

57  
А-14

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИИ

---

З. А. АЗИМОВ

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ  
КИСЛОТЫ**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Ленинград  
1965

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

---

В.А.АЗИМОВ

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук.

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:  
член-корр.АН СССР А.А.КОРОТКОВ  
и кандидат химических наук, старший  
научный сотрудник С.П.МИЦЕНГЕНДЛЕР.

ЛЕНИНГРАД  
1965

54  
A14

Работа выполнена в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР.

СК

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР направляет Вам экземпляр автореферата диссертации АЗИМОВА З.А. и просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертаций, принять участие в заседании Ученого совета, или прислать свои отзывы в адрес Института. О дне и времени защиты будет опубликовано в газете "Вечерний Ленинград".

Предварительно защита назначена на июнь 1965 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института высокомолекулярных соединений АН СССР г. Ленинград.

Дата отправки реферата

" 8 " Мая 1965 г.

Ученый секретарь  
кандидат техн. наук

(П.А.Ельцова)

251975  
Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

## В в е д е н и е .

Настоящая работа является развитием исследований по кинетике и механизму полимеризации метилметакрилата (ММА) литий-органическими соединениями, проведенных в ИВС в лаборатории, руководимой А.А.Коротковым.

Представлялось необходимым выяснить насколько механизм, предложенный авторами для полимеризации ММА имеет общий характер для других эфиров этого ряда, каково влияние строения радикала сложноэфирной группы на структуру образующихся полимеров, а так же поведение этих мономеров при совместной полимеризации. Изучение этих вопросов на примере *n*-бутилметакрилата (*n*-БМА), трет.-бутилметакрилата (т-БМА) и фенилметакрилата (ФМА) составляет основное содержание диссертации.

В диссертации после краткого литературного обзора, посвященного механизму "анионной" полимеризации виниловых и диеновых соединений и более подробно эфиров метакриловой и акриловой кислот, а также свойствам полимеров последних, приводится описание методов приготовления исходных реагентов, техника эксперимента для изучения кинетики полимеризации и получения стереорегулярных полимеров и наконец, методов испытания полученных полимеров.

В отдельной главе приведены вывод кинетических уравнений для реакции каталитической полимеризации, вывод и анализ урав-

нений для каталитической сополимеризации.

В последней главе изложены результаты исследований и их обсуждение. Здесь же приводятся соображения о возможном механизме реакции полимеризации.

В заключении изложены основные выводы, вытекающие из диссертационной работы.

### Методика работы.

Исходные реагенты применяли чистыми и сухими. Растворители перед употреблением дополнительно высушивались бутыллитием, а мономеры - гидридом кальция. Рабочие приборы подвергали равномерному прогреванию под вакуумом при 200-250° в течение 1,5-2 часов. Такая "тренировка" позволяла достаточно полно удалить следы влаги и кислорода, адсорбированные на поверхности стекла.

Дополнительная очистка мономеров, растворителей и заполнение реакционных ампул выполнялись с помощью распределительной гребенки, соединенной с манометром, вакуумной и азотной линиями.

Для изучения кинетики полимеризации применяли ампульно-весовой метод, что давало возможность проследить изменение молекулярного веса в зависимости от глубины полимеризации. Полимеризация осуществлялась в двухкамерных ампулах. Криостатом служил сосуд Дьюара со смесью ацетона и твердой углекислоты. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 0,2^\circ$ . После заданной продолжительности опыта, ампулу быстро вскрывали и реакционную смесь выливали в сосуд с метанолом. Полимер промывали метанолом, пересаждали и сушили до постоянного веса.

Опыты по получению полимеров с целью изучения регулярности структуры проводили в колбе, снабженной мешалкой и соединенной с распределительной гребенкой.

Характеристическую вязкость полимеров определяли в бензоле (в случае полимеров ФМА в диоксане) при 20°. Для вычисления молекулярного веса полимеров н-БМА и т-БМА (П-н-БМА и П-т-БМА), использовали зависимость  $[\eta] = 1,16 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,84}$ , а в случае полимеров ФМА  $[\eta] = 1,48 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,78}$ .

Полученные образцы полимеров исследовались в физических лабораториях Института, руководимых проф. В.Н. Цветковым (оптическая анизотропия и фотоэластический коэффициент), Г.П. Михайловым (диэлектрические свойства), М.В. Волькенштейном (спектры ЯМР и ИК-спектры). ИК-спектры полимеров и сополимеров также исследовались в лаб. 25 под руководством Е.И. Покровского.

### Условия полимеризации и свойства полученных полимеров.

Полимеризация алкилметакрилатов при -50 - -70° протекает с большой скоростью с образованием полимеров регулярной структуры большого молекулярного веса.

Полимеризация проводилась в следующих условиях:

	начальная концентрация мономера (моль/л)	начальная концентрация катализатора (моль/л)	температура полимеризации, °C
н-БМА	0,2-1,0	0,0015-0,02	-50 ± 0
т-БМА	0,154-0,5	0,002-0,01	-70 ± -50
ФМА	0,5	0,01 и 0,05	-50 и 0

Свойства полученных полимеров показывают, что в углеводородных растворителях и диэтиловом эфире все исследованные мономеры, аналогично ММА, образуют полимеры изотактической структуры, а в сильно сольватирующих растворителях синдиотактической структуры, независимо от строения радикала сложноэфирной группы.

