

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1972

УДК 541.(64+132):547.391

### КИНЕТИЧЕСКИЕ И СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин*

Одно из неудобств обычной свободно-радикальной полимеризации заключается в трудности контролировать элементарную стадию роста цепи, которая не только влияет на суммарную скорость процесса, но и определяет конфигурационный состав макромолекул при гомополимеризации, а также состав и распределение химических звеньев при сополимеризации. Существенный интерес в этой связи представляют поиски путей управления стадией роста цепи посредством добавления в полимеризационные системы веществ («модификаторов»), взаимодействующих с мономером или растущими радикалами и изменяющих их свойства и, следовательно, характеристики и направление элементарного акта.

В настоящей работе исследовали кинетику и механизм ранее описанной [1—10] радикальной полимеризации метакриловой кислоты (МАК) в водных растворах в присутствии различных нейтрализующих агентов и некоторых солей при различных значениях pH среды. Роль модификаторов в этих системах могут играть положительно заряженные низкомолекулярные противоионы.

#### Экспериментальная часть

Подготовку реагентов проводили по методикам работы [6]. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом при  $60 \pm 0,1^\circ$  в условиях, исключающих контакт реагентов с воздухом. Процент превращения мономеров в полимер определяли согласно данным работы [11]. В качестве возбудителя полимеризации в большинстве опытов использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Специальные измерения, проведенные в нашей лаборатории, которые будут опубликованы, показали, что скорость разложения ДАК в исследованных полимеризационных системах практически не зависит от величины pH и природы нейтрализующего агента. В некоторых опытах в качестве возбудителя использовали персульфат калия (ПС). pH реакционных растворов измеряли ламповым потенциометром ЛПУ-01 со стеклянным электродом (точность измерений  $\pm 0,04$ ).

По окончании кинетических измерений водные растворы полимеров подвергали диялизу по методике, описанной в работе [12]. В случаях, когда нейтрализующими агентами служили этилендиамин (ЭДА) и изобутиламин (ИБА) при pH = 4—6 в ходе полимеризации образовывался нерастворимый в воде осадок полимера, в котором после диялиза, по данным микронализа, азот полностью отсутствовал.

Молекулярные веса определяли вискозиметрически по методике, описанной в работе [13]. Расчетная формула для определения молекулярного веса  $[\eta] = 2,42 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,51}$ .

Для изучения конфигурационного состава полученных полимеров методом ЯМР образцы ПМАК подвергали метилированию диазометаном, как это описано в работе [14, 15]. Растворителем при снятии спектров ЯМР служил перегнанный дихлорбензол марки ч.д.а. Спектры записаны на приборе фирмы Jeol (Япония) при  $60 \text{ Mc}$  и  $110^\circ$ . В качестве внешнего эталона использовали тетраметилсиликан. Конфигурационный состав макромолекул оценивали согласно работе [16] по площадям пиков в об-

ласти 9 $\tau$ , соответствующих протонам  $\alpha$ -метильных групп (доля триад), а также по изменению площади единичного пика метиленовых групп при 8,16  $\tau$  (доля мезодиад), соответствующего синдиотактическому полимеру, по сравнению с квадруплетом изотактического (то же в области 8,16  $\tau$ ).

### Результаты и их обсуждение

**Кинетика полимеризации МАК и метакрилат-аниона в водных растворах в присутствии различных нейтрализующих агентов.** На рис. 1 построены начальные участки типичных кинетических кривых, полученных

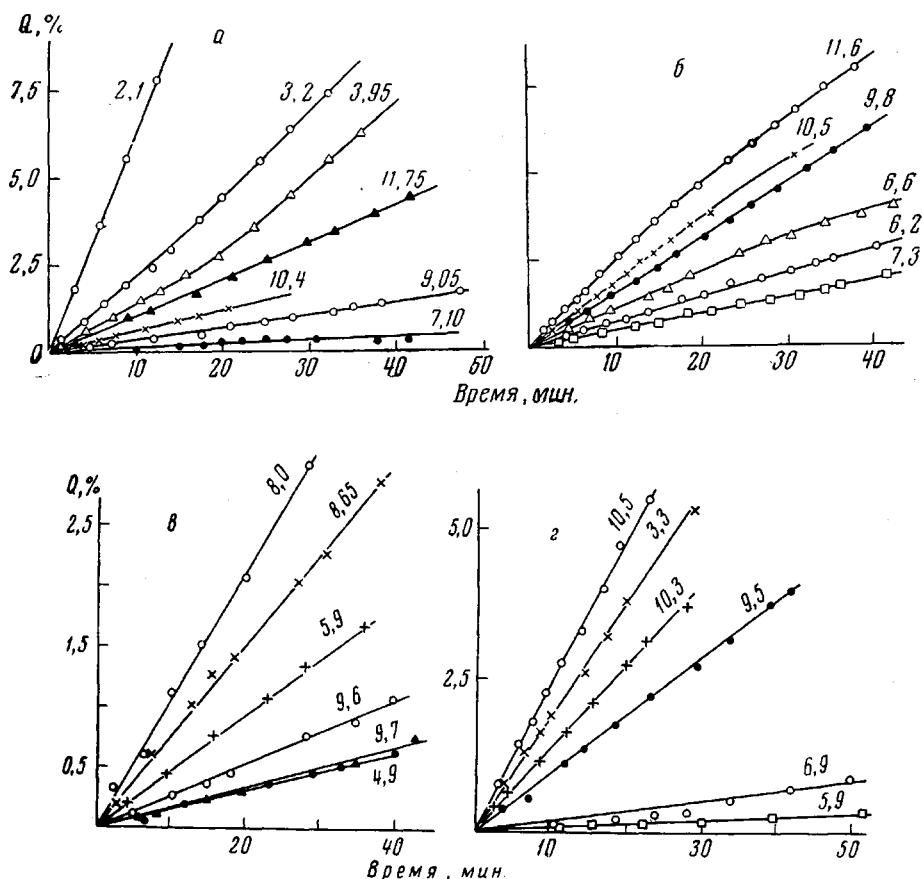


Рис. 1. Зависимость степени конверсии  $Q$  от продолжительности полимеризации.  $[МАК] = 0,92$ ,  $[ДАК] = 4,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $60 \pm 0,1^\circ$ , нейтрализующий агент:  $NaOH$  (а), ЭДА (б),  $NH_4OH$  (в), ИБА (г)

