

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ
АКРИЛОНИТРИЛ — МАГНИЙ, ПОЛУЧЕННОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ, МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО
ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

В. А. Кабанов, Г. Б. Сергеев, В. П. Зубов, В. А. Каргин

В работах [1, 2] было показано, что при совместной конденсации молекулярных пучков некоторых неорганических веществ и мономеров на сильно охлажденную поверхность удается получить системы, в которых полимеризация этих мономеров протекает при весьма низких температурах с очень большой скоростью.

При этом в ряде случаев при диспергировании до молекулярных размешков активными инициаторами и катализаторами полимеризации оказываются неорганические вещества, которые в состоянии сформированных кристаллов вовсе не способны вызвать полимеризацию.

Одной из разновидностей таких систем являются замороженные атомно-молекулярные смеси металлического магния с мономерами винилового ряда типа акрилонитрила и метилметакрилата, получаемые совместной конденсацией в вакууме паров этих мономеров и магния на поверхности, охлаждаемой жидким азотом [1]. Полимеризация в этих системах начинается при температурах значительно ниже точек плавления мономеров и протекает с очень большими скоростями, иногда со скоростью взрыва. Так для атомно-молекулярной смеси акрилонитрил — Mg температура начала полимеризации лежит в области -140°C (температура плавления акрилонитрила равна -82°), а для смеси метилметакрилат — Mg в области -100° (температура плавления метилметакрилата равна -50°).

Механизм быстрой полимеризации этих мономеров, находящихся при указанных температурах в твердом состоянии, представляет значительный интерес. Маловероятно, что развитие реакционной цепи в замороженном мономере происходит по координационному или ионному механизму с участием ионной пары. Такой процесс должен быть связан с последовательным внедрением молекул мономера по месту активной ионной пары или координационного комплекса, что требует известной подвижности частиц в полимеризующейся системе. В самом деле, для осуществления полимеризации по любому из этих механизмов необходима по крайней мере миграция иона магния вдоль растущей цепи. В противном случае на конце цепи не сможет происходить возобновление активного координационного комплекса или ионной пары. При низких температурах в твердом мономере такая миграция вряд ли возможна. Во всяком случае она не может характеризоваться скоростью, соизмеримой с наблюдаемыми скоростями полимеризации.

Эти трудности не возникают, если предположить, что полимеризация замороженного твердого мономера происходит по радикальному механизму. В этом случае легко представить рост полимерной цепи как миграцию свободной валентности вдоль системы предварительно упорядоченных молекул мономера. Благодаря этой предварительной упорядоченности полимеризация может происходить с весьма высокими скоростями и характеризоваться меньшими отрицательными значениями энтропии активации.

Для проверки высказанного предположения мы воспользовались методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволившим непосредственно судить о присутствии свободных радикалов в полимеризующейся системе. С этой целью был применен видоизмененный вариант реактора, описанного в работе [1] (рис. 1). Прибор был изготовлен из кварца

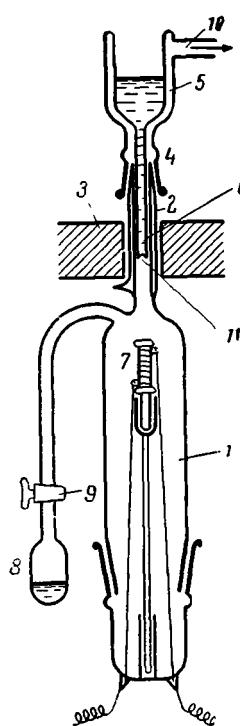


Рис. 1. Схема реактора

гидразила (ДФПГ) известной концентрации было установлено, что количество радикалов в системе составляет величину порядка 10^{18} рад/г. Величина *g*-фактора обнаруженных радикалов близка к величине *g*-фактора ДФПГ (2,0036).

Полимерные радикалы, образующиеся при полимеризации акрилонитрила, изучены в ряде работ. Наиболее детальные исследования принадлежат Инграму с сотр. [4], которые изучали фотополимеризацию акрилонитрила при комнатных и повышенных температурах. Было показано, в частности, что спектр образующихся при этом радикалов характеризуется синглетом с шириной линии 28 э. Меньшая ширина линии поглощения акрилонитрильного радикала в наших опытах, по-видимому, может быть связана большей упорядоченностью, которая возникает при полимеризации в системе, находящейся при температуре, близкой к температуре жидкого азота. Нам, как и Инграму, не удалось разрешить сверхтонкую структуру акрилонитрильного радикала. Возможно, что причиной этого являются особые свойства радикала или недостаточная чувствительность установки.

При повышении температуры до комнатной в наших опытах не наблюдалось гибели радикалов и заметного изменения их концентрации. Это означает, что образовавшиеся полимерные радикалы «захвачены» в структуре твердого полимера.

Мы наблюдали спектр ЭПР и после того, как образовавшийся полимер 25 мин. находился в соприкосновении с кислородом воздуха. Этот спектр представлен на рис. 3. Можно заметить изменения в спектре, вероятно связанные с изменением химической природы радикалов. На это же

и представлял собой удлиненный сосуд 1, заканчивающийся в верхней части трубкой 2 с тонкими двойными стенками, которая входила в 15-миллиметровое отверстие резонатора 3. Двойные стенки трубы 2 переходили в шлиф 4, при помощи которого трубка была соединена с ловушкой 5, заканчивающейся тонкостенным пальцем 6, доходившим до центра резонатора. В сосуде 1 была укреплена квартцевая электропечь 7, из которой осуществляли возгонку магния. Пары мономера поступали из ампулы 8, и скорость их подачи регулировали краном 9. Опыты проводили при непрерывной откачке прибора до высокого вакуума через отросток 10. При этом пары мономера и магния конденсировались на пальце 6, охлаждаемом жидким азотом, в углублении 11, точно установленном в центре резонатора. Через определенные промежутки времени непосредственно в процессе возгонки записывали спектры ЭПР. Для измерений ЭПР использовали установку, аналогичную описанной [3].