Изотактические полимеры отличаются от синдиотактических следующими показателями:

1. Более низкими значениями времени релаксации дипольно-эластических и дипольно-радикальных потерь и температуры стеклования;
2. Более высокими значениями величины оптической анизотропии, фотоэластического коэффициента в высокоэластическом состоянии и эффективного дипольного момента;
3. Различием полос поглощения в области частот 1600 - 700 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре.
4. Различием в спектре ЯМР высокого разрешения (для П-н-БМА).

Исследование кинетики и механизма полимеризации.

Скорость полимеризации н-БМА и т-БМА примерно пропорциональна начальной концентрации мономера в степени 1,5 и катализатора - 0,5. Молекулярные веса образующихся полимеров П-н-БМА и П-т-БМА возрастают с увеличением глубины полимеризации и концентрации мономера и уменьшаются с повышением концентрации катализатора и температуры реакции.

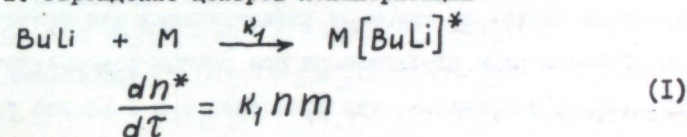
Во всех случаях молекулярные веса оказывались значительно выше, чем рассчитанные по формуле  $\bar{M} = M_0 \times m_0 / n_0$  ( $M_0$  - молекулярный вес мономера) исходя из предположения, что весь катализатор участвует в реакциях роста цепей. Например, при  $m_0 = 1$ ,  $n_0 = 0,005$  моль/л и  $\chi = 0,91$ , полученный П-н-БМА имел молеку-

лярный вес  $6 \cdot 10^6$ , вместо рассчитанной величины  $3 \cdot 10^4$ .

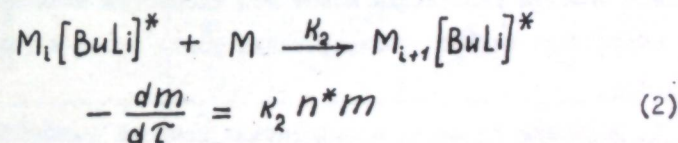
ФМА в толуоле не полимеризуется, если концентрация катализатора ниже 0,005 моль/л. Процесс характеризуется наличием предельной глубины превращения мономера, которая возрастает с повышением концентрации бутиллития. Полимеры ФМА обладают более низкими молекулярными весами (порядка  $10^4$ ). Молекулярный вес практически не зависит от глубины полимеризации, но возрастает при понижении концентрации катализатора.

На основании полученных экспериментальных данных было предположено, что полимеризации исследованных мономеров, как и ММА, описывается четырьмя элементарными реакциями:

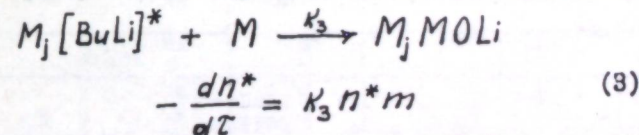
1. Зарождение центров полимеризации



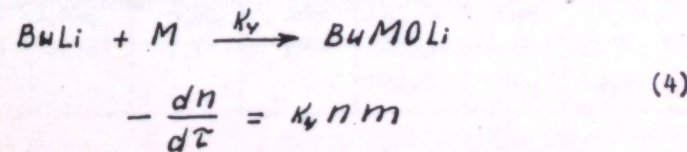
2. Рост полимерных цепей



3. Обрыв роста полимерных цепей по с=0 связи мономера:



4. Взаимодействие катализатора с мономером, приводящее к образованию неактивных молекул ("гибель" катализатора):



Для гомогенной каталитической полимеризации, в тех случаях когда реакция обрыва не имеет существенного значения до больших глубин превращения и соблюдении условия  $K_2 \gg K_1, K_3$  и  $K_4$ , решение систем дифференциальных уравнений I-4 имеет вид:

$$\tau = (K_1 K_2)^{-1/2} (2n_0 m_0)^{-1/2} \ln \frac{1+X^{1/2}}{1-X^{1/2}} \quad (5)$$

$$\frac{1}{P} = \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2} \left(\frac{2n_0}{X m_0}\right)^{1/2} - \frac{K_1 + K_4}{K_2} \quad (6)$$

где  $\tau$  - продолжительность реакции в минутах,  $K_1, K_2$  и  $K_4$  - кажущиеся константы элементарных реакций,  $m_0$  и  $n_0$  - начальные концентрации мономера и катализатора (моль/л),  $X$  - относительная глубина полимеризации,  $P$  - средняя степень полимеризации.

Результаты опытов по кинетике полимеризации для различных концентраций мономера и катализатора при разных температурах позволили сделать заключение, что уравнения 5 и 6 вполне удовлетворительно описывают процесс полимеризации. На основании полученных зависимостей рассчитаны константы скоростей элементарных реакций зарождения центров полимеризации роста цепей и гибели катализатора.

Таблица 1. Величины констант элементарных реакций полимеризации н-БМА и т-БМА для различных температур.

н-БМА				т-БМА			
температура, °C	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2$	$K_4$	температура, °C	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2$	$K_4$
0	14,8	2950	0,75	-50	76,8	1840	1
-20	3,75	2400	0,18	-60	13,8	704,2	0,18
-35	1,18	1900	0,108	-70	1,7	189,3	0,021
-50	0,4	1800	0,047				

Кинетические кривые, построенные по уравнениям 5 и 6 с использованием полученных констант скоростей элементарных реакций, как для н-БМА, так и т-БМА вполне удовлетворительно описывают кинетику полимеризации этих мономеров при различных значениях  $m_0, n_0$  и разных температурах, если глубина превращения не превышает 70-80%, а продолжительность опыта 20-25 мин.