Здесь и на рис. 6 цифры на кривых соответствуют величинам pH

при полимеризации МАК в водных растворах в широком интервале pH, задаваемых добавлением различных нейтрализующих агентов. Начальные скорости полимеризации, рассчитанные по экспериментальным данным, представлены в табл. 1, 2 и на рис. 2. Как видно из рис. 2, в области  $pH = 2,5$  скорость полимеризации с ростом pH падает, причем природа нейтрализующего агента существенно не влияет на скорость. Для системы, содержащей ЭДА ( $pK_a = 6,98$ ,  $pK_{a2} = 9,98$ ), наблюдается максимум скорости при  $pH = 6,5-6,8$ . В случае, когда pH среды задано добавлением аммиака ( $pK_a = 9,2$ ), максимум скорости наблюдается при  $pH = 8,0$ . В щелочной области pH возрастание скорости полимеризации с ростом pH более резкое в присутствии ЭДА и ИБА ( $pK_a = 10,43$ ), чем в присутствии

Таблица 1

Начальные скорости полимеризации МАК в водных растворах при различных рН, заданных добавлением различных нейтрализующих агентов  
 $([M] = 0,92; [ДАК] = 4,80 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; 60 \pm 0,1^\circ)$

Агент, моль/л	pH	$v \cdot 10^5$ моль/л·сек	Агент, моль/л	pH	$v \cdot 10^5$ моль/л·сек
NaOH	—	2,10	NaOH	1,10	9,00
	—	2,10		1,11	9,15
	0,060	3,20		1,15	11,75
	0,302	3,95		1,21	12,30
	0,483	4,30		1,21	12,30
	0,758	4,90		1,21	12,30
	0,814	5,00		1,60	12,50
	1,094	7,10		1,12	10,40
	—	—		—	—
	—	—		—	—
ЭДА	0,387	4,30	ЭДА	1,162	7,20
	0,516	4,65		1,291	7,30
	0,645	5,20		1,68	8,45
	0,774	5,35		1,936	8,70
	0,774	5,35		3,873	9,80
	0,903	6,10		3,873	9,85
	0,910	6,20		5,810	10,50
	1,033	6,60		13,80	11,60
	—	—		—	—
	—	—		—	—
$\text{NH}_3$	0,462	4,40	$\text{NH}_3$	1,73	8,60
	0,808	4,85		2,31	8,95
	1,030	5,70		4,62	9,40
	1,155	6,00		4,62	9,50
	1,201	7,60		5,80	9,60
	1,27	8,10		5,80	9,60
	1,501	8,40		8,08	9,70
	—	—		—	—
ИБА	0,086	3,30	ИБА	1,01	7,80
	0,344	4,10		1,035	9,50
	0,517	4,45		1,724	10,00
	0,775	4,90		1,724	10,00
	0,982	5,90		3,445	10,30
	0,996	6,90		4,312	10,40
	—	—		5,174	10,50
—	—	—	—	—	3,76

• в ЭДА.

Таблица 2

Начальные скорости полимеризации МАК в водных растворах при различных рН, заданных добавлением NaOH  
 $([M] = 0,92; [\text{ПК}] = 4,74 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; 60 \pm 0,1^\circ)$

pH	$v \cdot 10^5$ моль/л·сек	pH	$v \cdot 10^5$ моль/л·сек	Агент, моль/л
2,10	11,2	12,00	2,30	—
2,10	11,2	12,35	2,45	—
3,65	5,36	12,9	2,38	—
4,10	3,37	12,9	2,61	—
4,20	3,22	4,95	0,34	LiCl, 0,43
4,80	0,61	5,19	0,38	NaCl, 0,86
5,04	0,38	9,48	2,40	NaCl, 0,86
5,87	0,34	9,80	2,50	LiCl, 0,86
6,70	0,54	—	—	—
10,10	1,91	—	—	—

NaOH. Реакция ингибируется ингибиторами радикальной полимеризации и не происходит в отсутствие радикального инициатора.

Молекулярные веса продуктов полимеризации МАК в различных условиях приведены в табл. 3. Видно, что изменение молекулярных весов полимеров с ростом pH происходит симбатно изменению скорости полимеризации.

Порядок реакции по мономеру определяли в кислой и щелочной областях pH, заданного добавлением NaOH. Результаты кинетических измерений представлены на рис. 3. При pH = 12,0 порядок реакции по мономеру в исследуемой области концентраций близок к 1. При pH = 2,1 с возрастанием концентрации мономера он уменьшается от 1 до 0\*.

Результаты измерения порядка реакции по инициатору при различных pH в присутствии различных нейтрализующих агентов приведены на

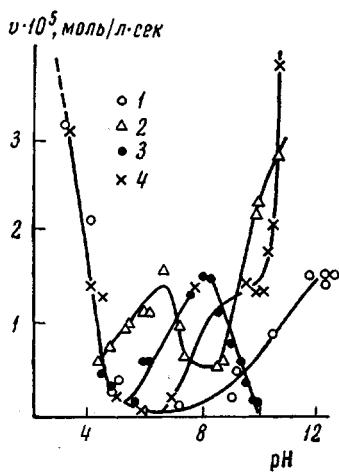


Рис. 2

рис. 4. Видно, что во всех случаях он близок к 0,5. Последнее соответствует обычно наблюдаемой закономерности при свободно-радикальной полимеризации.

