

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 9

УДК 66.095.26:678.744

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер

В настоящей работе обобщены результаты ранее опубликованных исследований [1—4] и приведены дополнительные результаты по кинетике полимеризации и сополимеризации эфиров метакриловой кислоты с бутиллиием в толуоле. Такое обобщение позволило достаточно полно обосновать гипотезу о механизме реакции и объяснить образование полимеров изотактической и синдиотактической микроструктуры.

Полимеризация алкилметакрилатов [1—3] в толуоле при $-50\text{--}70^\circ$ и начальных концентрациях мономеров и катализатора $0,1\text{--}0,2$ и $0,02\text{--}0,005$ моль/л соответственно протекает с достаточно большой скоростью (50% превращения за 30—50 мин.) с полным исчерпанием мономера и образованием изотактических полимеров высокого молекулярного веса. Скорость полимеризации примерно пропорциональна начальной концентрации мономера в степени $3/2$ и катализатора в степени $1/2$ [4].

Молекулярные веса полимеров увеличиваются с глубиной полимеризации, концентрацией мономера и с понижением концентрации катализатора и температуры.

При высоких температурах приобретает существенное значение взаимодействие центров полимеризации по С=O-связи, поэтому полимеризация обрывается до завершения.

Полимеризация этих мономеров, как правило, описывается четырьмя элементарными реакциями: 1) зарождение центров полимеризации (k_1); 2) рост полимерных цепей (k_2); 3) обрыв роста полимерных цепей на мономере (k_{31}) и на полимере (k_{32}); 4) взаимодействие катализатора с мономером, приводящее к образованию пеактивных молекул (k_4) (алкоголятов).

Для всех мономеров соблюдается неравенство $k_2 \gg k_1, k_{31}, k_{32}$ и k_4 (см. табл. 1) и отсутствие квазистационарного состояния. Для случая алкилметакрилатов всегда можно найти условия реакции, когда величинами k_{31} и k_{32} до глубины превращения 50—70% и даже 100% можно пренебречь. Тогда полимеризация удовлетворительно описывается уравнениями:

$$\tau = (k_1 k_2)^{-1/2} (2n_0 m_0)^{-1/2} \ln \frac{1+x^{1/2}}{1-x^{1/2}}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{P} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} \left(\frac{2n_0}{xm_0} \right)^{1/2} - \frac{k_1 + k_4}{k_2}, \quad (2)$$

где τ — продолжительность реакции, мин.; 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 — средний коэффициент полимеризации.

Для фенилметакрилата (ФМА) реакции обрыва играют существенную роль, так как k_2 примерно на два порядка меньше чем для алкилметакрилатов. Поэтому полимеризация ФМА протекает с малой скоростью, характеризуется наличием предела полимеризации и образованием полимеров низкого молекулярного веса [5–6]. Для данного случая оказалась возможной только приближенная оценка величин констант скоростей элементарных реакций.

Мономеры по их активности при раздельной полимеризации располагаются в ряд: трет.бутилметакрилат (трет.БМА) > метилметакрилат (ММА) > *n*-бутилметакрилат (*n*-БМА) > ФМА. Из уравнения (1) следует, что для любой пары мономеров отношение скоростей реакции полимеризации определяется соотношением

$$\frac{w_1^*}{w_2} = \frac{dx_1/dt}{dx_2/dt} = \left[\frac{k_{11}k_{12}}{k_{21}k_{22}} \right]^{1/2}.$$

Отсюда количественные соотношения активностей мономеров составляют:

$$w_{\text{трет.БМА}} : w_{\text{ММА}} : w_{n\text{-БМА}} : w_{\text{ФМА}} = 110 : 19 : 13 : 1.$$

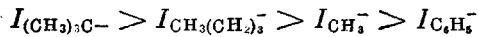
Таблица 1

Величины констант скорости элементарных реакций *, энергий активации (E) и предэкспоненциальных множителей (A)

Мономер	трет. БМА	<i>n</i> -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	$3,1 \cdot 10^{13}$	$0,56 \cdot 10^5$	$0,5 \cdot 10^{19}$	—
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_1	0,94	0,042	0,058	0,012
$k_4 k_1$	13,0	31	10	12
k_2/k_1	$2,8 \cdot 10^4$	$1,15 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^4$

* Величины констант скоростей элементарных реакций при -50° рассчитаны, за исключением ФМА, на основании данных о соответствующих A и E ($\text{л}/\text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$).

