

**ОБРАЗОВАНИЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
ПРИ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ:
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — ХЛОРИСТЫЙ ЦИНК**

B. A. Каргин, B. A. Кабанов, B. P. Зубов

В опубликованной недавно работе Фокса и др. [1] было показано, что при низкотемпературной гомогенной радикальной полимеризации некоторых эфиров акриловой и метакриловой кислот могут быть получены стереорегулярные полимеры. Эта возможность обусловлена различиями в свободных энергиях активации, которыми характеризуются реакции присоединения очередной мономерной молекулы к растущему полимерному радикалу с образованием *d*, *d* — (*l*, *l*) или *d*, *l*-последовательностей асимметрических атомов углерода. Указанные различия в свободных энергиях приводят к тому, что при достаточно низких температурах в процессе роста полимерной цепи происходит весьма строгий отбор наиболее энергетически выгодной последовательности конфигураций асимметрических атомов. К аналогичным выводам пришли Фордхэм, Мак-Кейн и Александр [2, 3], изучавшие радикальную полимеризацию ряда галоидзамещенных виниловых эфиров. В работе [4] мы показали, что при полимеризации метилметакрилата, находящегося в твердом состоянии, также может быть получен стереорегулярный полимер. При этом оказалось, что, в то время как при низкотемпературной полимеризации метилметакрилата в жидкой фазе образуются синдиотактические цепи (*d*, *l*-последовательность асимметрических атомов углерода), в твердом состоянии более выгодным становится образование изотактических цепей (*d d*- или *l*, *l*-последовательность асимметрических атомов углерода). Для объяснения полученных данных было высказано предположение о влиянии предварительной упорядоченности молекул в твердом мономере на термодинамические параметры реакции роста цепи, определяющие отношение вероятностей *d*, *d* — (*l*, *l*) и *d*, *l*-присоединений.

В развитие указанных работ представляло интерес выяснить, какое влияние на формирование микроструктуры полимерной цепи оказывает присутствие в среде мономера растворенных неорганических солей, способных изменять и фиксировать ближний порядок в полимеризующейся системе. С этой целью мы осуществили фотополимеризацию метилметакрилата, предварительно насыщенного хлористым цинком.

Опыты проводили следующим образом. В ампулу 1 (рис. 1) помещали тщательно очищенный и высушенный метилметакрилат и стружку металлического кальция (осушитель) в ампулу 2 — безводный $ZnCl_2$, а в кварцевый сосуд 3 — навеску фотосенсибилизатора — перекиси бензоила (0,3 % от веса мономера). Затем прибор при закрытом кране 4 откачивали до высокого вакуума и, осторожно нагревая ампулу 2 до 200°, полностью обезвоживали $ZnCl_2$. Далее путем многократного вымораживания в вакууме из метилметакрилата удаляли растворенные газы, после чего мономер из ампулы 1 конденсировали в ампулу 2, содержащую безводный хлористый цинк. Затем по месту перетяжки 5 прибор, находящийся под ваку-

умом, отпавали от вакуумной установки. Для получения насыщенного раствора содержимое ампулы 2 в течение 1 часа встряхивали при температуре 20°. После отстаивания прозрачный раствор хлористого цинка в мономере переливали в кварцевый сосуд 3 (избыток соли при этом оставался в ампуле 2) и растворяли в нем перекись бензоила. Наконец, сосуд 3, содержащий готовую реакционную смесь, отпавали по месту перетяжки 6.

Фотополимеризацию осуществляли под действием ультрафиолетового излучения ртутной лампы ПРК-2 при 20° в кварцевом термостате, наполненном водой. В процессе полимеризации, образующийся полимер выде-

лялся в виде очень сильно набухшего прозрачного геля. Полному растворению полимера в избытке мономера, по всей вероятности, препятствовало образование комплексов боковых эфирных групп с молекулами хлористого цинка, приводящее к увеличению жесткости макромолекул. Степень конверсии в различных опытах обычно доводили до 20—30%. Образовавшийся полимер растворяли в ацетоне и затем для полного удаления хлористого цинка многократно переосаждали метанолом из ацетона.

