

УДК 66.095.26

**РОЛЬ ПРИРОДЫ АКТИВНОГО ЦЕНТРА В ПРОЦЕССЕ  
ФОРМИРОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

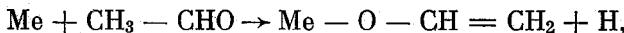
***И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин***

До недавнего времени не удалось осуществить стереоспецифическую полимеризацию кристаллических мономеров.

Ранее была изучена полимеризация кристаллического ацетальдегида [1], а позднее — пропиональдегида, инициированная металлическим натрием или магнием в системах, полученных одновременным замораживанием паров мономера и возбудителя.

Термографическим и гравиметрическим методами показано, что скорость полимеризации в слоях кристаллических ацетальдегида и пропиональдегида растет с повышением температуры и с возрастанием размеров кристаллов. При  $-196^{\circ}$  скорость реакции практически равна нулю. Эти данные согласуются с данными других исследователей о влиянии температуры и размеров кристаллов на скорость твердофазной полимеризации ацетальдегида [2]. Оказалось, что в интервале от  $-150^{\circ}$  до температур на несколько градусов ниже плавления ацетальдегида и пропиональдегида (для ацетальдегида  $T_{\text{пл}} = 123,5^{\circ}$ , для пропиональдегида  $T_{\text{пл}} = 103,5^{\circ}$ ) в замороженных слоях этих мономеров, содержащих натрий или магний, происходит реакция, приводящая к образованию кристаллизующихся полимеров. Рентгенограммы кристаллических образцов полиацетальдегида и полипропиональдегида приведены на рис. 1, *a* и *в*. На рис. 1, *б* для сравнения приведена рентгенограмма изотактического полиацетальдегида, приготовленного по методике, описанной в работе [3]. Тождественность рентгенограмм рис. 1, *а* и *б* не вызывает сомнений и свидетельствует об изотактической конфигурации цепей полиацетальдегида, получающегося в наших опытах.

ИК-спектроскопическое изучение замороженных слоев смесей ацетальдегида с натрием и магнием и масс-спектрометрическое исследование газообразных продуктов реакции показало, что в замороженных слоях присутствуют соединения типа  $\text{Me}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , образующиеся во время конденсации паров компонентов на охлажденную стенку по реакции



и вызывающие, по-видимому, полимеризацию кристаллических альдегидов по анионному механизму [4].

При полимеризации в слоях ацетальдегида, содержащих натрий, на несколько градусов выше температуры плавления, образуется низкомолекулярный поливиниловый спирт [1]. Известно, что радиационная полимеризация ацетальдегида и пропиональдегида в кристаллическом состоянии под лучом излучения и пост-полимеризация приводят к образованию аморфных, нестереорегулярных полимеров [2, 5]. Полимеризация кристаллического ацетальдегида в присутствии возбудителей катионного типа,

таких как надуксусная кислота [6, 7], также дает аморфный полимер. Аналогичный результат был получен нами при полимеризации в замороженных слоях этих мономеров, содержащих катионные возбудители ( $ZnCl_2$  и  $TiCl_4$ ).

Таким образом, полимеризация кристаллических ацетальдегида и пропиональдегида в зависимости от выбранного инициатора может приводить к образованию как стереорегулярных, так и атактических полиальдегидов.

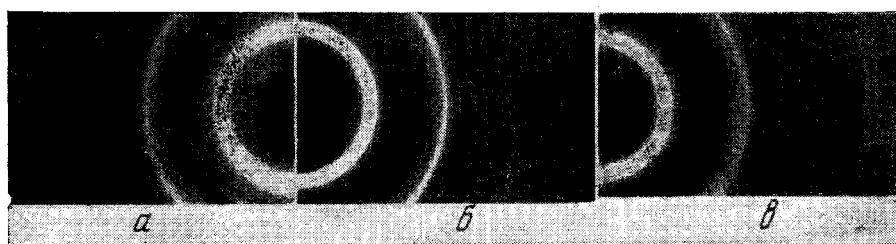


Рис. 1. Рентгенограммы:

а — кристаллического полиацетальдегида, полученного при твердофазной полимеризации ацетальдегида в присутствии  $Mg$ ; б — изотактического полиацетальдегида, полученного по методике, описанной в работе [3]; в — кристаллического полипропиональдегида, полученного при твердофазной полимеризации в присутствии  $Na$

Причина влияния природы активного центра на строение макромолекул, образующихся при полимеризации кристаллических ацетальдегида и пропиональдегида, когда расположение молекул мономера строго упорядочено, заключается, на наш взгляд, в следующем.