Этот ряд относительной активности мономеров не совпадает с рядом положительного индукционного эффекта заместителей



В ряду активностей мономеров ожидаемое место *n*-БМА должно находиться между трет.БМА и ММА, а не между ММА и ФМА. Это смещение вызвано относительно низким значением величины константы скорости реакции зарождения центров полимеризации (табл. 1). Реакция зарождения центров полимеризации для всех трех алкилметакрилатов и фенилметакрилата характеризуется очень малой скоростью.

Существование неравенства $k_{1\text{ФМА}}^* < k_{1\text{n-БМА}}^* < k_{1\text{ММА}}^* < k_{1\text{трет.БМА}}^*$ объясняет наблюдаемый индукционный период для первых двух мономеров и отсутствие его даже при малых концентрациях у последнего мономера.

* Первый индекс при k означает номер мономера.

Малое значение k_1 по сравнению с k_4 приводит к тому, что в полимеризации участвует малая доля катализатора и, следовательно, концентрация активных центров полимеризации крайне мала. Это обусловливает относительно большой молекулярный вес образующихся полимеров (естественно, при наличии достаточно большой скорости реакции роста и малой скорости обрыва цепей, что, например, не наблюдается в случае ФМА).

Величина констант k_4 влияет на молекулярный вес полимера в направлении, обратном k_1 . При увеличении k_4 больше «гибнет» исходного катализатора, меньше образуется центров полимеризации и, как следствие, увеличивается молекулярный вес полимеров. Величина молекулярного веса обусловливается не абсолютными значениями констант k_1 и k_4 , а их отношением.

Наблюдаемое уменьшение молекулярных весов полимеров с повышением температуры связано с уменьшением отношений k_2 / k_1 и k_4 / k_1 [2, 3]. В случае трет.БМА, когда отношение k_4 / k_1 практически не изменяется с температурой (одинаковые энергии активации), снижение молекулярных весов обусловлено только уменьшением отношения k_2 / k_1 [3].

Приближенный расчет показал, что расход бутиллития на реакцию образования активных центров (n^* / n_0) в зависимости от температуры и мономера составляет незначительную часть (0,5–6 %); а основная доля ($n_0 - n - n^*$) / n_0 приходится на реакцию гибели катализатора.

Активные центры полимеризации с заметной скоростью образуются только в начальной стадии процесса (до глубины превращения 15–20 %). Затем их концентрация возрастает очень медленно; практически, если учесть их некоторую гибель [3], она оказывается постоянной до большой глубины превращения.

Эти выводы позднее были подтверждены экспериментально работами по получению полиметилметакрилата с «живущими» цепями [7, 8] и работой [9], в которой методом меченых атомов установлено постоянство концентраций растущих цепей до глубины превращения 70 %. При более глубоком превращении (свыше 80 %) в некоторых случаях, например при полимеризации ММА, происходит прививка живых цепей на С=O-связи полимерных молекул [1] *. Как следствие, образующиеся полимеры имеют узкое молекулярновесовое распределение с небольшим «шлейфом» как в области низких молекулярных весов за счет «запоздалого» появления некоторого количества активных центров, так и в области высоких молекулярных весов за счет реакции «прививки» растущих цепей с полярными молекулами, а отношение M_w / M_n близко к 1.

Различие на 4–6 порядков между константами скоростей реакции зарождения активных центров и роста цепей (табл. 1) служит подтверждением того, что активным центром является не исходное металлоорганическое соединение, а их более реакционноспособные в реакции полимеризации производные. Такими могут быть комплексные соединения лития с участием мономера в качестве лиганда или π-комплексные соединения [1–3].

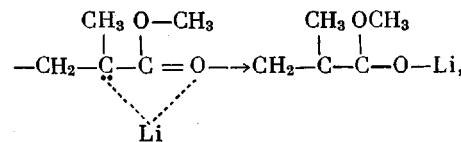
Вторым подтверждением особого строения активных центров является их большая стабильность по сравнению с бутиллитием в отношении С=O-связи. Так, бутиллитий взаимодействует с метакрилатами преимущественно по связи С=O мономера, а активные центры — по С=C-связи. Взаимодействие по С=O-связи мономера не играет существенной роли до большой глубины полимеризации, т. е. до тех пор, когда в реакционной смеси остается небольшое количество С=C-связей.

Стабильность активных центров в отношении карбонильной связи обус-

* Кроме основного механизма по реакциям k_{31} и k_{32} происходит кинетический обрыв растущих цепей за счет их взаимодействия как друг с другом, так и с исходным катализатором и мономером. Такой вид обрыва является основным при полимеризации ряда углеводородных мономеров металлоорганическими соединениями [10, 11].