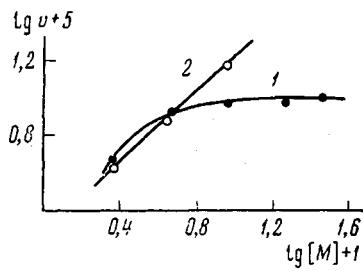


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации  $v$  от pH среды.  $[МАК] = 0,92$ ,  $[ДАК] = 4,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $60 \pm 0,1^\circ$ :  
1 — NaOH, 2 — ЭДА, 3 —  $NH_4OH$ , 4 — ИБА

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера.  $[ДАК] = 4,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $60 \pm 0,1^\circ$ ,  $pH = 2,10$  (1) и 12 (2) (NaOH)

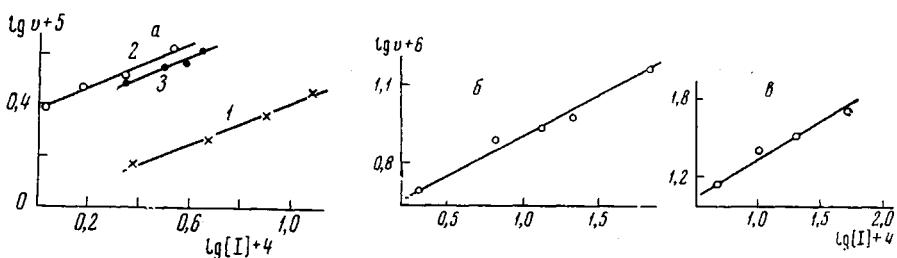


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации инициатора  $I$ ;  $[МАК] = 0,92$  моль/л,  $60 \pm 0,1^\circ$ :

а: 1 — ПК,  $pH = 10,5$  (NaOH); 2 — ПК,  $pH = 2,10$ ; 3 — ДАК,  $pH = 2,10$ ; б — ДАК,  $pH = 5,35$  (ЭДА); в — ДАК,  $pH = 10,0$  (ИБА)

Факт падения скорости полимеризации и молекулярных весов образующихся полимеров с ростом pH в кислой области согласуется с литератур-

\* Этот результат можно объяснить микрогетерофазностью полимеризационной системы при достаточно высоких концентрациях МАК. Аналогичные данные приводятся в работе [11].

ными данными [1—5] и объясняется увеличением содержания в системе метакрилат-аниона ( $pK_a$  МАК = 4,36), присоединение которого к макрорадикалу в этих условиях затруднено по сравнению с неионизированной МАК. Образующаяся поликислота при таких значениях pH практически не ионизована ( $pK_a$  ПМАК = 7,05 [17]), т. е. реакцию роста ведут незаряженные макрорадикалы.

Значительное возрастание скорости полимеризации и молекулярных весов полимеров с ростом pH в щелочной области можно было бы связать с уменьшением константы скорости квадратичного обрыва цепей вследствие электростатического отталкивания заряженных макрорадикалов, как это предположили Блауэр и др. [5]. Однако, приняв это, трудно объяснить наблюдаемые различия в скорости полимеризации в присутствии различных нейтрализующих агентов. Более того, добавление в полимеризационную систему NaCl или LiCl приводит к заметному увеличению скорости полимеризации (табл. 2), хотя увеличение ионной силы способствует столкновениям одноименно заряженных частиц, т. е. должно вести к увеличению константы скорости обрыва. При  $pH \approx 5,0$ , т. е. в условиях, когда макромолекулы не ионизованы, добавление NaCl и LiCl не влияет на скорость.

Мы предположили, что описанные выше кинетические особенности полимеризации МАК в водных растворах в области высоких значений pH, являются результатом участия в актах роста цепи ионных пар  $\sim C(CH_3)-COO^-B^+$  на концах растущих макрорадикалов, вероятность образования которых зависит от природы противоиона и его концентрации. Образование таких ионных пар помогает метакрилат-аниону преодолеть электростатическое отталкивание при сближении с одноименно заряженным радикалом, что приводит к возрастанию вероятности продолжения цепи. Высказанное предположение согласуется с данными рис. 5, на котором представлена зависимость скорости полимеризации от концентрации NaCl при фиксированной концентрации мономера и  $pH = 10,5$ . Видно, что с увеличением концентрации NaCl скорость реакции возрастает и при достаточно высокой концентрации ионов  $Na^+$  в реакционной системе достигает предельного значения.

В табл. 4 приведены результаты исследования влияния природы противоиона на скорость рассматриваемой реакции при  $pH = 9,6$ . Видно, что наибольшее увеличение скорости наблюдается при введении в полимеризационную систему ионов  $K^+$ ,  $NH_2-(CH_2)_2NH_3^+$  и  $Na^+$ . В противоположность этому ионы  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $(CH_3)_2N^+$  не оказывают заметного влияния. Зависимость эффекта от химической природы противоионов (а не только от их заряда) подтверждает справедливость представлений о роли ионных пар в реакции роста цепи.

Возвращаясь к обсуждению результатов, представленных на рис. 2, можно полагать, что в случаях ЭДА и ИБА образование ионных пар способствуют гидрофобные взаимодействия соответствующих ионов с растущими цепями ПМАК. Рост скорости полимеризации метакрилат-аниона с ростом pH в интервале 5,0—6,8 заданных добавлением ЭДА, когда образующиеся макрорадикалы преимущественно не ионизованы, возможно, является результатом образования ассоциатов неионизированных карбоксильных групп на концах растущих цепей и неионизированных аминогрупп ЭДА ( $pK_{a_1} = 6,98$ ), присутствующих в реакционной системе в этих

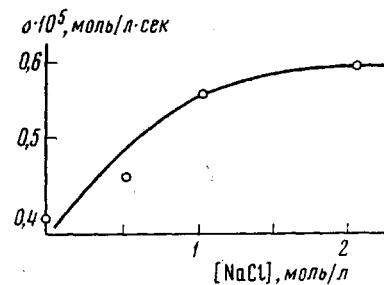
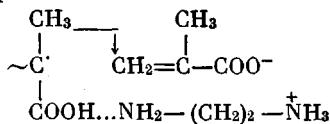


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации NaCl в реакционной системе.  $[MAK] = 0,23$ ,  $[PK] = 4,74 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $60 \pm 0,1^\circ$ ,  $pH = 10,5$  (NaOH)

условиях. Переходное состояние в акте роста цепи в таком случае предституется следующим образом:



Электростатическое притяжение протонированной аминогруппы ЭДА и метакрилат-аниона должно способствовать присоединению метакрилат-аниона к активному центру, связанному в комплексе с ЭДА водородной