В том случае, если фотополимеризацию осуществляли в присутствии избытка хлористого цинка, находящегося в донной фазе, характер процесса существенно не менялся.

Однако образование прозрачного полимерного геля при этом начиналось непосредственно на границе между раствором и донной фазой, где скорость полимеризации оказывалась максимальной. При увеличении глубины превращения полимеризация в основном происходила внутри уже образовавшегося прозрачного полимерного слоя, толщина которого продолжала возрастать вплоть до исчерпания запаса мономера.

Введение в реакционную смесь небольших количеств гидрохинона ингибирует полимеризацию, увеличивая индукционный период. Это доказывает, что, полимеризация происходит по радикальному механизму.

Исследование свойств полиметилметакрилата, полученного фотополимеризацией мономера, насыщенного хлористым цинком, показало, что его макромолекулы в основном характеризуются изотактической микроструктурой. Так, плотность полимера, определенная методом градиентных труб, оказалась равной 1,22 г/см³. Температура стеклования, измеренная на динамометрических весах, равна ~65°. Соответствующие свойства синдиотактического полиметилметакрилата резко отличаются (плотность 1,18—1,19 г/см³, температура стеклования 115—135° [5, 6]). После переосаждения *n*-гептаном из толуольного раствора и набухания в гептане-2 полученный нами полимер кристаллизуется. Рентгенограмма закристаллизованного образца совпадает с представленной в работе [4].

Таким образом при радикальной полимеризации метилметакрилата, насыщенного хлористым цинком, при комнатных температурах обеспечивается достаточно строгое стереорегулирование, приводящее к образованию кристаллизующегося изотактического полимера.

Для объяснения полученных результатов рассмотрим механизм отбора пространственных конфигураций асимметрических атомов, реализующийся в каждом элементарном акте реакции роста цепи при полимеризации несимметрических мономеров винилового ряда. Известно, что последнее реакционноспособное звено полимерного радикала имеет либо плоскую форму, либо форму сильно сплюснутой пирамиды, в вершине которой (рис. 2) расположен атом углерода C₁ [7]. В процессе тепловых колебаний атом C₁ проходит сквозь плоскость основания пирамиды, оказываясь то

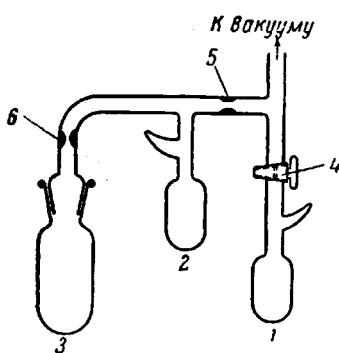


Рис. 1. Прибор для проведения полимеризации

над, то под этой плоскостью. Конфигурации у предпоследнего асимметрического атома C_2 и всех предыдущих уже зафиксированы: каждый из них находится в центре соответствующего тетраэдра. Фиксация конфигурации атома C_1 происходит в момент присоединения очередного мономерного звена к полимерному радикалу, причем вероятность d,l - или d,d -фиксации, благодаря невалентным взаимодействиям заместителей X и Y у атомов C_1 и C_2 , может зависеть от уже закрепленной конфигурации асимметрического атома C_2 . Если, например, заместитель X представляет собой громоздкую или сильно полярную группу, то взаимное отталкивание этих групп приведет к тому, что в процессе присоединения очередного мономерного звена они будут стремиться расположиться возможно дальше друг от друга. Тогда в результате осуществления элементарного акта роста цепи должна зафиксироваться та последовательность конфигураций асимметрических атомов C_1 и C_2 , которая при данной конформации переходного комплекса соответствует максимальному расстоянию между заместителями X . При гомогенной низкотемпературной полимеризации образуются синдиотактические цепи [3]. Это означает, что при свободном росте полимерного радикала условию максимального удаления одинаковых отталкивающих заместителей соответствует d,l -последовательность.