Зная константы скоростей, не представляет труда вычислить энергии активации и предэкспоненты в уравнении Аррениуса для элементарных реакций (таблица 2).

Таблица 2.

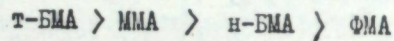
МОНОМЕР		т-БМА	н-БМА	ММА	ФМА
Зарождение центров полимеризации	$E_1$	16,9	9,2	5,5	-
	$A_1$	$2,6 \cdot 10^{15}$	$1,3 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^3$	-
	$K_1 \cdot 10^3$	7,1	1,3	5,7	1,0
Рост полимерных цепей	$E_2$	10,4	1,6	10,0	-
	$A_2$	$3,1 \cdot 10^{18}$	$0,56 \cdot 10^5$	$0,5 \cdot 10^{19}$	-
	$K_2$	1990	1510	740	12
"Гибель" катализатора	$E_4$	17,0	5,3	5,4	-
	$A_4$	$4,4 \cdot 10^{16}$	$0,15 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	-
	$K_4$	0,94	0,042	0,058	0,012
	$K_4/K_1$	13,0	31	10	12
	$K_2/K_1$	$2,8 \cdot 10^4$	$1,15 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$

Примечание: величины констант скоростей элементарных реакций при -50° рассчитаны, за исключением ФМА, на основании данных о соответствующих А и Е.

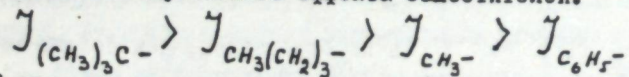
ФМА при каталитической полимеризации оказался значительно менее активным мономером, чем исследованные алкилметакрилаты. Кроме того для этого мономера реакции обрыва роста цепей и "гибели" катализатора играют столь существенную роль, что невозможен детальный кинетический анализ, как в случае алкилметакрилатов. Поэтому исследование ограничилось небольшим количеством опытов, что позволило лишь оценить величины констант элементарных реакций при  $-50^{\circ}$ .

Малая величина констант скорости реакции роста и относительно большая величина  $K_3$  для ФМА, главным образом, и обуславливает медленную скорость протекания реакции полимеризации в целом, наличие "предела" глубины полимеризации и отсутствие зависимости средней степени полимеризации от глубины превращения.

На основании найденных величин констант скоростей элементарных реакций установлен следующий ряд активности мономеров при раздельной полимеризации:



Ряд относительной активности мономеров не совпадает с рядом положительного индуктивного эффекта заместителей:



В ряду активностей мономеров ожидаемое место n-BMA должно находится между t-BMA и MMA, а не между MMA и FMA. Это смещение вызвано относительно низким значением величины константы скорости реакции зарождения центров полимеризации (см. табл. 2).

Реакция зарождения центров полимеризации для всех трех алкилметакрилатов и фенилметакрилата характеризуется очень малой скоростью. Величины констант этих реакций при  $-50^{\circ}$  лежат в пределах  $10^{-1,5} - 10^{-3,5}$  и существенно ниже констант роста цепей (табл. 2).

Существование неравенства



объясняет наблюдаемый длительный индукционный период для первых двух и отсутствие его, даже при малых концентрациях, у последнего мономера.

Малое значение  $K_I$  по сравнению с  $K_4$  (для n-BMA  $K_4/K_I = 117$ ) приводит к тому, что в полимеризации участвует малая доля катализатора и, следовательно, концентрация активных центров полимеризации крайне мала. Этим объясняется относительно большой молекулярный вес образующихся полимеров (при наличии, естественно, достаточно большой скорости реакции роста и отсутствия обрыва цепей), что, например, не соблюдается у ФМА.

Величина констант  $K_4$  влияет на молекулярный вес полимера в направлении обратном, чем  $K_I$ . Чем больше величина  $K_4$ , тем больше "гибнет" исходного катализатора, меньше образуется центров полимеризации и, как следствие, увеличивается молекулярный вес полимеров.

Величина молекулярного веса обуславливается не абсолютными значениями констант  $K_I$  и  $K_4$ , а их отношением; чем больше отношение  $K_4/K_I$ , тем больше при прочих равных условиях, и молекулярный вес полимера.

Абсолютные значения величин кажущихся констант скорости роста цепей ( $K_2$ ) оказались одного порядка для n-BMA и MMA. Поэтому наблюдаемые для этих мономеров различия в кинетике протекания полимеризации и в величинах молекулярных весов вызваны в основном различием констант  $K_I$  и  $K_4$ .

Наблюдаемое понижение молекулярных весов полимеров с повышением температуры, связано с уменьшением отношений  $K_2/K_I$  и  $K_4/K_I$ .

В случае т-БМА, когда отношение  $K_4/K_I$  практически не меняется с температурой (одинаковые энергии активации), снижение молекулярных весов обусловлено только уменьшением отношения  $K_2/K_I$ .

Отношение  $K_4/K_I$  позволяет оценить лишь удельный вес реакции зарождения центров полимеризации относительно реакции "гибели" катализатора в процессе полимеризации.

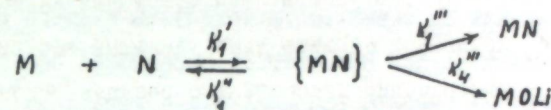
Произведенный приближенный расчет общего расхода бутиллития на реакцию образования активных центров ( $n^*/n_0$ ) и на образование алколюлятов ( $(n_0 - n - n^*)/n_0$ ) показал, что расход бутиллития на зарождение активных центров при  $-50^\circ$  наименьший, в случае полимеризации н-БМА (0,5%), средний у ММА (3,44%) и наиболее высокий у т-БМА (5,7%). Величины  $n^*/n_0$ , вычисленные из экспериментальных данных о среднем молекулярном весе образующихся полимеров по формуле  $n^*/n_0 = \chi m_0 / \bar{P} n_0$  практически совпадают с рассчитанными.