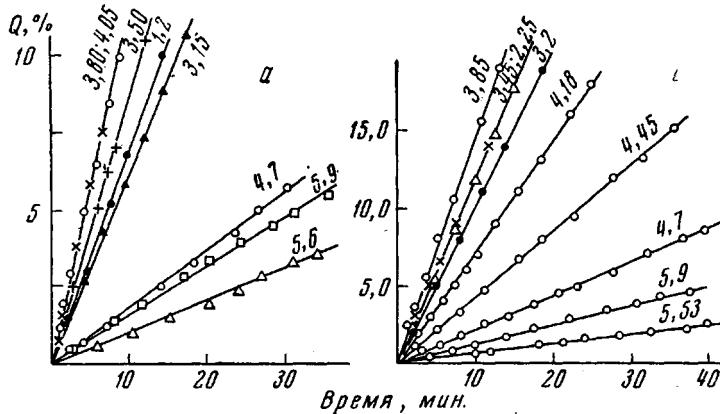


Рис. 6. Зависимость  $Q$  от продолжительности полимеризации МАК в водных средах в присутствии пиридина.  $[ДАК] = 4,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $60 \pm 0,1^\circ$ , концентрация мономера 0,92 (а) и 0,46 моль/л (б)

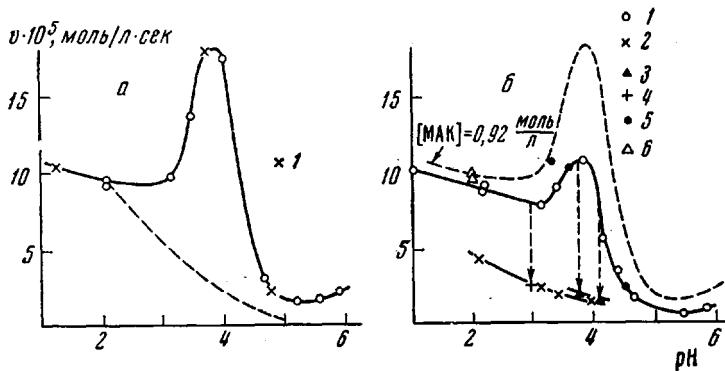


Рис. 7. Зависимость начальной скорости полимеризации от pH среды заданного добавлением пиридина.  $[ДАК] = 4,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $60 \pm 0,1^\circ$ , концентрация мономера 0,92 (а), 0,46 моль/л (б)

а: 1 —  $[C_6H_5N] = 0,214$  моль/л, б: 1 — МАК +  $C_6H_5N$ , 2 — АК +  $C_6H_5N$ ; 3 — 60%  $CH_3OH$ , 4 — 17%  $CH_3COOH$ , 5 — 0,11 моль/л  $C_6H_5N - C_2H_5Br$ , 6 — 0,11; 0,43 моль/л  $C_6H_5N$

связью. В области  $pH = 7,0-7,5$  вероятность образования таких ассоциатов резко уменьшается с ростом pH из-за ионизации поликислоты, что приводит к уменьшению скорости полимеризации\*.

**Кинетика полимеризации МАК и метакрилат-аниона в водных растворах в присутствии пиридина.** Другой тип влияния нейтрализующего агента реализуется при радикальной полимеризации МАК в водных растворах

\* О причинах экстремальной зависимости скорости полимеризации от pH заданного добавлением  $NH_4OH$  см. [18].

при  $\text{pH}=2-6$ , заданных пиридином ( $\text{pK}_a=5,19$ ), при  $60\pm 0,1^\circ$  и инициировании ДАК.

Полимеризация сопровождается слабым помутнением реакционной системы ( $\text{pH}=3-4$ ) и выпадением полимера ( $\text{pH}=4-6$ ). В отсутствие радикального инициатора полимеризация не происходит.

Типичные кинетические кривые изображены на рис. 6. Начальные скорости полимеризации, рассчитанные по экспериментальным данным, представлены на рис. 7, 8. На рис. 7, а для сравнения пунктиром обозначена аналогичная зависимость для случая, когда  $\text{pH}$  задавали добавлением  $\text{NaOH}$ . Видна существенная разница в характере соответствующих кривых: с ростом  $\text{pH}$ , заданных добавлением пиридина, скорость полимеризации проходит через острый максимум, чем в случае  $\text{NaOH}$ . Одновременно с падением она примерно на порядок выше, нием скорости полимеризации происходит и падение молекулярных весов.

Резкое возрастание скорости полимеризации при  $\text{pH}=3-4$  в присутствии небольших количеств пиридина (по сравнению с МАК, которая в этих условиях практически не ионизирована) можно было бы связать с уменьшением константы скорости гибели макрорадикалов из-за уменьшения их подвижности в реакционной системе, что обычно сопровождается повышением порядка реакции по инициатору против обычной величины 0,5. Однако измеренный нами порядок реакции по инициатору при  $\text{pH}=3,8$  (рис. 9) оказался близким к 0,5. Следует подчеркнуть также, что помутнение системы в процессе полимеризации и выпадение полимера в рассматриваемой области  $\text{pH}$  наблюдалось и при использовании в качестве нейтрализующих агентов ЭДА и ИБА, хотя ускорения полимеризации при этом не обнаруживалось.

Другой причиной является уменьшение растворимости МАК в воде в присутствии пиридина, что может приводить к микрогетерофазности системы. Однако к появлению микроскопических капелек МАК в водных

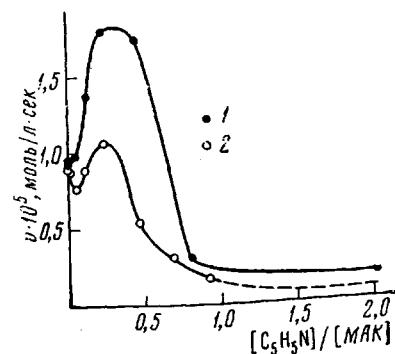


Рис. 8. Зависимость начальной скорости полимеризации от мольного соотношения пиридина и МАК.  $[\text{ДАК}] = 4,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $60 \pm 0,1^\circ$ ,  $[\text{МАК}] = 0,92$  (1) и  $0,46$  моль/л (2)

Таблица 3

Молекулярные веса полимеров, полученных при полимеризации МАК в водных растворах  
( $[\text{M}] = 0,92$ ;  $[\text{ДАК}] = 4,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $60 \pm 0,1^\circ$ )

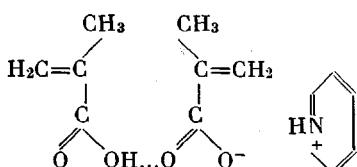
Нейтрализующий агент	рН	Молекулярный вес	Нейтрализующий агент	рН	Молекулярный вес
NaOH	2,6	6 000 000	$\text{NH}_4\text{OH}$	3,95	165 000
	8,00	272 000		5,3	35 000
	6,00	174 000		8,0	250 000
				9,1	15 000

средах приводит и увеличение ее концентрации, а также добавление других кислот, например серной. При этом порядок реакции по мономеру, как было показано выше, приближается к 0. Тем не менее наблюдаемая в этих случаях скорость полимеризации существенно ниже максимальной скорости полимеризации в присутствии пиридина.