ловливает как постоянство их концентрации, так и возрастание молекулярного веса в течение всей полимеризации и практически полное исчерпание мономера. То обстоятельство, что в метакрилатах имеется два атома кислорода, дает основание предположить, что активные центры образуются с участием не только π -электронов C=C-связи, но и свободной электронной пары атомов кислорода *. По-видимому, прочность координационных соединений зависит от природы мономера аналогично тому, как прочность эфиратов металлоорганических соединений зависит от природы эфира [12—14].

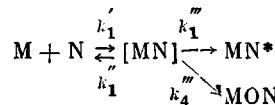
Согласно гипотезе, выдвинутой Гласскером [9, 15], активным центром является металлоорганическое соединение, стабилизованное концевой карбонильной группой. Следует ожидать, что при высокой электроотрицательности кислорода и большой реакционной способности карбонильной группы такие соединения должны сравнительно быстро претерпевать изомеризацию в устойчивые продукты:



поэтому нами допускается стабилизация за счет образования π -комплексных соединений с участием только эфирной группы.

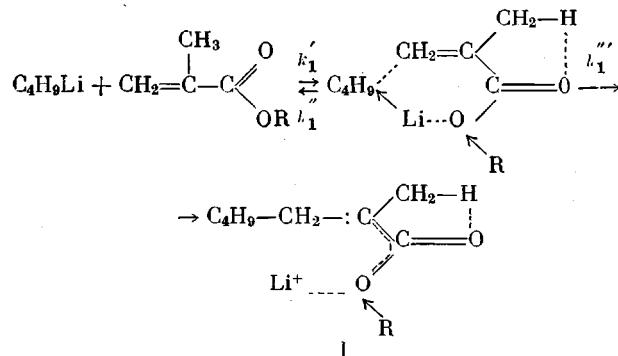
Существенные различия между энергиями активации для однотипных мономеров позволяет высказать гипотезу, что все элементарные реакции не являются обычными бимолекулярными, а протекают через образование промежуточных комплексных соединений (ПКС).

Наличие тенденции к симбатности между значениями энергий активации предэкспоненциальных множителей и констант скоростей реакций зарождения активных центров (k_1) и гибели катализатора (k_4) для четырех мономеров (табл. 1) делает весьма правдоподобным предположение о протекании этих реакций через общее промежуточное комплексное соединение [MN]:



Вся совокупность полученных результатов позволяет предложить гипотезу о механизме реакции полимеризации эфиров метакриловой кислоты литийорганическими, или даже в более общем виде органическими соединениями щелочных металлов, согласно которой протекание элементарных реакций можно изобразить следующими схемами:

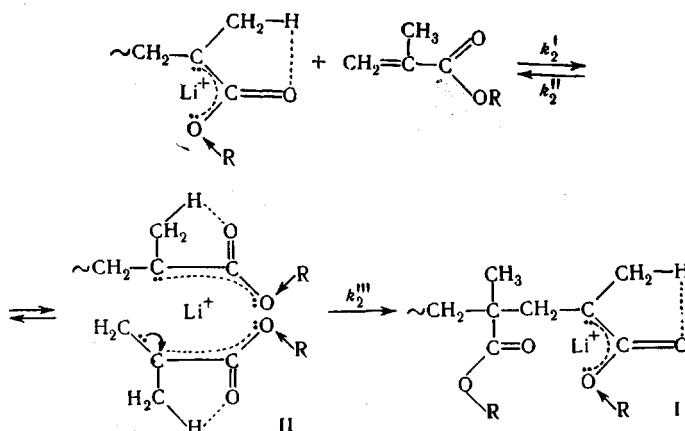
1. Зарождение активных центров



* В ранних статьях высказывали точку зрения об участии только π -электронов.

