

Н. П. ЧИСТОТИНА, А. А. ЖАРОВ, И. С. МОРОЗОВА,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА ХАРАКТЕР СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ ПОЛИМЕРА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В настоящее время известен ряд работ, посвященных исследованию влияния давлений на процесс формирования микроструктуры цепи при полимеризации различных мономеров (1-5). В работе Гоффа и др. (1) была изучена радикальная полимеризация винилацетата под давлением и установлено, что доля присоединения мономерных звеньев по типу «голова к голове» возрастает с давлением. Влияние давления на структуру полиметилметакрилата (ПММА), полученного при радикальной полимеризации, изучалось в работах (3-5). В этих работах найдено, что азотактичность ПММА растет с давлением. Наиболее детальным из этих исследований является работа, выполненная Уоллингом и Таннером (5) (интервал давлений от 1 до 8000 атм. и $T = 51^\circ \text{C}$). Из результатов этой работы следует, что изотактичность ПММА, охарактеризованная величиной $\lg k_n/k_c$ (k_n и k_c — константы скорости реакций присоединения мономера к растущему радикалу в изо- и синдио-положения соответственно), в пределах ошибок практически не изменяется до давлений 4500 атм., а затем резко возрастает с дальнейшим ростом давления (рис. 1а).

Из теории переходного состояния следует, что

$$\frac{d \lg k_n/k_c}{dp} = - \frac{\Delta V_n^\ddagger - \Delta V_c^\ddagger}{RT},$$

где $\Delta V_n^\ddagger$ и $\Delta V_c^\ddagger$ — изменения объема при образовании 1 моля активированного комплекса при реакции мономера с полимерным радикалом в изо- и синдио-положения соответственно. Эти величины являются функциями давления и должны, по аналогии с известными экспериментальными данными, монотонно уменьшаться с давлением (6, 12, 13). Характер зависимости $\lg k_n/k_c$ от давления, приведенной на рис. 1, требовал своего объяснения.

Возможной причиной увеличения $(d \lg k_n/k_c)/dp$ при давлениях выше 4500—5000 атм. могло быть изменение механизма полимеризации.

Настоящее исследование посвящено выяснению причин необычного характера зависимости стереорегулярности ПММА от давления.

Полимеризация была проведена при давлениях от 1 до 10500 атм. в блоке и в растворе хлористого метилена при температурах 40 ± 2 и $145 \pm 2^\circ$, в качестве инициатора был использован динитрил азоизомасляной кислоты

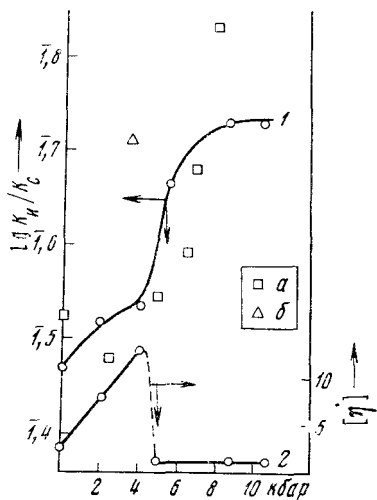


Рис. 1. Зависимость $\lg k_n/k_c$ от давления для блочной полимеризации: а — данные Уоллинга, б — ПММА, полученный при 145°C , 1 — ПММА, полученный при 40°C , 2 — зависимость $[\eta]$ от давления для ПММА, полученного при 40°C .

Возможной причиной увеличения $(d \lg k_n/k_c)/dp$ при давлениях выше 4500—5000 атм. могло быть изменение механизма полимеризации.

Настоящее исследование посвящено выяснению причин необычного характера зависимости стереорегулярности ПММА от давления.