Концентрация активных центров возрастает с заметной скоростью в начальной стадии и остается затем постоянной до большой глубины превращения. Это объясняет узкое молекулярно-весовое распределение полученных полимеров (отношение средневесового молекулярного веса к среднечисленному  $M_w/M_n$  для П-н-БМА и П-т-БМА равны 1,021 и 1,0024, соответственно).

Наличие существенных различий между энергиями активации реакций зарождения активных центров и "гибели" катализатора для рассматриваемых однотипных мономеров подтверждает гипотезу предложенную А.А.Коротковым о сложном протекании этих элементарных реакций через равновесную стадию образования промежуточных достаточно устойчивых соединений.

Наличие симбатности изменения энергии активации, величины предэкспоненциальных множителей и констант двух рассматриваемых

элементарных реакций при переходе от т-БМА к ФМА делает весьма правдоподобным предположение о протекании этих реакций через общее промежуточное соединение.



Однако, нельзя согласиться с высказанными ранее представлениями о природе активного центра полимеризации как  $Ti$ -комплексного соединения, образованного исходным или растущим литийорганическим соединением и мономером по связи  $C=C$ .

Образование такого соединения не должно сопровождаться большим тепловым эффектом, поэтому энергии активации реакций зарождения активных центров для однотипных мономеров, когда второй из реагентов (бутиллитий) является общим, должны быть достаточно большими по величине и не сильно различаться между собой. Между тем, для трех мономеров энергия активации реакций зарождения цепей оказались равными 5,5; 9,2 и 16,9 ккал/моль (табл.2).

Существование различия на 4-6 порядков в константах скорости реакций зарождения активных центров и роста цепей служит непосредственным подтверждением представлений о том, что металлорганические соединения не являются активным центром, что последними могут быть только соединения более реакционноспособные в реакции полимеризации.

Аналогично эфиром, активные центры полимеризации обладают значительно большей активностью, чем исходный бутиллитий и также меняют направление реакции. Если бутиллитий взаимодействует с алкилметакрилатами преимущественно по  $C=O$  связи мономера, то взаимодействие активных центров по  $C=O$  связи мономера не играет существенной роли до большой глубины, т.е. до тех пор, пока в реакционной смеси еще имеется некоторое количество  $C=C$  связей.

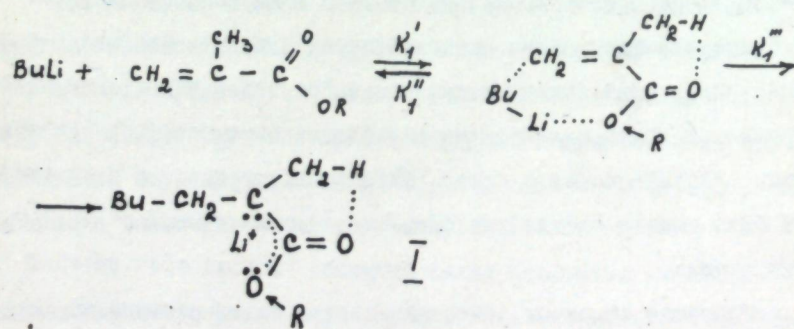


То, что активные центры, в отличие от бутиллития, проявляют стабильность в отношении C=O связи указывает на существование достаточно прочной координационной связи, благодаря чему центральный атом литий как бы экранирован молекулой лиганда от окружающих карбонильных групп. По-видимому, прочность координационной связи зависит от природы мономера аналогично тому, как прочность эфиров металлоорганических соединений зависит от природы эфира.

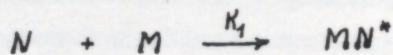
Вся совокупность полученных результатов позволяет предложить гипотезу о механизме реакции полимеризации эфиров метакриловой кислоты литийорганическими, или даже в более общем виде, щелочноорганическими соединениями, учитывая более ранние представления.

Согласно этой гипотезе протекание элементарных реакций можно изобразить следующей схемой:

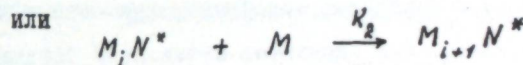
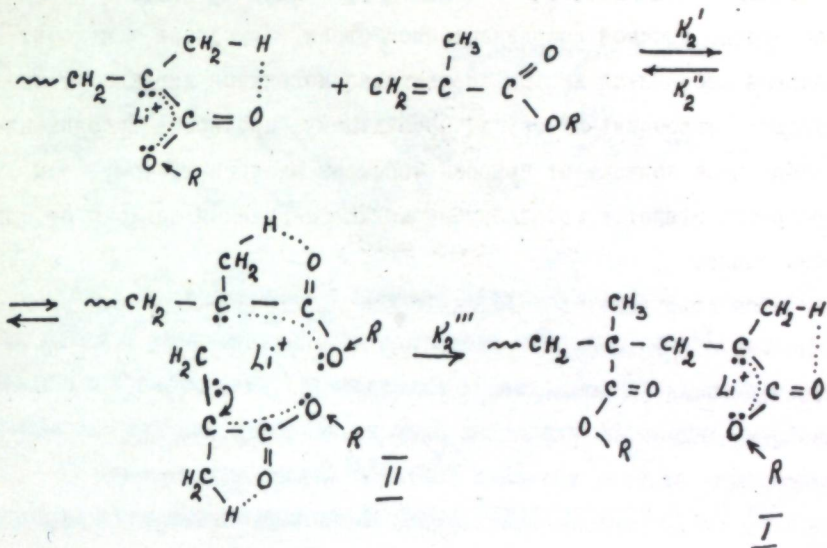
1. Зарождение активных центров:



