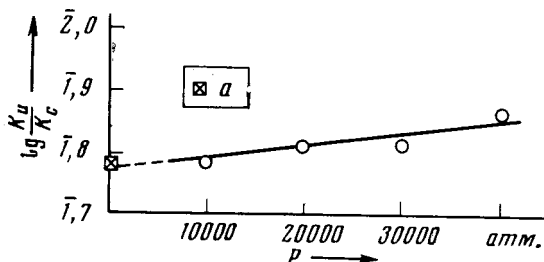


Рис. 2. Зависимость $\lg k_{\text{и}} / k_{\text{с}}$ от давления. а — величина $\lg k_{\text{и}} / k_{\text{с}}$ для полиметилметакрилата, полученного радиационной полимеризацией

совпадает с величиной, отсекаемой на оси ординат зависимостью $\lg k_{\text{и}} / k_{\text{с}}$ от давления при экстраполяции данных до величины $P = 0$ (рис. 2). И.-к. и спектры я.м.р. оказались идентичны спектрам ПММА, полученного в условиях в.д. + д.с. Обработка спектров я.м.р. показала, что в обоих случаях соотношение площадей сигналов α -метильных протонов подчиняется статистике Бернулли. Эти факты, а также малые величины молекулярных весов полимеров ($\sim 5 \cdot 10^3$), полученных при в.д. + д.с. и под действием проникающего излучения, свидетельствует о том, что существует причина, сближающая процессы радиационной полимеризации и полимеризации при

в.д.+ д.с. Такой причиной служит, и в этом можно почти не сомневаться, влияние твердой фазы.

Как уже говорилось ранее, подчинение распределения триад в полимере статистике Бернулли — серьезный аргумент в пользу радикального механизма полимеризации как при радиационной, так и при в.д.+ д.с. полимеризации ММА.

Вывод о радикальном механизме полимеризации ММА при в.д.+ д.с. не является неожиданностью, потому что сополимеризация ММА и стирола при в.д.+ д.с., как показано в работе ⁽⁹⁾ на основании зависимости состав исходной смеси — состав сополимера, протекает по радикальному механизму.

Из данных зависимости $\lg k_n / k_c$ от давления (рис. 2) для интервала 10 000 — 40 000 атм. может быть рассчитана величина $\delta\Delta V^\ddagger = \Delta V_{n^\ddagger} - \Delta V_{c^\ddagger} = 0,08 \pm 0,04 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Делая вывод, можно сказать, что полимеризация ММА при в.д.+ д.с. протекает по радикальному механизму, а формирование микроструктуры ПММА определяется главным образом условиями твердой фазы. Роль давления в этом случае менее значительна и проявляется в сравнительно слабой зависимости $\lg k_n / k_c$ от давления.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. А. Афанасьеву за помощь в работе при анализе структуры полимеров методом я.м.р.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Капустян, А. А. Жаров, Н. С. Ениколопан, ДАН, **179**, № 3, 627 (1968). ² А. Г. Казакевич, А. А. Жаров и др., ДАН, **186**, № 6, 1348 (1969). ³ В. Г. Дзамукашвили, А. А. Жаров и др., ДАН, **203**, № 3, 260 (1972). ⁴ И. Е. Пахомова, В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 857. ⁵ Н. П. Чистотина, А. А. Жаров и др., ДАН, **191**, № 3, 632 (1970). ⁶ Новое в методах исследования полимеров, М., 1968, стр. 286. ⁷ W. E. Goode, F. N. Owens et al., J. Polym. Sci., **46**, 317 (1960). ⁸ N. A. Willis et al., Polymer, **10**, № 9, 737 (1968). ⁹ А. Г. Казакевич, А. А. Жаров и др., XVII Конфер. по высокомолекулярным соединениям, М., янв.—февр., 1969. ¹⁰ Н. П. Чистотина, А. А. Жаров и др., ДАН, **209**, 2 (1973).