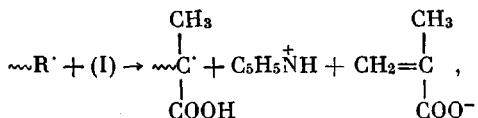
По-видимому, названными тривиальными причинами эффект пиридина объяснить нельзя.

Рассмотрим несколько более сложное объяснение. Известно [18], что в водных растворах карбоновых кислот всегда присутствуют в определенном количестве их линейные димеры, причем константы ионизации последних выше констант ионизации соответствующих мономерных кислот. Основная роль в стабилизации таких димеров принадлежит неполярным (гидрофобным) взаимодействиям алкильных групп. Подобные димеры, очевидно, существуют и в водных растворах МАК, которая характеризуется ярко выраженными гидрофобными свойствами. Возможно, что эффект возрастания скорости полимеризации в интервале  $\text{pH} = 3-4$  обусловлен образованием донорноакцепторного комплекса между ионизированным димером МАК, который играет роль донора электронов, и ионом пиридиния

(акцептора электронов). Строение комплекса можно представить следующим образом:



Гидрофобность димера и пиридиния должна в значительной мере способствовать комплексообразованию. В комплексе происходит перераспределение электронной плотности на двойных связях, которое может приводить к химической активации димера, т. е. к значительному увеличению константы скорости присоединения к растущей цепи молекул МАК, входящих в состав комплекса. Акт роста цепи с участием комплекса ведет к его разрушению



и освободившийся ион пиридиния (активатор) способен снова комплексоваться с ионизированным димером МАК. Увеличение  $\text{pH}$  реакционной среды до 5—6 также приводит к разрушению комплекса, вследствие ионизации второй молекулы МАК, входящей в димер и, следовательно, распаду димера. Поэтому скорость полимеризации в этих условиях резко падает.

Результаты дополнительных исследований, приведенные ниже, соглашаются с предложенным объяснением.

На рис. 7, а представлены начальные скорости полимеризации МАК при некоторых  $\text{pH}$  в присутствии фиксированного количества пиридина (0,232 мол. долей от количества МАК) \*. Видно, что наибольшее увеличение скорости полимеризации наблюдается в интервале  $\text{pH} = 3-4$ . Аналогичная зависимость скорости от  $\text{pH}$  среды (рис. 7, б) была обнаружена при добавлении в реакционные системы фиксированного количества этилпиридинийбромида (отметим, что катион  $\text{C}_5\text{H}_5^+\text{NC}_2\text{H}_5$  также может выполнять роль акцептора электронов).

\* В этих опытах, а также в серии опытов с бромистым этилпиридином требуемый  $\text{pH}$  устанавливали с помощью  $\text{NaOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

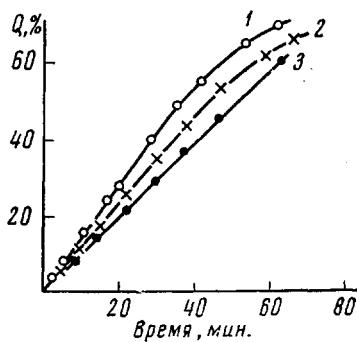


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость  $Q$  от продолжительности полимеризации МАК в водных средах в присутствии пиридинина.  $[МАК] = 0,46$ ,  $[ДАК] = 4,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $60 \pm 0,1^\circ$ ;  $pH = 3,85$  (1),  $3,45$  (2),  $3,20$  (3)

Рис. 11. Кривые титрования водных растворов МАК (1) и АК (2) (0,92 моль/л) пиридином

На рис. 10 представлены кинетические кривые полимеризации, типичные для случаев, когда в системе присутствует незначительное по сравнению с МАК количество пиридинина. Видно, что они линейны вплоть до 50–60% конверсии. Это согласуется с представлением о регенерации активатора в ходе реакции.

Для выяснения роли неполярных взаимодействий реагирующих частиц в рассматриваемой реакции в исходные системы добавляли метанол и уксусную кислоту — агенты, способные нарушить такие взаимодействия. Как видно из рис. 7, б, максимум скорости полимеризации в интервале  $pH = 3–4$  в их присутствии не наблюдается.

На рис. 7, б также приведены начальные скорости полимеризации акриловой кислоты (АК) в водных растворах при различных  $pH$ , заданных добавлением пиридинина. Гидрофобность последней, как известно, менее выражена по сравнению с МАК. Характерно, что скорость полимеризации АК в области  $pH = 2–4$ , заданных добавлением пиридинина, меняется так же, как в случае  $NaOH$ , уменьшаясь с возрастанием  $pH$  среды.

На рис. 11 приведены результаты титрования водных растворов МАК и АК (0,92 моль/л) пиридином. В отличие от АК, кривая титрования МАК может свидетельствовать о связывании молекул пиридинина молекулами МАК. На основании полученных данных можно считать, что примерно 16–18% МАК находится в рассматриваемых условиях в виде димера,  $pK_a$  которого  $\approx 3,1$ .

В заключение следует подчеркнуть, что активация исследованного процесса присутствием пиридинина происходит в узкой области  $pH$ , как раз в той, где ионизованы пиридин и димер МАК. Гидрофобные взаимодействия реагирующих частиц, по-видимому, обязательное условие активации.