При катионном механизме конфигурация у углеродного атома в активном центре не фиксирована; фиксация одной из возможных конфигураций

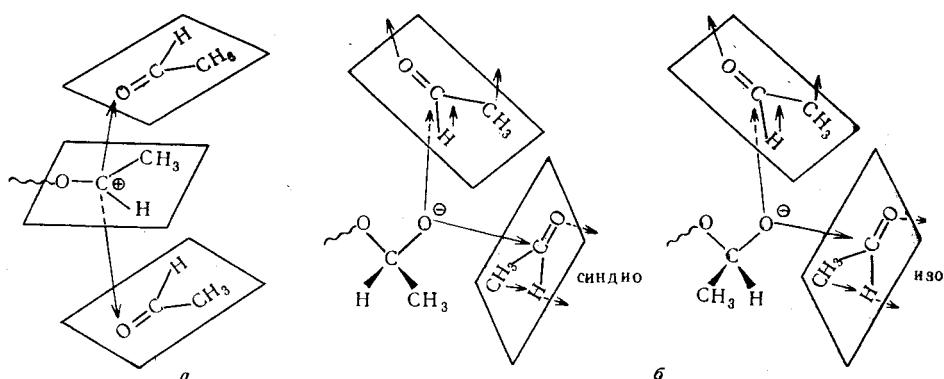


Рис. 2. Схема роста цепи полиацетальдегида в кристалле по катионному (а) и анионному (б) механизмам:

а — конфигурация, принимаемая углеродным атомом в активном центре, определяется тем, какая из соседних мономерных молекул к нему присоединяется; б — конфигурация углеродного атома в активном центре задана, а порядок чередования асимметрических атомов в цепи определяется строением кристаллической решетки мономера. Малые стрелки указывают направление перемещения атомов и групп при присоединении мономерной молекулы к активному центру

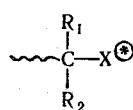
(рис. 2, а) зависит от того, какая из соседних молекул присоединится к активному центру. По этой причине в кристалле растут нерегулярные цепи, хотя в них и может преобладать определенный характер чередования асимметрических атомов. При анионном механизме конфигурация углеродного атома в мономерном звене, находящемся на конце цепи, уже задана (рис. 2, б), и характер чередования асимметрических атомов в растущей цепи будет зависеть от того, каким образом расположены относительно активного центра соседние молекулы ацетальдегида, с которыми он может

прореагировать. Если при присоединении любой из них во вновь образовавшемся активном центре длиной  $n + 1$  звеньев конфигурация у асимметричного углеродного атома обязательно совпадает или обязательно окажется противоположной конфигурации у концевого углеродного атома активного центра длиной  $n$  звеньев (рис. 2, б), то образующийся полимер будет стереорегулярным. Указанное условие действительно выполняется на модели кристалла ацетальдегида, предложенной Летором и Ришаром [6]. Однако, как отмечают сами авторы, в кристаллах такого строения должны расти синдиотактические цепи. Летор и Ришар полагали, что в аморфном, некристаллизующемся полиацетальдегиде, который образуется при полимеризации кристаллического ацетальдегида вблизи температуры плавления, преобладают синдиотактические блоки. Эти данные противоречат нашим результатам, а также данным Гудмана и Брандрупа [8], которые методом ЯМР показали, что при радиационной полимеризации кристаллического ацетальдегида образуется полимер, содержащий, в основном, гетеротактические и изотактические блоки. Возможно, в модели Летора и Ришара не учтены некоторые тонкости строения кристалла ацетальдегида, которые и являются причиной указанных расхождений. Не исключена также возможность, что существует другая кристаллическая модификация ацетальдегида, в которой молекулы мономера расположены иначе, чем в модели Летора и Ришара. В литературе [9] действительно имеются указания на наличие фазового превращения в кристаллическом ацетальдегиде.

Таким образом, хотя фиксированное расположение молекул мономера в кристаллической решетке и может существенным образом влиять на химическое строение продуктов полимеризации, однако само по себе оно еще недостаточно для осуществления стереоконтроля элементарного акта. Стереорегулирование в процессе полимеризации кристаллических мономеров осуществляется «совместными усилиями» активного центра и кристаллической решетки.

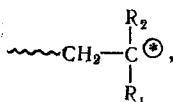
Высказанные соображения позволяют сделать некоторые общие выводы об условиях стереоспецифического роста цепей при полимеризации кристаллических мономеров.