Уравнение формальной кинетики

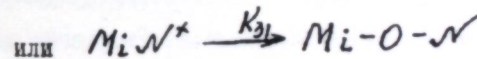
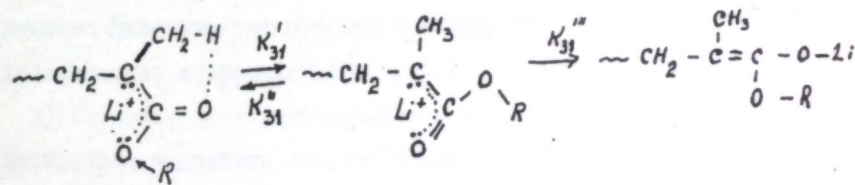


2. Рост полимерных цепей:

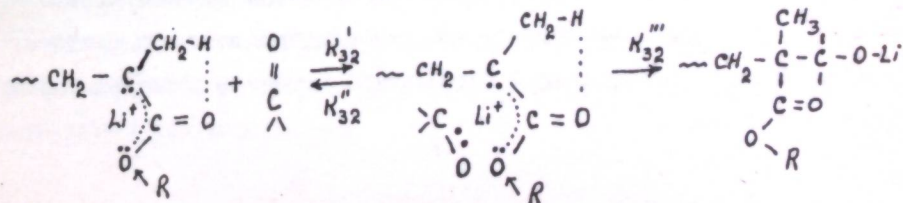


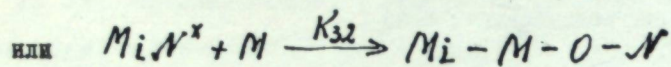
3. Обрыв роста цепей протекает следующим образом:

а) мономолекулярный обрыв:

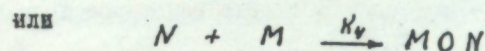
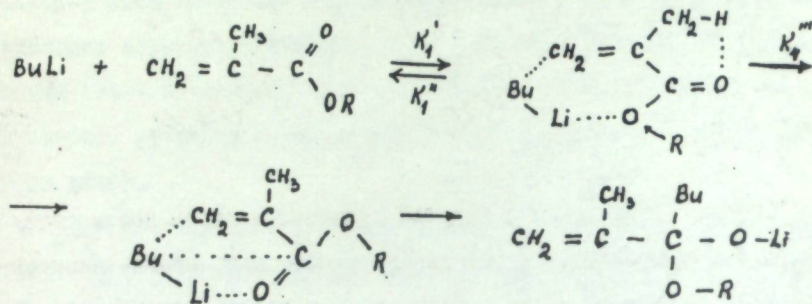


б) бимолекулярный обрыв:



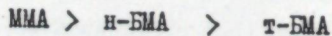


4. "Гибель" катализатора:

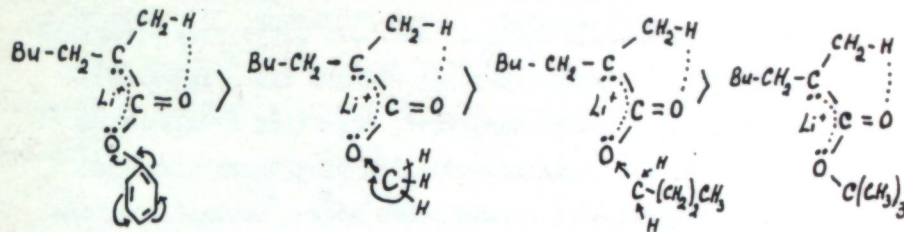


При таком представлении о механизме протекания реакций, в отличие от углеводородных виниловых мономеров, при полимеризации алкил- или арилметакрилатов или акрилатов бутиллитий образует промежуточное комплексное соединение с участием не только  $\pi$  электронов C=C связей, но с участием электронов атомов кислорода мономера (реакции 1 и 4). Такие комплексные соединения в результате изомеризации переходят или в активные центры полимеризации или алкооляты, неактивные в полимеризации.

Если судить по убыли величин энергий активаций реакций зарождения активных центров (таблица 2), то образование промежуточных соединений сопровождается тепловым эффектом возрастающим в ряду:



т.е. симбатно поляризуемости эфирных групп. Это обстоятельство позволяет сделать заключение, что стабильность активных центров возрастает в этом же ряду и обусловлена различием в поляризуемости эфирных групп:



Такое представление о природе активных центров полимеризации алкил и арилметакрилатов позволяет объяснить многие экспериментальные наблюдения, приведенные в настоящем исследовании и сделанные другими авторами, и даже высказать некоторые прогнозы:

а) Относительно малая величина констант реакций зарождения центров обусловлена медленным протеканием второй стадии реакции (изомеризации промежуточного соединения) при очень быстрой первой стадии;

б) Участие эфирного кислорода концевых групп полимерных молекул в построении активных центров с одной стороны увеличивает активность центров, как и эфиры при анионной полимеризации виниловых соединений, с другой - экранирует их в реакции по C=O группам.

