

**ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
ПУТЕМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАМОРОЖЕННОГО
МОНОМЕРА**

В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов

В работах [1, 2] было указано, что метилметакрилат (ММА), как и ряд других мономеров, способен полимеризоваться в твердом состоянии, будучи сконденсирован в вакууме совместно с парами магния на поверхность, охлаждаемую жидким азотом. Полимеризация в замороженной молекулярной смеси начинается при температуре порядка — 100—110°, т. е. значительно ниже температуры плавления MMA (−50°) и протекает с очень высокими скоростями (в случае плохого теплоотвода даже со скоростью взрыва).

Исследуя свойства образцов полиметилметакрилата (ПММА), полученного таким путем, мы нашли, что он представляет собой однородный полимер, не содержащий свободного магния. Количество связанного магния, вычисленное из определений зольности, во всех образцах не превышало 0,5 вес. %. Полимер образует прозрачные растворы в толуоле и дихлорэтане и после переосаждения также содержит связанный магний.

Часть полимера не переходит в раствор и остается в виде прозрачного геля. Характеристическая вязкость растворимой фракции в дихлорэтане равна 0,3.

На рис. 1 представлена термомеханическая кривая одного из образцов полученного полимера. Видно, что его температура размягчения приблизительно равна 50°. Плотность образца, определенная методом градиентных труб, d^{20} 1,223 g/cm^3 . (Температура размягчения ПММА, получаемого обычной радикальной полимеризацией, равна 90—105°, а плотность d^{20} 1,20 g/cm^3). После набухания в гептаноне-2 полученный полимер кристаллизуется. Рентгенограмма закристаллизованного образца ПММА представлена на рис. 2. Свойства исследуемого полимера практически совпадают со свойствами изотактического ПММА, синтезированного путем полимеризации MMA на алкилах лития в неполярных средах [3, 4]. Это позволяет считать, что полученный нами ПММА также имеет изотактическую микроструктуру молекулярных цепей (Свойства синдиотактического ПММА резко отличаются от свойств изотактического.



Рис. 1. Термомеханическая кривая образца ПММА.
Нагрузка 83 Г/мм²

Его температура размягчения равна 115—135°, а плотность 1,18—1,19 г/см³ [3, 4]¹.

В работе [2] нами было высказано предположение, что полимеризация в твердых молекулярных смесях, полученных совместной конденсацией паров мономера и Mg, инициируется радикалами типа Mg—CH₂—CH—R, которые образуются в газовой фазе при взаимодействии «горячих» атомов Mg с молекулами мономера. Радикальный характер процесса был подтвержден при изучении полимеризации в аналогичной системе акрилонитрил—Mg методом электронного парамагнитного резонанса [2]. Вместе с тем Фокс и др. [3, 5] показали, что при низкотемпературной гомогенной радикальной полимеризации MMA в незамороженном состоянии

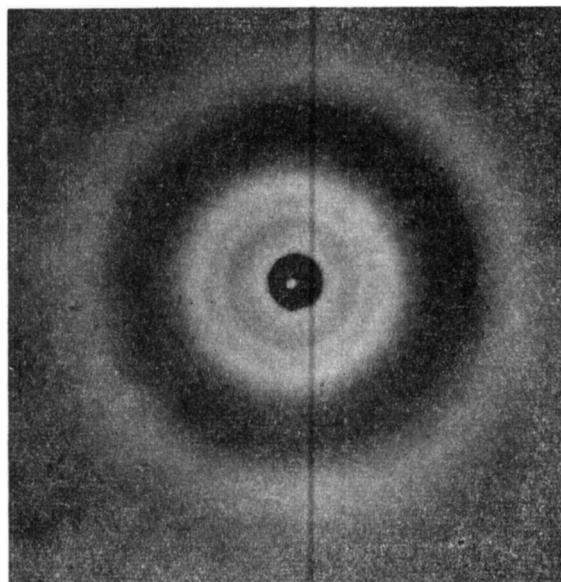


Рис. 2. Рентгенограмма закристаллизованного образца ПММА

может быть получен только синдиотактический полимер. Это обусловлено тем, что в таких условиях свободная энергия активации присоединения очередной мономерной молекулы в синдио-положение меньше, чем в изо-положение. Поэтому при достаточно низких температурах происходит строгий отбор энергетически более выгодных синдиотактических конфигураций.

По-видимому, при низкотемпературной полимеризации замороженного MMA в системе, полученной методом молекулярных пучков, предварительная упорядоченность, существующая в твердой фазе мономера, оказывает существенное влияние на термодинамические параметры реакции роста цепи. Иными словами, характер упаковки молекул мономера в твердой фазе способствует образованию изотактической микроструктуры полимерных цепей.

Выводы

В настоящей работе установлено, что при полимеризации метилметакрилата в замороженной системе, полученной путем совместной конденсации его паров с парами металлического магния, образуется изотактический полиметилметакрилат.

¹ Как уже указывалось Коротковым с сотр. [4], в работе Фокса и др. [3] синдиотактическому ПММА ошибочно приписана изотактическая структура.

Тем самым показано влияние предварительной упорядоченности молекул мономера в твердой фазе на формирование микроструктуры полимерной цепи.

Московский государственный университет
Химический факультет

Поступила в редакцию
2 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, В. А. К абанов, В. П. З убов, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959.
2. В. А. К абанов, Г. Б. С ергеев, В. П. З убов, В. А. К аргин, Высокомолек. соед. 1, 1859, 1959.
3. T. G. F o x, B. S. G a rrett, W. E. G o o d e, S. G r a t c h, J. F. K i n c a i d, A. S p e l l, J. S t r o u p e, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1768, 1958.
4. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
5. T. G. F o x, W. E. G o o d e, S. G r a t c h, C. M. H u g g e t t, J. F. K i n c a i d, A. S p e l l, J. D. S t r o u p e, J. Polymer. Sci., № 122, 173, 1958.

SYNTHESIS OF ISOTACTIC POLYMETHYLMETHACRYLATE BY POLYMERIZATION OF THE FROZEN MONOMER

V. A. Kargin, V. A. Kabanov, V. P. Zubov

S u m m a r y

Polymerization of methylmethacrylate in a frozen system obtained on the joint condensation of methylmethacrylate vapors and the vapors of metallic magnesium has been found to lead to the isotactic polymer. It has been suggested that the polymerization takes place by a radical mechanism. The formation of the isotactic polymer under such conditions bears witness to the effect of preliminary ordering of the monomer molecules in the solid phase on the formation of the microstructure of the polymer chain, inasmuch as in the low temperature radical polymerization of methylmethacrylate in liquid media syndiotactic chains are formed.