Если строение мономерной молекулы отвечает формуле  $C(R_1R_2) = X$ , где  $R_1$  и  $R_2$  — различные заместители, а  $X = O, CH_2$  и любой другой атом или группа атомов, то наибольшая вероятность получения регулярной последовательности псевдоасимметрических атомов в макромолекуле, образующейся в кристалле мономера, реализуется, когда активный центр имеет следующее строение:



( $\oplus$  — свободная валентность, положительный или отрицательный заряд). Стереоспецифический синтез будет осуществляться, если при реакции этого активного центра в любом из возможных направлений (т. е. с любой ближайшей молекулой мономера) выполняется условие, сформулированное выше для случая полимеризации кристаллического ацетальдегида.

Поскольку при полимеризации виниловых и винилиденовых мономеров наиболее вероятное строение активного центра будет



то трудно ожидать, что полимеризация этих мономеров в кристаллическом состоянии приведет к получению стереорегулярных полимеров.

Лишь в тех случаях, когда активный конец цепи может реагировать только с одной из ближайших молекул мономера, иными словами, когда цепи в кристалле могут расти только в одном направлении, стереоспецифическое присоединение должно обеспечиваться независимо от природы активного центра.

Подобная ситуация может реализоваться в системах, представляющих собой «одномерные заготовки» из мономерных молекул, т. е. в условиях, когда имеется только одно направление, вдоль которого двойные связи расположены на расстоянии, допускающем осуществление реакции. Примером таких систем могут служить канальные комплексы некоторых мономеров с мочевиной и тиомочевиной, а также некоторые жидкокристаллические мономеры, где большие размеры заместителей могут сводить число возможных направлений прорастания полимерных цепей к одному. Как известно, именно в этих системах до сих пор удавалось проводить стереоспецифическую полимеризацию без специальных катализаторов, используя для инициирования полимеризации излучения высоких энергий [10, 11].

Своеобразным типом одномерных заготовок, возможно, являются системы, представляющие собой совокупность мономерных молекул, связанных с полимерными цепями (например, комплексы мономера и полимера).

### Выводы

На примере полимеризации кристаллических ацетальдегида и про-иональдегида показано, что стереорегулярность макромолекул, образующихся в твердом мономере, находится в зависимости от взаимного расположения мономерных молекул в кристалле и от природы активного центра. Показано, что при анионном росте (активный центр на атоме кислорода) в решетке образуются макромолекулы изотактического строения. При катионном росте (активный центр на атоме углерода) факторы стереорегулирования в значительной мере отсутствуют.

В общем виде рассматривается возможность образования стереорегулярных полимеров при твердофазной полимеризации. Высказывается предположение о том, что наилучшие условия стереорегулирования в организованных системах могут быть реализованы, когда совокупность мономерных молекул представляет собой «одномерные заготовки». Природа активного центра в этом случае не играет существенной роли.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
11 VII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Паписов, Т. А. Писаренко, А. А. Панасенко, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 156, 669, 1964.
2. В. С. Пшежецкий, Диссертация, 1963.
3. F. Furukawa, T. Saegusa, H. Fujii, Makromolek. Chem. 44–46, 398, 1961.
4. А. А. Панасенко, М. Е. Мисюревич, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Доклад на XVI Конференции по полимерам, Рига, 1966.
5. В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, Н. А. Бах, Высокомолек. соед., 3, 925, 1961; 4, 728, 1962.
6. M. Letort, A. Richard, J. Chim. Phys., 57, 752, 1960.
7. F. Furukawa, T. Saegusa, Polymerization of aldehydes and oxides, N. Y., 1963.
8. M. Goodman, F. Brandrup, J. Polymer Sci., 3, 327, 1965.
9. W. Schneide, H. Bernstein, Trans. Faraday Soc., 52, 13, 1956.
10. J. Brown, D. White, J. Amer. Chem. Soc., 82, 567, 1960; D. White, ibid., 82, 5678, 1960.
11. Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Прага, 1965.

**ROLE OF NATURE OF ACTIVE CENTER AT FORMATION  
OF MACROMOLECULES AT SOLID STATE POLYMERIZATION**

**I. M. Papissov, V. A. Kabanov, V. A. Kargin**

**S u m m a r y**

On the example of polymerization of crystalline acetaldehyde and propionaldehyde it has been shown that stereoregularity of macromolecules formed in solid monomer depends on mutual orientation of monomer molecules in the crystal and on the nature of active center. At anionic propagation (active center on oxygen atom) isotactic macromolecules are formed in the lattice. At cationic propagation (active center on carbon atom) the factors of stereocontrol are practically absent. It has been generally considered the conditions of stereoregulation at solid state polymerization. The best stereoregulation in organized systems is achieved when monomer molecules are collected into «cone dimention arrays». The nature of active center in this case does not play important role.