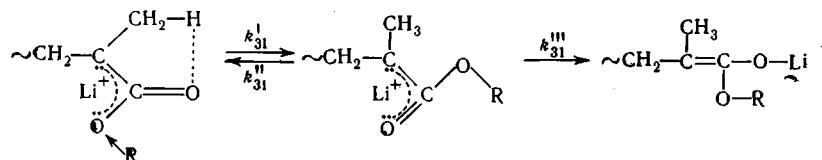
Уравнение формальной кинетики $N + M \xrightarrow{k_1} MN^*$

2. Рост полимерных цепей



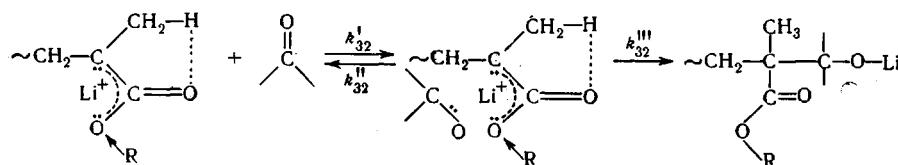
или $M_iN^* + M \xrightarrow{k_2} M_{i+1}N^*$

3. Обрыв роста цепей: а — Мономолекулярный обрыв



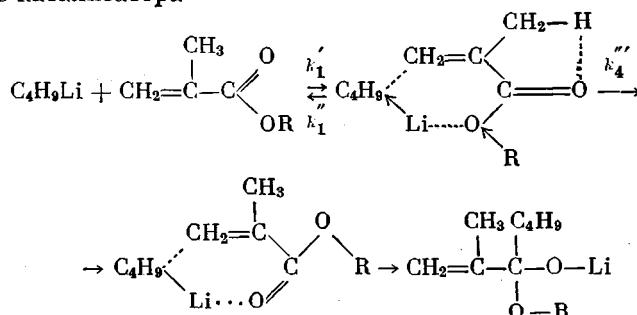
или $M_iN^* + M \xrightarrow{k_2} M_i - \text{O} - \text{N}$

б — Бимолекулярный обрыв



или $M_iN^* + M \xrightarrow{k_{32}} M_i - \text{M} - \text{O} - \text{N}$

4. Гибель катализатора



или $N + M \xrightarrow{k_4} \text{MON}$.

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 π -электронов $\text{C}=\text{C}$ -связей,

но с участием электронов атомов кислорода по реакциям (1) и (4). Такие комплексные соединения в результате изомеризации переходят или в активные центры полимеризации [1] или алкоголяты, не активные в полимеризации.

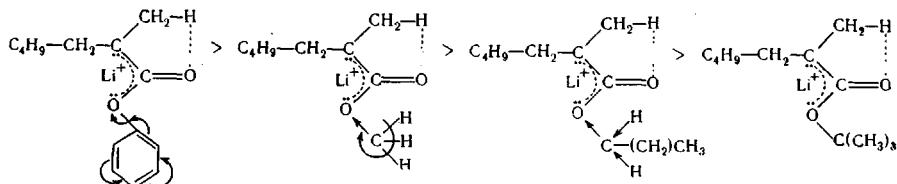
Комплексная природа активного центра I предопределяет своеобразный механизм роста цепи. Поскольку у атома лития (центрального атома активного центра) еще имеются свободные орбитали в валентной оболочке, то он способен присоединить молекулу мономера с образованием промежуточного комплексного соединения 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 такое положение по отношению к концевой группе, 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 кислородсодержащие группы должны электростатически притягивать более положительные метильные группы. Этим объясняется факт образования в углеводородной среде полимера строго регулярного строения.

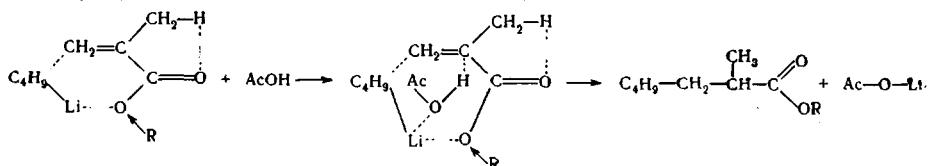
Чередование зарядов у соседних атомов углерода внутри координационной сферы комплексного соединения II обуславливает легкость перераспределения зарядов и большую скорость реакции изомеризации (E_2'') с образованием вновь комплексного соединения I — активного центра полимеризации.

Если судить по убыли величин энергий активаций реакций зарождения активных центров (табл. 1), то образование промежуточных соединений сопровождается тепловым эффектом, возрастающим в ряду $\text{MMA} > > \text{n-BMA} > \text{трет.BMA}$, 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.



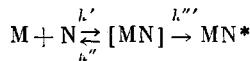
Такое представление о природе активных центров полимеризации алкил- и арилметакрилатов позволяет объяснить многие экспериментальные наблюдения, приведенные в настоящем исследовании и сделанные другими авторами, и даже высказать некоторые прогнозы.