Вместе с тем из приведенного рассмотрения однозначно следует, что изменение конформации переходного комплекса, образованного концом полимерного радикала и очередной молекулой мономера, в принципе способно приводить к изменению вероятности d,l - или d,d -(l,l) фиксации. Сказанное можно пояснить схемой (рис. 3), где изображены модели двух различных конформаций конца полимерного радикала. Цепи углеродных атомов лежат в плоскости рисунка. Толстыми линиями обозначены связи, направленные вверх от плоскости рисунка, а тонкими — вниз. Пунктиром показаны связи, образующиеся в момент присоединения очередного мономерного звена, которое на рисунке опущено. На рис. 3, *a* цепь изображена

в виде вытянутого плоского зигзага. Предположим, что сильно взаимодействуют и отталкиваются группы X . Тогда в случае конформации, представленной на рис. 3, *a*, максимальному расстоянию между заместителями X будет соответствовать такая структура, при которой одна группа X находится над плоскостью рисунка, а другая под этой плоскостью. При присоединении очередного мономерного звена фиксация конфигурации атома C_1 должна произойти так, чтобы реализовалось максимальное расстояние между заместителями X . Очевидно, что в ситуации, изображенной на рис. 3, *a* асимметричес-

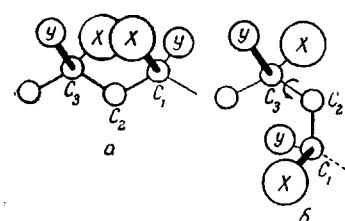


Рис. 3. Условное изображение двух различных конформаций концевых групп полимерного радикала. (Атомы водорода на рисунке не показаны)

кий атом C_1 зафиксируется в конфигурации, противоположной конфигурации атома C_2 , т. е. произойдет d,l -присоединение. Предположим теперь, что в переходном состоянии конец полимерного радикала имеет конформацию, изображенную на рис. 3, *b*, которая получается из конформации *a* при повороте группы C_2C_1XY на 180° вокруг связи $C_3—C_2$. И в этом случае максимальное расстояние между заместителями X будет реализовано, если один из них окажется над, а другой под плоскостью рисунка (как это и изображено на рисунке). Однако теперь уже соответствующая фиксация конфигурации асимметрического атома C_1 приведет к тому, что у атома C_1 будет та же пространственная конфигурация, что и у атома C_3 , т. е. произойдет d,d -(l,l) присоединение. В самом деле,

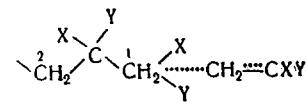


Рис. 2. Схема присоединения очередной молекулы мономера к полимерному радикалу

мысленно повернув группу C_1C_2XY относительно связи C_3-C_2 на 180° и приведя конформацию b к вытянутому плоскому зигзагу, можно убедиться, что заместители X у атомов C_3 и C_1 окажутся расположенными по одну и ту же сторону плоскости главной цепи.

Это значит, что все факторы, влияющие на конформацию переходного комплекса, могут оказывать влияние и на микроструктуру образующихся полимерных цепей. Одним из таких факторов является действие кристаллического поля при низкотемпературной полимеризации твердого мономера [4].

Стереорегулирование при полимеризации метилметакрилата в присутствии хлористого цинка, описанное в настоящей работе, также, по всей вероятности, связано с изменением и фиксацией конформации переходного комплекса в результате комплексообразования между молекулами хлористого цинка и боковыми эфирными группами радикала и мономера, т. е. с

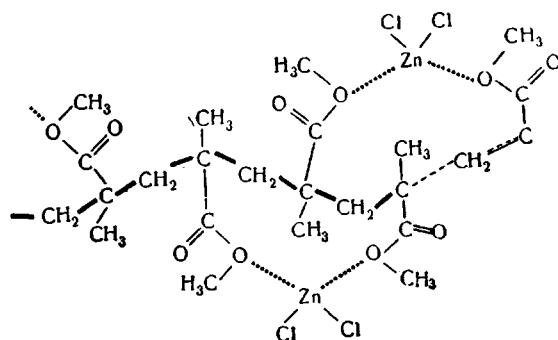


Рис. 4. Схема включения молекулы хлористого цинка в переходной комплекс при спиральном росте полимерной цепи