в) Введение электронодонорных реагентов (эфиры, амины и т.д.) может, в зависимости от относительной основности добавок и концевых эфирных групп, привести к изменению характера реакции полимеризации, если при существенно большей основности добавок эфирные группы концевых групп практически нацело окажутся вытесненными. При малом различии или его отсутствии характер реакции может не измениться, как это наблюдали при полимеризации в среде диэтилового эфира, хотя создадутся благоприятные условия для синтеза блокаизо- и синдиополимеров.

г) Наличие метильной группы в эфирах метакрилатовой кислоты способствует стабилизации активных центров; отсутствие метильной группы, например, в эфирах акриловой кислоты или ослабление ее влияния, например, в фенилметакрилате, облегчает изомеризацию активных центров, тем самым способствует увеличению удельного значения мономолекулярного обрыва роста цепей, появлению неполноты полимеризации и образованию полимеров низкого молекулярного веса.

Комплексная природа активного центра предопределяет своеобразный механизм роста цепи. Поскольку у атома лития, центрального атома активного центра, - еще имеются свободные орбитали в валентной оболочке, то он способен присоединить молекулу мономера с образованием промежуточного комплексного соединения II.

Под влиянием направляющего действия атома лития и концевой группы лиганда, приближение второй молекулы мономера к активному центру всегда строго направленное, кроме того приближающаяся молекула займет положение по отношению к концевой группе такое, чтобы соседние атомы углерода имели противоположные заряды.

В таком плоскостном комплексном соединении, между остальными атомами или группами атомов неизбежно должны действовать силы электростатического притяжения. Например, отрицательные кислородосодержащие группы должны электростатически притягивать более положительные метильные группы. Этим объясняется факт образования в углеводородной среде полимеров строго регулярного строения.

Чередование зарядов у соседних атомов углерода внутри координационной сферы комплексного соединения - II обуславливает легкость перераспределения зарядов и, тем самым, большую скорость

реакции изомеризации ( $K_2'''$ ), с образованием вновь комплексного соединения - I - активного центра полимеризации.

Для реакций приведенных выше кажущаяся константа скорости суммарной реакции является сложной, например для реакции роста цепей:

$$K_2 = \frac{K_2' K_2'''}{K_2'' + K_2'''}$$

В трех предельных случаях она приобретает следующие значения:

а) при  $K_2'' \gg K_2'''$  ,  $K_2 = (K_2' / K_2'') K_2''' = K_2 K_2'''$

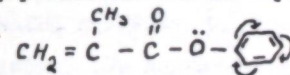
б) при  $K_2'' \ll K_2'''$   $K_2 = K_2'$

в) при  $K_2'' = K_2'''$   $K_2 = 0,5 K_2'$

В первом случае кажущаяся энергия активации суммарной реакции равна разности:  $E_2 = E_2''' - Q$ , а предэкспонент в уравнении Аррениуса, частному:  $A_2 = A_2' A_2''' / A_2''$ , где Q - теплота образования промежуточного соединения.

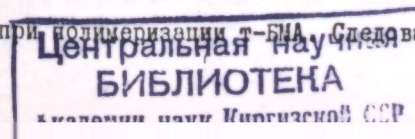
Величины кажущихся констант скорости реакции роста цепей при  $-50^\circ$  ( $K_2$ ) оказались одного порядка для алкилметакрилатов, а  $K_2$  ФМА на два порядка меньше (см. таблицу 2).

Низкое значение  $K_2$  ФМА обусловлено с одной стороны низкой величиной заряда на кислороде эфирной группы из-за эффекта  $\sigma - \pi$  сопряжения ("размазанности электрона")



с другой - высокой поляризуемостью молекулы под влиянием положительно заряженного атома лития в промежуточном соединении - II.

Более высокая поляризуемость метильной группы в ММА по сравнению с трет.-бутильной в т-БМА обуславливает более высокую устойчивость промежуточного соединения - II при полимеризации ММА, чем при полимеризации т-БМА. Следовательно, первая стадия реак-



251975

ции роста в случае ММА сопровождается большим тепловым эффектом, чем в случае т-БМА  $Q_{\text{ММА}} > Q_{\text{т-БМА}}$ : но с этим же обстоятельством связано различие в энергиях активации второй стадии реакции:

$E_{\text{ММА}}^{\text{II}} > E_{\text{т-БМА}}^{\text{II}}$ . Если при переходе от одного мономера к другому происходит примерно, пропорциональное увеличение  $Q$  и  $E^{\text{II}}$ , то величины кажущихся энергий активаций суммарных реакций роста цепей окажутся примерно равными.

Суммарная реакция роста цепей для случая н-БМА, характеризуется малой величиной кажущейся энергии активации: на 8 ккал/моль меньше, чем для т-БМА и ММА.

Если высказанный механизм сополимеризации справедлив, т.е. на кинетику процесса существенно влияет стабильность промежуточного комплексного соединения, то влияние этого фактора более резко скажется в процессе сополимеризации, когда конкурируют мономеры  $M_1$  и  $M_2$  с различными комплексообразующими свойствами.

Естественно, что состав начального сополимера будет определяться составом промежуточного комплексного соединения  $\{M_i N^x M_j\}$  или  $\{M_i N^x M_1\}$  т.е. первой стадией реакции роста цепей, а не второй - изомеризацией промежуточного комплексного соединения в активный центр. Исходя из этих соображений, следовало ожидать при совместной полимеризации указанных мономеров явления "обращения" активности. Более активный при раздельной полимеризации т-БМА становится менее активным при сополимеризации, чем н-БМА или ММА.