Сигнал поглощения наблюдался сразу же после начала конденсации смеси паров. (Контрольными опытами было установлено, что разделная конденсация паров магния и акрилонитрила в условиях опыта не приводит к появлению сигнала ЭПР.) Полученный спектр изображен на рис. 2. Он представляет собой синглет с шириной линии порядка 16 э.

Путем сравнения с образцом 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила (ДФПГ) известной концентрации было установлено, что количество радикалов в системе составляет величину порядка 10^{18} рад/г. Величина *g*-фактора обнаруженных радикалов близка к величине *g*-фактора ДФПГ (2,0036).

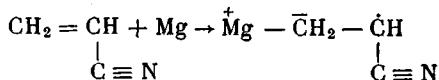
Полимерные радикалы, образующиеся при полимеризации акрилонитрила, изучены в ряде работ. Наиболее детальные исследования принадлежат Инграму с сотр. [4], которые изучали фотополимеризацию акрилонитрила при комнатных и повышенных температурах. Было показано, в частности, что спектр образующихся при этом радикалов характеризуется синглетом с шириной линии 28 э. Меньшая ширина линии поглощения акрилонитрильного радикала в наших опытах, по-видимому, может быть связана большей упорядоченностью, которая возникает при полимеризации в системе, находящейся при температуре, близкой к температуре жидкого азота. Нам, как и Инграму, не удалось разрешить сверхтонкую структуру акрилонитрильного радикала. Возможно, что причиной этого являются особые свойства радикала или недостаточная чувствительность установки.

При повышении температуры до комнатной в наших опытах не наблюдалось гибели радикалов и заметного изменения их концентрации. Это означает, что образовавшиеся полимерные радикалы «захвачены» в структуре твердого полимера.

Мы наблюдали спектр ЭПР и после того, как образовавшийся полимер 25 мин. находился в соприкосновении с кислородом воздуха. Этот спектр представлен на рис. 3. Можно заметить изменения в спектре, вероятно связанные с изменением химической природы радикалов. На это же

указывает и некоторое увеличение g -фактора, которое обнаруживается при совместной записи спектров ДФПГ и исследуемого радикала. Вопрос о природе этого радикала требует дальнейшего изучения.

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о том, что низкотемпературная полимеризация замороженного акрилонитрила в молекулярной смеси с магнием происходит по радикальному механизму. Образование радикалов, по-видимому, осуществляется при взаимодействии паров мономера и магния, например по реакции:



Эти радикалы вместе с избытком мономера конденсируются на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, и инициируют полимеризацию в замороженной смеси.

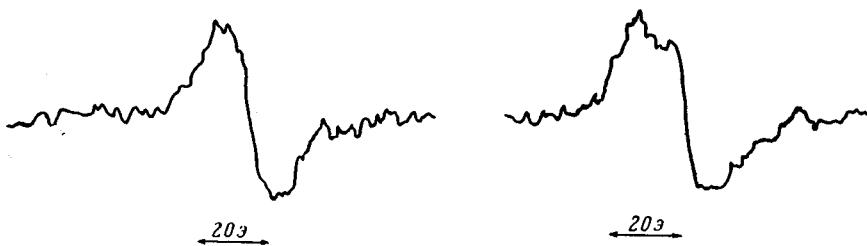


Рис. 2

Рис. 2. Спектр ЭПР акрилонитрильного радикала

Рис. 3

Рис. 3. Спектр ЭПР после 25-минутного пребывания полимера в контакте с кислородом воздуха

В дальнейшем предполагается подробнее изучить свойства радикалов, возникающих в данной системе, и исследовать методом ЭПР другие системы, получаемые методом молекулярных пучков.

Выводы

С помощью метода электронного парамагнитного резонанса изучена полимеризация в замороженной молекулярной смеси акрилонитрила и магния, полученной методом молекулярных пучков. Полимеризация в этой системе происходит по радикальному механизму. Инициирование полимеризации, по-видимому, осуществляется радикалами, образующимися при взаимодействии паров магния и акрилонитрила и конденсирующимися вместе с избытком мономера на охлажденную поверхность.

Московский государственный
университет

Поступила в редакцию
15 X 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед. 1, 265, 1959.
2. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1422, 1959.
3. А. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов, ПТЭ, 1959, № 1, 92.
4. D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, Trans. Faraday Soc., 54, 409, 1958.

ELECTRON RESONANCE STUDY OF POLYMERIZATION IN THE ACRYLONITRILE — MAGNESIUM SYSTEM OBTAINED BY MOLECULAR BEAM CONDENSATION

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

С у м м а г у

Polymerization in a frozen molecular mixture of acrylonitrile and magnesium obtained by the molecular beam method has been studied with the aid of electron resonance. The process has been shown to take place by a radical mechanism. Initiation of the polymerization is evidently accomplished by radicals formed during interaction of magnesium vapor and acrylonitrile. The radicals are condensed together with excess monomer on the cooled surface and initiate the polymerisation in the solid state.