Относительно малая величина констант реакций зарождения центров обусловлена медленным протеканием второй стадии реакции (изомеризации промежуточного соединения) при очень быстрой первой стадии. Благодаря последнему обстоятельству при добавлении бутиллития к раствору мономера происходит быстрая реакция и уже в самом начале полимеризации не удается обнаружить бутиллитий методом «улавливающих» средств, как это пытался сделать Гласкер [9, 15], так как протекают реакции с промежуточными соединениями, например



Участие эфирного кислорода концевых групп полимерных молекул в построении активных центров, с одной стороны, увеличивает активность центров (как и при использовании эфиров при анионной полимеризации виниловых соединений), с другой — экранирует их в реакции по $C = O$ -группам. Наличие метильной группы в эфирах метакриловой 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.

Для исследуемых элементарных реакций типа



кажущаяся константа скорости суммарной реакции является сложной. Так, например, для реакции роста цепей $k_2 = k_2'''k_2''' / (k_2'' + k_2''')$.

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 $k_2'' = k_2'''$ $k_2 = 0,5 k_2'''$.

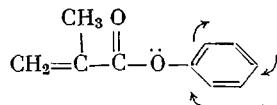
В первом случае кажущаяся энергия активации суммарной реакции равна разности $E_2 = E_2''' - Q$, а предэкспонент в уравнении Аррениуса — частному $A_2 = A_2' A_2''' / A_2''$, где Q — теплота образования промежуточного соединения.

Величина кажущейся энергии активации здесь должна быть существенно меньше, чем для мономолекулярных реакций, причем их значения будут тем меньше, чем стабильнее ПКС из-за возрастания величины Q .

Величина предэкспонента в этом случае может резко колебаться от его значений для бимолекулярных реакций (10^{13}) в зависимости от отношения A''' / A'' . Если $A''' / A'' > 1$ (что является условием, благоприятствующим протеканию реакции полимеризации), то $A \geq 10^{13}$. Если $A''' / A'' < 1$, то $A \ll 10^{13}$ [2, 3]. Элементарные реакции зарождения центров полимеризации и гибели катализатора являются бимолекулярными и протекают через общее ПКС, поэтому соответствующие величины k , E и A еще более сложны, и их анализ нами не рассматривается.

Величины кажущихся констант скорости реакции роста цепей при -50° (k_2) оказались одного порядка для алкилметакрилатов, а k_2 ФМА на два порядка ниже [5] (табл. 1).

Низкое значение k_2 ФМА обусловлено, с одной стороны, небольшой величиной заряда на кислороде эфирной группы из-за эффекта σ — π -сопряжения («размазанности электрона»)



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

Последнее приводит к высокой устойчивости ПКС или, иными словами, к медленным реакциям диссоциации (k_2'') и изомеризации (k_2''').

Более высокая поляризуемость метильной группы в MMA по сравнению с трет.бутильной в трет.БМА обуславливает более высокую устойчивость промежуточного соединения II при полимеризации MMA, чем при полимеризации трет.БМА. Следовательно, первая стадия реакции роста в случае MMA сопровождается большим тепловым эффектом, чем в случае трет.БМА: $Q_{\text{MMA}} > Q_{\text{трет.БМА}}$; но с этим же обстоятельством связано различие в энергиях активации второй стадии реакции: $E_{\text{MMA}}''' > E_{\text{трет.БМА}}'''$.

Если при переходе от одного мономера к другому происходит примерно пропорциональное увеличение Q и E''' , то величины кажущихся энергий активации суммарных реакций роста цепей окажутся приблизительно равными. Наоборот, при равных тепловых эффектах измеряемые энергии активации E могут различаться вследствие неодинаковых значений энергий активации второй стадии реакции (E''') (например, реакции зарождения центров и гибели катализатора для η -БМА и ММА [2]).

Таким образом, совпадение величин энергий активации суммарной реакции роста (E_2) для ММА и трет. БМА (табл. 1), по-видимому, является частным случаем. Ниже на примере сополимеризации будет показано, что стабильность ПКС, образованных в актах роста цепи (k_2'''/k_2'') в случае ММА значительно выше таковых трет. БМА и близка к η -БМА.

Полученное для η -БМА крайне низкое значение E_2 (на 8 ккал/моль ниже, чем для трет. БМА и ММА) пока трудно объяснить. Возможно, что особое положение η -БМА в ряду трех алкилметакрилатов связано с наложением двух положительно направленных эффектов заместителей в ряду алкилметакрилатов. Один из них — положительный индукционный эффект заместителей — уменьшается в направлении от трет. БМА к ФМА, а второй эффект — поляризумость радикалов эфирной группы — изменяется в обратном направлении: $(\text{CH}_3)_3 \text{C} < \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 < \text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5$. Такое сочетание, по-видимому, может привести к большому тепловому эффекту и, соответственно, малому значению суммарной энергии активации (E_2) [4].