изменением и фиксацией ближнего порядка вокруг активного центра. Следует указать, что из чисто геометрических соображений для метилметакрилата совершенно невозможно представить изотактическое присоединение с образованием вытянутого плоского зигзага углеродных атомов в главной цепи, так как громоздкие боковые эфирные группы не могут разместиться по одну сторону плоского зигзага. Изотактическое присоединение может происходить только в том случае, если каждая очередная молекула мономера входит в состав цепи так, что после присоединения COOCCH_3 -группы оказываются развернуты на определенный угол. Это соответствует росту цепи в виде некоторой спирали. Вероятно, что при полимеризации в присутствии хлористого цинка необходимая спиральная конформация стабилизуется молекулами ZnCl_2 , каждая из которых образует координационные связи с двумя боковыми эфирными группами цепи. (Комплексы координационно ненасыщенных галогенидов металлов с эфирными группами полиметилметакрилата описаны в литературе [8]). При этом в момент присоединения очередной молекулы мономера в переходном состоянии, благодаря комплексообразованию, фиксируется определенная ориентация этой молекулы относительно полимерного радикала. Схема, изложенная на рис. 4, соответствует спиральному росту макромолекулы полиметилметакрилата. Молекула хлористого цинка принимает участие в образовании переходного комплекса.

Если рассматривать реакцию полимеризации в термодинамическом аспекте, то очевидно, что комплексообразование, приводящее к фиксированию конформации переходного комплекса, соответствующей изотактическому присоединению, должно значительно изменить разность свободных энергий активации для изо- и синдио-присоединений, вероятно, главным образом за счет изменения энтропий активации. Это позволяет осущест-

вить стереорегулирование в условиях радикальной полимеризации даже без использования низких температур.

Выводы

1. Показано, что при радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии растворенного в нем хлористого цинка при комнатной температуре образуется изотактический полимер.

2. Рассмотрено влияние конформаций реагирующих молекул в переходном состоянии на формирование микроструктуры полимерных цепей.

3. Предложен механизм стереорегулирования в изученной системе, основанный на образовании комплексов между молекулами хлористого цинка и эфирными группами полимерных радикалов и молекул мономера.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. T. G. Fox, W. E. Good, S. Gratch, C. M. Huggett, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe, *J. Polymer Sci.*, **31**, 173, 1958.
2. J. W. L. Fordham, *J. Polymer Sci.*, **39**, 321, 1959.
3. J. W. L. Fordham, G. H. McCain, L. E. Alexander, *J. Polymer Sci.*, **39**, 335, 1959.
4. В. А. Каargin, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., **2**, 303, 1960.
5. T. D. Fox, B. S. Garrett, W. E. Good, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, J. D. Stroupe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1768, 1958.
6. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., **1**, 1319, 1959.
7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
8. А. И. Шатенштейн, Н. А. Правикова, Высокомолек. соед., **1**, 215, 1959.

THE FORMATION OF ISOTACTIC POLYMETHYLMETHACRYLATE DURING PHOTOPOLYMERIZATION IN THE SYSTEM: METHYL METHACRYLATE — ZINC CHLORIDE

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

Summary

Isotactic crystallizing polymethylmethacrylate has been shown to form during the radical induced polymerization of methylmethacrylate at room temperature in the presence of zinc chloride dissolved in the monomer. The effect of the conformation of the reactants in the transition state on the microstructure formation of the polymer chains has been examined. A mechanism for stereoregulation in the system has been proposed, based on the formation of coordination complexes between the zinc chloride molecules and the ester groups of the polymer radicals and monomer molecules. The complexes stabilize the helical conformation of the polymer radicals and facilitate the helical growth of isotactic macromolecules.