Полимеризация была проведена при давлениях от 1 до 10500 атм. в блоке и в растворе хлористого метилена при температурах 40 ± 2 и $145 \pm 2^\circ$, в качестве инициатора был использован динитрил азоизомасляной кислоты

ты. Освобожденный от пингбатора ММА сушился над хлористым кальцием и затем дважды был перегнан под вакуумом. Опыты при давлениях до 6000 атм. были проведены на установке, описанной в работе (7), при давлениях выше 6000 атм. — на аппаратуре типа цилиндр — поршень. Для полимеризации до 6000 атм. использовали стеклянные ампулы с внутренним диаметром около 8 мм и высотой 100 мм, для полимеризации в аппаратуре типа цилиндр — поршень — стеклянные ампулы с внутренним диаметром 6 мм и высотой 10 мм. При проведении полимеризации в растворе хлористого метилена были использованы растворы с 50% концентрацией ММА.

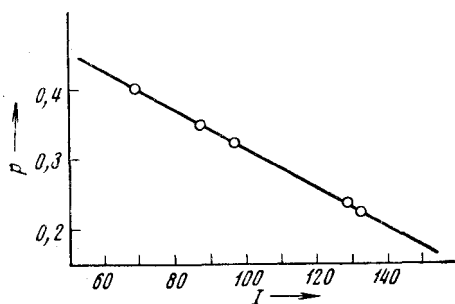


Рис. 2. Связь величины J , рассчитанной из данных и.к. спектроскопии с вероятностью изоприсоединения $-p$, рассчитанной из данных я.м.р.

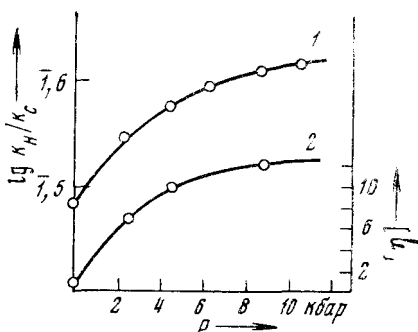


Рис. 3. Зависимость $\lg k_{\text{и}}/k_c$ (1) и $[\eta]$ (2) от давления для ПММА, полученного в растворе при 40°С

Полученные полимеры были растворены в хлороформе, высажены, многократно промыты метанолом и высушены до постоянного веса под вакуумом. Были определены характеристические вязкости образцов. Образцы анализировали методами и.к. спектроскопии и я.м.р. Из данных и.к. спектроскопии рассчитывали эмпирическую величину J , которая характеризует изотактичность исследуемого полимера (8). Образцы с более высокой долей изотактичности обладают меньшей величиной J . Для расчета использовали соотношения оптических плотностей полос 1060 (скелетные колебания), 990 (колебания ОСН₃-групп), 1390 (симметричные деформационные колебания α-СН₃-групп), 1482 см⁻¹ (деформационные колебания СН₂-групп) (9): $J_1 = 179 D_{1060} / D_{990} + 27$, $J_2 = 81,4 D_{1482} / D_{1390} - 43$. J_1 и J_2 близки по величине и J была рассчитана как среднее арифметическое J_1 и J_2 .

Из соотношения площадей сигналов я.м.р. α-метильных протонов было определено процентное содержание изо-, синдио- и гетеротактических триад в исследуемых полимерных образцах, а затем рассчитаны вероятности изоприсоединения p и соотношение констант изо- и синдиоприсоединения $k_{\text{и}}/k_c$ (10). Полученные данные позволили провести корреляцию между результатами методов и.к. спектроскопии и я.м.р. (рис. 2).

Зависимость величины $\lg k_{\text{и}}/k_c$ от давления для блочной полимеризации представлена на рис. 1 (кривая 1). Медленное увеличение доли изотактических звеньев в интервале от 1 до 4000 атм. сменяется резким увеличением в интервале 4000–7500 атм., при более высоких давлениях изотактичность не изменяется. Полученные нами данные качественно согласуются с результатами Уоллинга и Таннера (3) (рис. 1а).

Измерение характеристических вязкостей $[\eta]$ образцов этих полимеров показало, что величина $[\eta]$ также претерпевает изменение в той же области, что и величина $k_{\text{и}}/k_c$ (рис. 1, 3; кривые 2, 2). Такое изменение характеристических вязкостей служит указанием на проведение процесса в неизотермических условиях. В этом случае повышение температуры должно приводить к уменьшению характеристической вязкости полимера за счет сильного увеличения скорости иницирования ($w_{\text{ин}}$) и можно ожидать уве-

личения доли изотактичности, так как при обычных условиях повышение температуры увеличивает изотактичность полиметилметакрилата (¹¹).