Так как обычно при сложных химических реакциях снижение кажущихся энергий активации сопровождается снижением предэкспоненциального члена в уравнении Аррениуса, то естественно существование ряда $A_{\text{трет. БМА}} \gg A_{\eta\text{-БМА}} \ll A_{\text{ММА}}$.

Если высказанный механизм справедлив, и на кинетику процесса существенно влияет стабильность ПКС, 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 $[M_iN^*M_1]$ или $[M_iN^*M_2]$, 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.

Так, при сополимеризации алкилметакрилатов (M_1) с ФМА (M_2), поскольку поляризумость последнего в стадии лиганда выше, образующиеся ПКС типа $[M_iN^*M_2]$ должны быть стабильнее, чем ПКС с участием M_i [$M_iN^*M_1$]. Следовательно, вероятность входления ФМА в сополимерную цепь должна быть больше, чем алкилметакрилатов. Поэтому предполагалось, что неактивный при раздельной полимеризации ФМА будет активнее алкилметакрилатов, в том числе и трет. БМА при сополимеризации. Проведенная попарная сополимеризация эквимольной смеси ФМА с алкилметакрилатами показала, что во всех парах ФМА преобладает в начальном

Таблица 2
Относительные активности пар мономеров при раздельной и совместной полимеризации при -50°

M_1	M_2	A	B	A/B	k_{12}/k_{22}	$\left(\frac{k_{11}/k_{12}}{k_{21}/k_{22}}\right)^{1/2}$	C
трет. БМА	ММА	1,8	0,042	43	2,70	0,67	0,0156
трет. БМА	η -БМА	2,8	0,087	32	1,32	2,1	0,066
ММА	η -БМА	1,5	3,0	0,5	0,49	3,0	6,130
трет. БМА	ФМА	34,4	0,5	69	166	0,2	0,005
η -БМА	ФМА	12,8	0,1	128	126	0,1	0,00081

сополимере [4, 6] (табл. 2). При отсутствии квазистационарного состояния относительная активность двух мономеров при раздельной их полимеризации (A), выраженная через отношение скоростей реакции (w_1 / w_2), равна:

$$A = \frac{dm_1/dt}{dm_2/dt} = \left(\frac{k_{11}k_{12}}{k_{21}k_{22}} \right)^{1/2} \quad (3)$$

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

Относительная активность мономеров при сополимеризации (B) (выраженная также, как A , отношением скоростей полимеризации каждого мономера при равных концентрациях мономеров) численно равна дифференциальному составу образующегося сополимера:

$$B = \frac{dm_1}{dm_2} = \frac{k_{12}}{k_{22}} C, \quad (4)$$

откуда

$$\frac{A}{B} = \left(\frac{k_{11}/k_{12}}{k_{21}/k_{22}} \right)^{1/2} \frac{1}{C}. \quad (5)$$

Значения коэффициента C для каждой пары мономеров определяются величиной отношения

$$(k_{12}''' / k_{12}'') / (k_{22}''' / k_{22}'') *, \quad (6)$$

т. е. относительной стабильностью ПКС, образующихся в актах роста цепи. Уравнения (4) и (6) показывают, что сополимер будет обогащен тем мономером, для которого больше отношение k_2''' / k_2'' (мономером, обладающим сильнейшей комплексообразующей способностью).

Только в частных случаях $C = 1$; тогда $A = B = k_{12} / k_{22}$, $A / B = 1$, и явления «обращения» активности не наблюдается. Воспользовавшись найденными значениями коэффициентов C для трех пар мономеров (табл. 2), можно написать следующие неравенства:

$$(k_2''' / k_2'')_{\text{трет.БМА}} < (k_2''' / k_2'')_{\text{n-БМА}} < (k_2''' / k_2'')_{\text{ММА}} < (k_2''' / k_2'')_{\text{ФМА}} \quad (7)$$

Наличие неравенства (7) обусловливает наибольшую активность ФМА и наименьшую трет.БМА при попарной сополимеризации мономеров. Обращение активности мономеров возможно при условии $A > 1$ и $B < 1$ и, следовательно, при $A / B \geq 1$.