Обнаруженные закономерности пока не позволяют судить о детальном механизме активации. Однако совокупность полученных данных согласуется с предложенной концепцией активированного димера МАК.

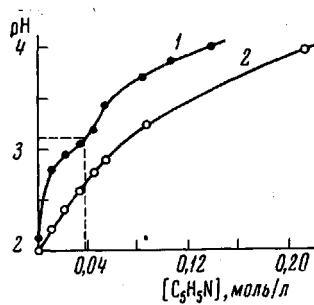


Рис. 11

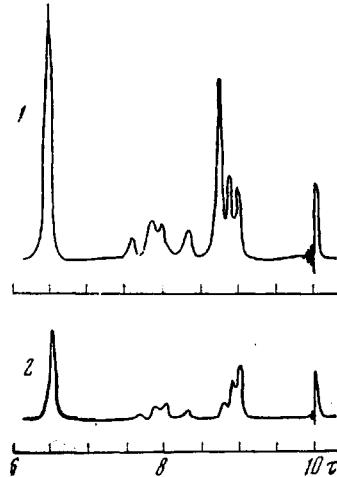


Рис. 12. ЯМР-спектры полимеров:

1 — эталонный образец ( $i = 60\%$ ),  
2 — полученный в отсутствие в реакционной системе нейтрализующего агента ( $pH = 2,10$ )

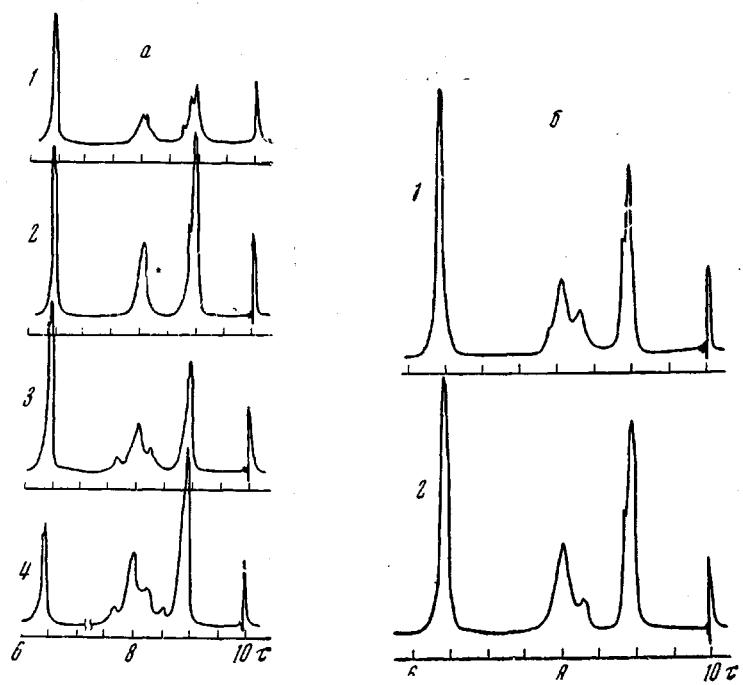


Рис. 13. ЯМР-спектры полимеров, полученных в присутствии в реакционной системе нейтрализующего агента:

а —  $\text{NaOH}$ ,  $\text{pH} = 3,40$  (1), 4,50 (2), 5,30 (3), 7,80 (4); б — ИБА,  $\text{pH} = 8,10$  (1) и 10,25 (2)

**Исследование строения ПМАК.** В целях получения дополнительной информации о влиянии активаторов на элементарный акт роста цепи было изучено строение образующихся полимеров методом ЯМР высокого разрешения\*.

Для снятия спектров ЯМР диализованные продукты полимеризации подвергали метилированию диазометаном. Образующийся полиметилметакрилат (ПММА), как известно, наиболее удобный объект для такого рода исследований. При метилировании ПМАК обращения конфигурации не происходит, псевдоасимметрический атом углерода не затрагивается, и соотношение изомерных конфигураций в ПММА соответствует их соотношению в ПМАК. Некоторые типичные ЯМР-спектры приведены на рис. 12, 13. Результаты планиметрического обсчета записанных спектров представлены в табл. 5 и на рис. 14.

На рис. 15 графически отображены соотношения Бернулли, которые в простейшем случае описывают распределение конфигураций звеньев в макромолекулах при радикальной полимеризации. Здесь же приведены некоторые экспериментальные точки, взятые из табл. 5. Видно, что доли изо-, синдио- и гетеротриад удовлетворительно соответствуют теории.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что доля синдиотактических конфигураций увеличивается с ростом  $\text{pH}$ , заданного добавлением  $\text{NaOH}$  (что соответствует литературным данным [15, 16]) и добавлением любого другого из изученных нейтрализующих агентов. Однако характер возрастания различен и свидетельствует о специфическом влиянии нейтрализующих агентов на строение образующейся цепи.

\* В этой части работы принимал участие В. П. Торчилин.

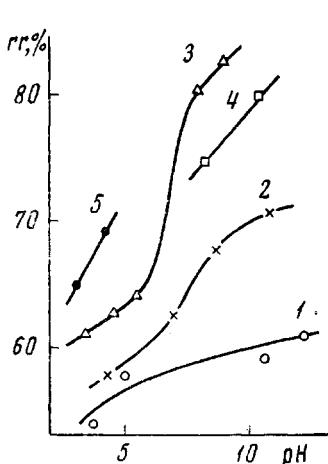


Рис. 14

Рис. 14. Зависимость содержания синдиотактических триад  $rr$  в цепях ПМАК от pH реакционной среды:

1 — NaOH, 2 — ЭДА, 3 — NH<sub>4</sub>OH, 4 — ИБА, 5 — C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. Условия полимеризации: [МАК] = 0,92, [ДАК] =  $4,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $60 \pm 0,1^\circ$