Проведенная нами попарная сополимеризация т-БМА, н-БМА и ММА полностью подтвердила высказанные выше предположения: т-БМА оказался крайне неактивным мономером при совместной полимеризации

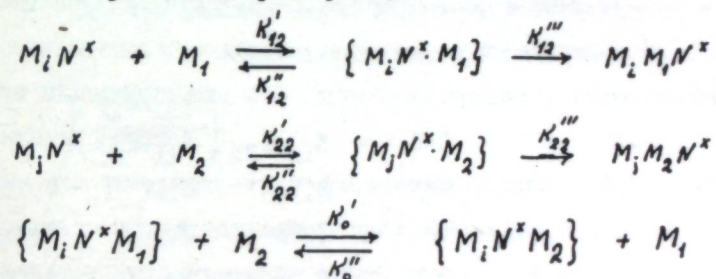
Относительная активность двух мономеров при раздельной их полимеризации /А/, выраженная через отношение скоростей реакции

при одинаковых начальных концентрациях н-Бутиллития и мономеров и при равных глубинах превращения определяется соотношением:

$$A = \frac{dm_1/d\tau}{dm_2/d\tau} = \left( \frac{K_{11} K_{12}}{K_{21} K_{22}} \right)^{1/2}$$

(первый индекс при К указывает на мономер мономера; за первый мономер принимаем более активный, т.е. всегда  $A \gg 1$ ).

При сополимеризации двух мономеров и условии, что активность центров полимеризации практически не зависит от того, какой мономер образует последнее звено растущей цепи, стадия роста полимера включает три элементарных реакции:



Исходя из этих элементарных реакций относительная активность мономеров при сополимеризации (В), выраженная также отношением скоростей полимеризации каждого мономера при равных концентрациях мономеров, численно равная дифференциальному составу образующегося сополимера, будет

$$B = \frac{dm_1}{dm_2} = \frac{K_{12}''}{K_{22}''} \cdot C$$

откуда

$$\frac{A}{B} = \left( \frac{K_{11} / K_{12}}{K_{21} / K_{22}} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{C}$$

где "С" - величина обусловленная отношением  $K_2''' / K_2''$  для каждого мономера, определяет относительную стабильность промежуточного комплексного соединения. Чем больше различие в прочности проме-

куточных соединений мономеров, тем меньше величина "С". Воспользовавшись найденными значениями коэффициентов "С" для трех мономерных пар (см. табл. 3) можно написать следующие неравенства.

$$\left( \frac{k_2''' / k_2''}{T-БМА} \right) < \left( \frac{k_2''' / k_2''}{н-БМА} \right) < \left( \frac{k_2''' / k_2''}{ММА} \right) < \left( \frac{k_2''' / k_2''}{ФМА} \right)$$

Наличие такого ряда обуславливает наибольшую активность ФМА и наименьшую т-БМА при попарной сополимеризации мономеров. "Обращение активности" мономеров возможно при условии  $A > 1$  и  $B < 1$ , следовательно  $A/B \gg 1$ .

Таблица 3. Относительные активности мономерных пар при раздельной и совместно полимеризации при  $-50^{\circ}$  (экспериментальные данные).

Мономер	Мономер	A	B	A/B	$k_{12}/k_{22}$	$\left( \frac{k_{11}/k_{12}}{k_{21}/k_{22}} \right)^{1/2}$	C
т-БМА	ММА	1,8	0,042	43	2,7	0,67	0,0156
т-БМА	н-БМА	2,8	0,087	32	1,32	2,1	0,066
ММА	н-БМА	1,5	3,0	0,5	0,49	3,0	6,18
т-БМА	ФМА	34,4	0,5	69	166	0,2	0,005
н-БМА	ФМА	12,8	0,1	128	126	0,1	0,00081

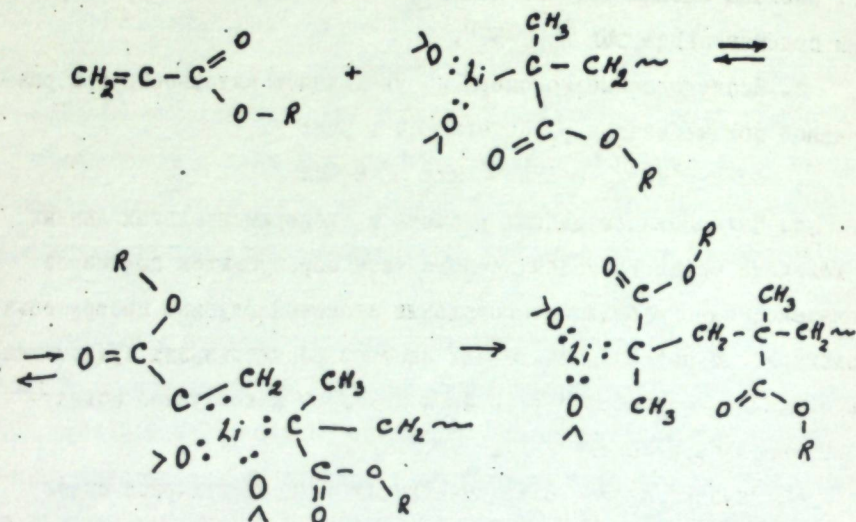
Для всех исследованных пар, кроме пары ММА - н-БМА, наблюдалось "обращение" активности мономеров при сополимеризации ( $A/B \gg 1$  и  $B < 1$ ) в результате различия в устойчивости промежуточных комплексных соединений в стадии роста цепей ( $C \ll 1$ ), так как  $\left[ \frac{k_{11}/k_{12}}{k_{21}/k_{22}} \right]^{1/2} < 1$  или мало отличался от единицы. Следовательно, явление "обращения" при сополимеризации обусловлено, главным образом, различием в отношении констант скоростей прямой в направлении реакции полимеризации и обратной реакции распада промежуточного комплексного соединения, в стадии роста полимера.