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

В ряду (7) дипольный момент наименьший у ФМА:

$$\mu(\text{дебаи}): (1,95)_{\text{трет.БМА}} > (1,87)_{\text{n-БМА}} > (1,77)_{\text{ММА}} > (1,75)_{\text{ФМА}}.$$

Поэтому наиболее вероятно, что скорость изомеризации ПКС в активный

* Полное выражение для коэффициента C равно: $C = \frac{1 + a_3 / (1 + k_{22}''' / k_{22}'')} {1 + a_3 / (1 + k_{12}''' / k_{12}'')}$,

где $a_3 = k_0' k_{12} (m_1 / k_{22}' + m_2 / k_{12}')$ и характерно только для одной изучаемой пары мономеров [4, 5].

** Полученные нами зависимости хорошо описывают также наблюдаемые обращения активности стирола и бутадиена [4, 5, 16].

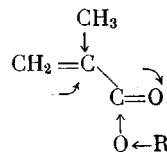
центр (k''') должна убывать от трет.БМА к ФМА симметрично дипольным моментам мономеров. Следовательно, существование неравенства (7) обусловлено убыванием величины k_2'' или, другими словами, увеличением прочности ПКС при переходе от трет.БМА к ФМА. К такому же заключению приводит изложенное выше представление о механизме раздельной полимеризации.

Вследствие увеличения поляризуемости радикалов в эфирных группах от трет.БМА к ФМА в этом ряду увеличивается прочность центров полимеризации и ПКС в стадии роста цепей, в результате чего уменьшаются величины констант диссоциации ПКС, т. е.

$$(k_2'')_{\text{трет.БМА}} > (k_2'')_{\text{n-БМА}} > (k_2'')_{\text{ММА}} > (k_2'')_{\text{ФМА}}. \quad (8)$$

Отсюда следует, что существование ряда (7) возможно только в том случае, если ряд $(k_2'')_{\text{трет.БМА}} > (k_2'')_{\text{n-БМА}} > (k_2'')_{\text{ММА}} > (k_2'')_{\text{ФМА}}$ убывает существенно медленнее, чем ряд (8).

Это дает основание для предположения, что скорость изомеризации ПКС (k''' / k'') обусловлена поляризацией реагирующих молекул мономера в стадии лиганда, т. е. в конечном итоге величиной заряда метильного углеродного атома:



Очевидно, наиболее отрицательный заряд у трет.БМА и наименьший — у ФМА. Следовательно, экспериментальные данные по парной сополимеризации алкил- и фенилметакрилатов и анализ 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.

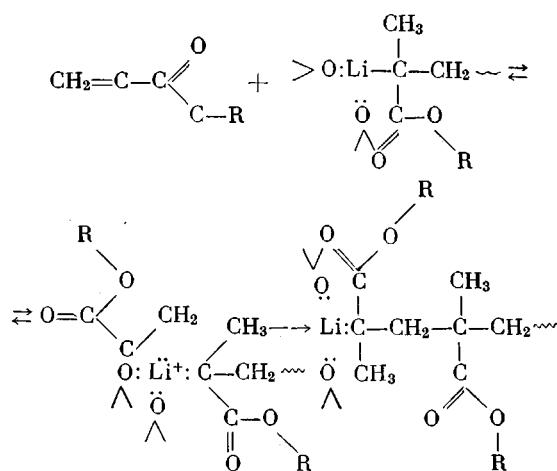
Изложенная выше гипотеза протекания анионной полимеризации метакрилатов хорошо объясняет образование полимеров изотактического строения в углеводородных растворителях [1, 5, 17, 18]. Их образование возможно, если в стадии роста полимера в ПКС существует взаимодействие между атомами или группами атомов лигандов, благодаря чему присоединение каждой молекулы мономера к концу растущей полимерной цепи происходит всегда в одном и том же положении.

Полученные нами экспериментальные данные по синтезу стереорегулярных полимеров [1, 5, 17, 18] позволяют сделать заключение, что внутримолекулярное взаимодействие в промежуточных комплексных соединениях обусловлено не радикалом эфирной группы, а α -метильной группой и атомами кислорода карбонильной группы [4, 18].