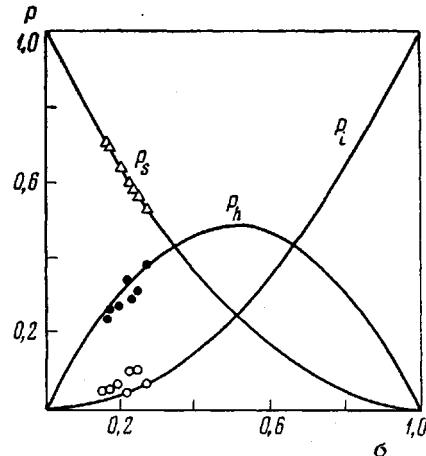


Рис. 15

Рис. 15. Вероятности ( $P_i$ ,  $P_s$ ,  $P_h$ ) образования соответственно изо-, синдио- и гетеротактических триад в зависимости от вероятности  $\sigma$ -изотактического присоединения мономерных звеньев в процессе роста цепи

Наибольшее содержание синдиотактических триад и диад в цепях ПМАК для всех нейтрализующих агентов наблюдается в области  $pH = 8-10$ . В случаях ИБА и NH<sub>4</sub>OH оно достигает 80—84% триад и 91—95% диад. Этот факт свидетельствует об определенном стерическом влиянии в акте роста цепи ионных пар, образованных карбоксилат-анионами и противоионами. На рис. 16, для сравнения, приведены зависимости скорости полимеризации и содержания синдиотактических триад в соответствующих образцах ПМАК от концентрации NH<sub>4</sub>OH, добавленного в полимеризационную систему. Видно, что с увеличением концентрации нейтрализующего агента, возрастание скорости полимеризации происходит симбатно увеличению содержания синдиотактических триад. Показательно, что в ряду использованных нейтрализующих агентов NaOH, ЭДА и ИБА, при  $pH > 10$ , возрастание скорости полимеризации при переходе от NaOH к ЭДА и ИБА сопровождается возрастанием доли синдиотактических триад и диад в цепях ПМАК.

В табл. 5 и на рис. 14 представлены также результаты исследования строения цепей ПМАК, полученной в присутствии пиридинина в условиях, в которых, как было показано, наблюдается резкое ускорение полимеризации. Видно, что содержание синдиотактических триад и диад в цепях ПМАК в этом случае примерно на 10% выше, чем при тех же pH в случаях других нейтрализующих агентов. Следовательно и здесь можно говорить об определенном стерическом влиянии ионов пиридиния в акте роста цепи.

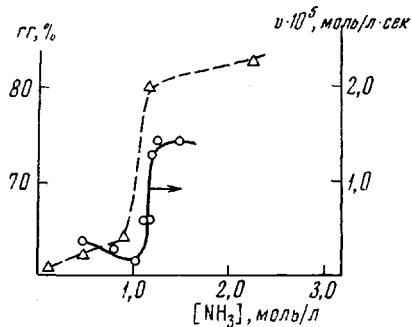


Рис. 16. Зависимость начальной скорости полимеризации и содержания синдиотактических триад  $rr$ , % в макромолекулах от концентрации NH<sub>3</sub> в реакционной системе

Условия полимеризации: [МАК] = 0,92, [ДАК] =  $4,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $60 \pm 0,1^\circ$

Таблица 4

Начальные скорости полимеризации МАК в водных растворах при  $\text{pH} = 9,6$ , заданном добавлением  $\text{NH}_4\text{OH}$ , в присутствии некоторых солей  
 $([\text{M}] = 0,92, [\text{ДАК}] = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, 60 \pm 0,1^\circ)$

Агент, моль/л	$v \cdot 10^5$ моль/л·сек	Агент, моль/л	$v \cdot 10^6$ моль/л·сек
$\text{CH}_3\text{COONa};$ 2,46	0,20 1,17	$\text{MgCl}_2; 0,9$ $\text{BaCl}_2; 0,46$	0,23 0,20
$\text{KCl}; 0,9$	1,61 0,21	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2;$ 1,93	1,46
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl};$ 0,9			

Таблица 5

Конфигурационный состав цепей ПМАК, полученной в присутствии различных нейтрализующих агентов  
 $([\text{МАК}] = 0,92, [\text{ДАК}] = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, 60 \pm 0,1^\circ)$

Нейтрализующий агент	рН	Доля				
		изотриад	гетеротриад	синдиотриад	мезодиад	рацидиад
$\text{NaOH}$	3,80	0,07	0,39	0,54	0,27	0,73
	4,95	0,05	0,36	0,58	0,23	0,77
	12,02	0,08	0,30	0,61	0,21	0,79
	10,50	0,10—0,11	0,29—0,30	0,59—0,60	0,20	0,80
$\text{ЭДА}$	4,30	0,10—0,11	0,31	0,58	0,24	0,76
	6,80	0,07	0,30	0,63	0,21	0,79
	8,50	0,06	0,26	0,68	0,19	0,81
	10,70	0,05	0,24	0,71	0,16	0,84
$\text{NH}_4\text{OH}$	3,4	0,39—0,39	0,61—0,62	0,25	0,75	
	5,30	0,06—0,08	0,30	0,64—0,65	0,20	0,80
	4,50	0,37	0,63	0,23	0,77	
	7,80	0,18—0,21	0,79—0,82	0,10—0,07	0,90—0,93	
	8,80	0,16—0,18	0,82—0,84	0,07—0,05	0,93—0,95	
$\text{ИВА}$	8,10	0,24—0,25	0,75	0,14	0,86	
	10,2	0,19—0,21	0,80	0,10	0,90	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	3,00	0,07	0,28	0,65	0,22	0,78
	4,10	0,05	0,26	0,69—0,70	0,19	0,81

Формальная обработка экспериментальных данных, приведенных в табл. 5 с помощью соотношений, полученных Бовеем [16], позволила оценить среднечисленные длины изо- и синдиопоследовательностей ( $\bar{n}_i, \bar{n}_s$ ) в цепях ПМАК. В табл. 6 представлены соответствующие данные для наиболее характерных образцов.

По известным уравнениям (см., например, [16]) были также рассчитаны соотношения констант скоростей изо- и синдиотактического присоединения (табл. 7). Для всех нейтрализующих агентов с увеличением рН наблюдается четкая тенденция к уменьшению величины  $k_i/k_s$ .