Для проверки этих предположений были выполнены опыты в контролируемых изотермических условиях при 145° и давлении 3000 атм., кроме того, была проведена полимеризация ММА в растворе хлористого метилена при 40° и блочная полимеризация ММА в ампулах с введенной в середину ампулы термоларой при 51°.

Опыт с введенной в середину ампулы термоларой показал, что через несколько минут после достижения заданного давления температура внутри ампулы резко возросла до величины более 200°. Это указывает на то, что в работе (⁵), по всей вероятности, не выполнены изотермические условия проведения процесса. В опыте с контролируемым изотермическими условиями при 145° и давлении 3000 атм. образцы полимера обладали более высокой изотактичностью, чем образцы, полученные при том же самом давлении и температуре 40° (рис. 1б).

Влияние саморазогрева было исключено при проведении полимеризации метилметакрилата в растворе хлористого метилена (1:1) в тех же условиях. Зависимость величины $\lg k_n / k_c$ от давления для этих опытов представлена на рис. 3, 1. В этом случае изотактичность полимера возрастает плавно, резких изломов на кривой зависимости нет. Такая же картина наблюдается и в случае зависимости характеристической вязкости полиметилметакрилата от давления (рис. 3, 2). С увеличением давления характеристическая вязкость увеличивается плавно, как и следует ожидать, согласно обычным представлениям о влиянии давления на процесс полимеризации.

На основании кривой 1 на рис. 3 была рассчитана величина $\delta\Delta V^\ddagger = \Delta V_n^\ddagger - \Delta V_c^\ddagger$, при этом для интервала давлений от 1 до 2000 атм. $\delta\Delta V^\ddagger = 1,6 \pm 0,2$ см³/г-моль, а для интервала давлений от 8000 до 10500 атм. $\delta\Delta V^\ddagger = 0,3 \pm 0,1$ см³/г-моль.

Используя данные для 3500 атм., можно оценить величину $E_n - E_c \approx 1,1$ ккал/г-моль.

Таким образом, исходя из полученных нами данных, можно считать, что необычный характер зависимости изотактичности от давления при блочной полимеризации ММА объясняется влиянием саморазогрева смеси, начинающегося с давлений около 4000 атм. Опыты по исследованию влияния давления, проведенные в изотермических условиях, показали, что $\Delta V_n^\ddagger - \Delta V_c^\ddagger$ монотонно уменьшается с ростом давления, как и следовало ожидать, исходя из различных других данных по влиянию давления на реакции полимеризации, и позволили получить количественные данные о влиянии давления на соотношение констант k_n / k_c .

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
1 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Л. Гофф, В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, ДАН, 176, 1306 (1967).
² А. А. Жаров, Ю. В. Киссин и др., Высокомолек. соед., 6, 962 (1964). ³ Н. Asai, I. Imoto, J. Chem. Soc. Japan, 84, № 11 (1963). ⁴ В. П. Зубов, В. А. Кабанов и др., Высокомолек. соед., 2, 11, 1722 (1960). ⁵ C. Walling, D. Tanner, J. Polym. Sci. A, 1, № 7, 2271 (1963). ⁶ Е. В. Мелехина, Кандидатская диссертация, М., 1952. ⁷ А. А. Жаров, Кандидатская диссертация, М., 1967. ⁸ W. Goode, F. H. Owens et al., J. Polym. Sci., 46, 317 (1960). ⁹ N. A. Willis, M. R. S. V. G. G. Ziehu, P. G. Hendra, Polymer, 10, № 9, 737 (1969). ¹⁰ Новое в методах исследования полимеров, М., 1968, стр. 286. ¹¹ T. G. Fox, W. E. Goode et al., J. Polym. Sci., 31, 173 (1968). ¹² Е. В. Мелехина, Е. В. Кувшинский, ЖФХ, 32, 1016, (1958). ¹³ А. С. Семенова, Кандидатская диссертация, Л., 1955.