Таким образом, выводы, сделанные на основании экспериментальных данных по парной сополимеризации алкил- и фенилметакрилатов и анализа этих данных, исходя из представлений об образовании промежуточного комплексного соединения в реакции роста цепей, практически полностью совпадают с выводами, сделанными на основании анализа данных по кинетике раздельной полимеризации мономеров.

Полученные нами результаты позволяют сделать заключение, что во внутримолекулярном взаимодействии в промежуточных комплексных соединениях принимают участие не радикалы эфирной группы, поскольку их строение не оказывает влияние на направление реакции полимеризации, а  $\alpha$ -метильная группа и атомы кислорода карбонильной группы.

То обстоятельство, что в промежуточном соединении концевая группа растущей полимерной цепи и молекула присоединяющегося мономера координированы каждая двумя точками способствует их взаимной строго определенной ориентации, а взаимодействие групп, не участвующих в образовании координационных связей, в частности  $\alpha$ -метильной группы фиксирует эту ориентацию, приводящую, в конечном итоге, к синтезу полимерных цепей изотактического строения.

В свете изложенных представлений роль растворителей повышенной основности сводится к следующему: они вытесняют эфирные группы растущего конца полимерной молекулы и мономера и поэтому последние участвуют в образовании координационных связей только одной точкой: из-за отталкивания одноименно заряженных групп в переходном комплексном соединении или переходном состоянии. Они занимают наиболее отдаленное положение, приводящее к образованию полимерных молекул синдиотактического строения

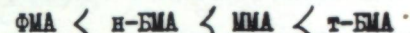


**В В О Д Ы:**

1. Исследована кинетика полимеризации н-бутилметакрилата (н-БМА), трет.-бутилметакрилата (т.-БМА) и фенилметакрилата (ФМА) бутиллитием в толуоле в интервале температур  $-70-0^\circ$ .
2. Выведены кинетические уравнения каталитической полимеризации, состоящей из четырех элементарных реакций с участием мономера:
  - 1) Зарождение центров полимеризации ( $K_1$ );
  - 2) Рост полимерных цепей ( $K_2$ );
  - 3) Обрыв роста полимерных цепей ( $K_3$ );
  - 4) Взаимодействие катализатора с мономером, приводящее к "гибели" катализатора.
3. Вычислены кажущиеся константы скоростей суммарных элементарных реакций полимеризации н-БМА и т-БМА энергии активации и величины предэкспонентов. Константы скорости реакции зарождения центров полимеризации меньше на несколько порядков констант реакций роста цепей и на один-два порядка "гибели" катализато-

ра. Сделана оценка величин констант скоростей элементарных реакций полимеризации ФМА при  $-50^\circ$ .

4. Исследованные мономеры по увеличению активности при раздельной полимеризации располагаются в ряд:



5. На основании данных расчета и экспериментальных данных о величине среднего молекулярного веса образующихся полимеров показано, что на большом протяжении значений глубины превращения мономера, концентрация активных центров полимеризации существенно не меняется, поэтому получающиеся полимеры имеют узкое молекулярно-весовое распределение.

6. Изучена парная сополимеризация эквимолекулярной смеси ММА, н-БМА, т-БМА и ФМА н-бутиллитием. Во всех случаях кроме пары ММА - н-БМА, наблюдалось "обращение" активности мономеров, т.е. более активный мономер при раздельной полимеризации становился менее активным при совместной полимеризации.

7. Сделан кинетический анализ причин наличия или отсутствия "обращения" активности мономеров, исходя из представлений образования промежуточных комплексных соединений в стадии роста.

8. На основании полученных экспериментальных результатов предложена гипотеза о механизме полимеризации, согласно которой все элементарные реакции протекают через стадии образования относительно стабильных промежуточных комплексных соединений. Эта стадия является обратной равновесной реакцией, протекающей с положительным, тепловым эффектом. Активными центрами полимеризации являются комплексные соединения, в которых центральный атом - литий связан с концевыми группами растущих полимеров сложной многоэлектронной связью.

9. н-БМА, т-БМА и ФМА, аналогично ММА, в углеводородных и малополярных растворителях образуют полимеры изотактической структуры, а в сильносольтватирующих растворителях - синдиотактической структуры. Высказана гипотеза о причинах образования из<sup>2</sup> и синдиотактических полимеров эфиров метакриловой кислоты.

Материалы диссертации опубликованы в следующих  
статьях:

1. З.А.Азимов, С.П.Миценгендлер, А.А.Коротков. Высокомолекулярные соединения, 4, 835, 1962 г.
2. З.А.Азимов, А.А.Коротков, С.П.Миценгендлер. Высокомолекулярные соединения, 5, 1144, 1963 г.
3. З.А.Азимов, А.А.Коротков и С.П.Миценгендлер. Известия АН СССР, серия химическая, 1964 г., № 1, стр.55.
4. А.А.Коротков, З.А.Азимов и С.П.Миценгендлер. Известия АН СССР, серия химическая (сдана в печать 1964 г.).
5. З.А.Азимов, С.П.Миценгендлер, А.А.Коротков. Высокомолекулярные соединения (сдана в печать 1964 г.).
6. А.А.Коротков, З.А.Азимов и С.П.Миценгендлер. Высокомолекулярные соединения (сдана в печать 1964 г.).

2к

Бесплатно