### Заключение

Кинетические и стереохимические эффекты, обнаруженные при изучении радикальной полимеризации МАК и метакрилат-аниона в водных средах в широком интервале рН в присутствии различных по своей природе

Таблица 6

Среднечисловые длины изо- и синдиопоследовательностей в цепях ПМАК

Нейтрализующий агент	pH	$\bar{n}_i$	$\bar{n}_s$	Доля гетеротриад $h = \frac{2}{\bar{n}_i + \bar{n}_s}$	Нейтрализующий агент	pH	$\bar{n}_i$	$\bar{n}_s$	Доля гетеротриад $h = \frac{2}{\bar{n}_i + \bar{n}_s}$
NaOH	3,80 12,02	1,0 1,5	4,0 6,5	0,40 0,33	NH <sub>4</sub> OH C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	8,80 4,10	1,0 1,5	17,0 6,0	0,11 0,26
ЭДА	10,70	1,5	7,7	0,22					

Таблица 7

Соотношение скоростей  $k_i/k_s$  изо- и синдиотактического присоединения при полимеризации МАК в водных растворах

Нейтрализующий агент	pH	$k_i/k_s$	Нейтрализующий агент	pH	$k_i/k_s$
NaOH	3,80 4,95 12,02 10,50	0,36 0,315 0,28 0,30	NH <sub>4</sub> OH	3,40 5,30 4,50 7,80 8,80	0,28 0,245 0,251 0,115 0,10
ЭДА	4,30 6,80 8,50 10,70	0,312 0,261 0,212 0,186	ИБА	8,10 10,20	0,155 0,12
			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	3,00 4,10	0,24 0,2

нейтрализующих агентов и солей, убедительно демонстрируют необходимость конкретизации на молекулярном уровне роли среды в радикальной полимеризации с участием ионогенных мономеров.

В некоторых из рассмотренных примеров взаимодействия, приводящие к изменению эффективной реакционной способности, выражаются в образовании ионных пар с участием растущих радикалов. В другом примере происходит комплексование молекул мономера с частицами среды (димера МАК и пиридиний-иона), причем образующийся комплекс полимеризуется значительно быстрее, чем химически неизмененный мономер. Особенно важно, что в последнем случае присоединение мономера к растущей цепи сопровождается регенерацией комплексообразователя (пиридиний-иона) и, таким образом, небольшого количества комплексообразователя оказывается достаточно для модификации процесса.

### Выводы

1. Показано, что природа нейтрализующих агентов и противоионов существенно влияет на кинетику полимеризации метакрилат-аниона в водном растворе в широком интервале pH.

2. Наблюдаемые различия в кинетике полимеризации метакрилат-аниона при использовании различных нейтрализующих агентов и противоионов, по-видимому, обусловлены различиями в их способности адсорбироваться на концах растущих макрорадикалов, которая приводит к резкому увеличению вероятности продолжения цепи.

3. Обнаружен эффект резкого увеличения скорости полимеризации метакриловой кислоты при pH = 3–4 в присутствии ионов пиридиния и высказаны соображения о том, что причиной ускорения реакции является химическая активация димера метакриловой кислоты.

4. Методом ЯМР высокого разрешения показано, что природа нейтрализующего агента существенно влияет на изомерный состав образующихся макромолекул полиметакриловой кислоты.

5. Показана принципиальная возможность синтеза практически стереорегулярных полимеров при радикальной полимеризации метакрилат-аниона в водных средах.

Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР  
им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию  
24 VI 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Melwille, Proceedings of the International Colloquim on Makromolecules, Amsterdam, 1949, p. 376.
2. A. Katchalsky, G. Blaueger, Bull. Research Council Israel, **1**, 138, 1951; Trans. Faraday Soc., **47**, 1360, 1951.
3. S. H. Pinner, J. Polymer Sci., **9**, 282, 1952.
4. T. Alfrey, C. G. Overberger, S. H. Pinner, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 4221, 1953.
5. G. Blaueger, J. Polymer Sci., **11**, 189, 1953; Trans. Faraday Soc., **56**, 606, 1960.
6. В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **Б11**, 583, 1969.
7. В. А. Кабанов, В. П. Торчилин, В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., **Б10**, 796, 1968.
8. Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Кабанов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 275.
9. В. А. Кабанов, В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, Докл. АН СССР, **188**, 1056, 1969.
10. В. Г. Попов, Диссертация, 1969.
11. Т. М. Гриценко, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, **30**, 1238, 1956.
12. C. Neufeld, C. Marver, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 2907, 1966.
13. A. Silberg, I. Eliassaf, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., **23**, 259, 1957.
14. F. A. Bovey, Fortsch. Hochpol. Forsch., **3**, 139, 1964.
15. G. Schroeder, Angew. Chemie, **74**, 254, 1962; Химия и технол. полимеров, 1963, № 3, 69.
16. F. A. Bovey, J. Polymer Sci., **A1**, 843, 1963; Химия и технол. полимеров, 1964, № 9, 1.
17. A. Katchalsky, R. Spitnik, J. Polymer Sci., **2**, 432, 1947.
18. E. E. Schrier, M. Pottle, H. A. Scheraga, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 3444, 1964.
19. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., **A13**, 1324, 1971.

#### KINETIC AND STEREOCHEMICAL EFFECTS OF LOW-MOLECULAR IONS DURING RADICAL POLYMERIZATION OF METHACRYLIC ACID AND ITS SALTS IN AQUEOUS SOLUTIONS

V. G. Popov, D. A. Topchiev, V. A. Kabanov, V. A. Kargin

#### Summary

A study has been made of the kinetics of radical polymerization of methacrylic acid in aqueous solutions in the pH range 2–12 in the presence of various neutralizing agents and water-soluble salts. It is shown that the nature of the neutralizing agents and counterions affects significantly the polymerization kinetics of methacrylate-anion in a wide pH range. The difference in the effect of various neutralizing agents and counterions seems to be due to their different capacity for adsorption at the ends of growing macroradicals, which sharply enhances the probability of chain propagation. The polymerization rate of methacrylic acid at pH = 3–4 sharply increases in the presence of pyridinium ions, the reason of this increase being probably the chemical activation of the methacrylic acid dimer. It has been found by the high-resolution NMR method that the neutralizing agent nature affects significantly the isomeric composition of the polymethacrylic acid macromolecules formed. It is shown that in principle it is possible to synthesize stereospecific polymers by radical polymerization of methacrylate-anion in aqueous media.