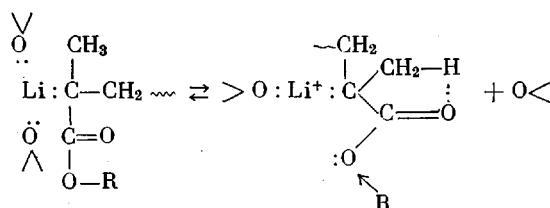
То обстоятельство, что в промежуточном соединении концевая группа растущей полимерной цепи и молекула присоединяющегося мономера координированы каждая двумя точками, способствует их взаимной строго определенной ориентации. Взаимодействие же групп, не участвующих в образовании координационных связей,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

В свете изложенных представлений роль растворителей повышенной основности, таких, как тетрагидрофуран, пиридин, жидкий аммиак, сводится к тому, что 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 ПКС или переходном состоянии эти групп-

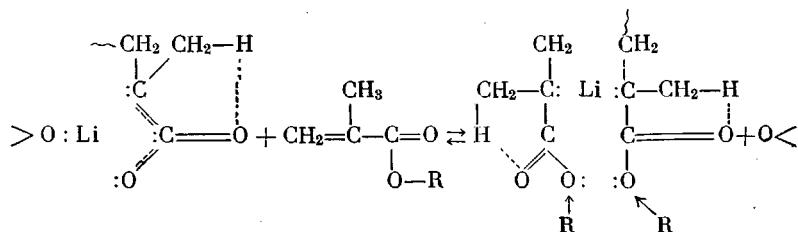
пы занимают наиболее отдаленное положение, приводящее к образованию полимерных молекул синдиотактического строения:



В случае малой основности растворителя или при большой его основности, но малой концентрации возможно равновесие:



и далее:



благодаря чему создаются условия, благоприятные для образования блок-полимеров.

Выводы

1. На основании исследования кинетики полимеризации ряда эфиров метакриловой кислоты предложена гипотеза о механизме полимеризации мономеров метакрилового ряда литийорганическими соединениями.

Согласно этой гипотезе, все элементарные реакции протекают через стадию образования относительно стабильных промежуточных комплексных соединений. Эта стадия является обратимой 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.

2. Стабильность образующихся промежуточных комплексных соединений является существенным фактором, влияющим на активность мономеров при раздельной и совместной полимеризации.

3. Предложенная гипотеза хорошо объясняет образование изотактических полимеров в углеводородных растворителях и синдиотактических и блок-полимеров в полярных средах.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, секция II, стр. 208; *J. Polymer Sci.*, **53**, 217, 1961.
2. З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, Высокомолек. соед., **5**, 1144, 1963.
3. З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, Изв. АН СССР, сер. химич., 1964, 55.
4. З. А. Азимов, Диссертация, 1965.
5. А. А. Коротков, З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, Высокомолек. соед., **7**, 1326, 1965.
6. А. А. Коротков, З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, Высокомолек. соед., **7**, 1159, 1966.
7. R. K. Graham, D. L. Dunkelberger, E. S. Cohn, *J. Polymer Sci.*, **42**, 501, 1960.
8. P. Remp, V. J. Volkov, J. Parrod, C. Sadron, *Bull. Soc. chim. France*, 1960, 1919.
9. D. L. Glasker, E. Stiles, B. Voncoskie, *J. Polymer Sci.*, **49**, 297, 1966.
10. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомолек. соед., **7**, 332, 1966.
11. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомолек. соед., **7**, 1952, 1966.
12. S. Mignaschi. *Chem. and Chem. Industry*, **12**, 82, 1959.
13. А. И. Шатенштейн, Е. С. Петров, М. И. Белоусова, К. Г. Янова, Е. А. Яковлева, Докл. АН СССР, **151**, 353, 1963.
14. А. И. Шатенштейн, Е. С. Петров, М. И. Белоусова, Реакционная способность органических соединений, **1**, 191, 1964.
15. D. L. Glasker, J. Lesloff, E. Stiles, *J. Polymer Sci.*, **49**, 315, 1961.
16. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., **2**, 365, 1960.
17. З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., **4**, 835, 1962.
18. З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., **7**, 833, 1965.

KINETICS AND MECHANISM OF POLYMERIZATION OF METHACRYLIC ACID ESTERS

Z. A. Azimov, | A. A. Korotkov |, S. P. Mitsengendler

Summary

Basing on kinetic data on polymerization of methylmethacrylate, *n*-butylmethacrylate, tert-butylmethacrylate and phenylmethacrylate with butyllithium at different monomer and catalyst concentrations and temperatures, hypothesis about mechanism of the reaction has been proposed. According to it all elementary reactions proceed through intermediate complexing. Polymerization species are complexes of central lithium atoms bound to terminal groups of propagating radicals with complicated multielectron bond. Hypothesis on reasons of isotactic, syndiotactic and block-polymers has been proposed. Kinetic analysis of reasons of occurrence or absence of «conversion» of monomers activity coming from idea of complexing prior to propagation has been carried out.
