

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

**В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Б. Голубев,
В. А. Кабанов, В. А. Каргин**

Известно, что соли металлов переменной валентности обычно ингибируют радикальную полимеризацию. Однако в присутствии таких солей, как LiCl , MgCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 , скорость полимеризации винильных мономеров с функциональными группами, образующими координационные

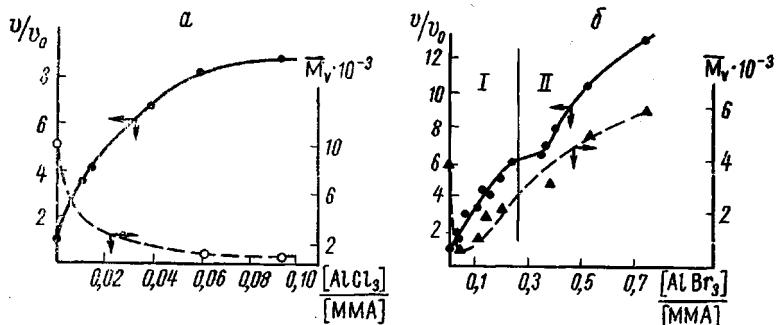


Рис. 1. Отношение скоростей полимеризации MMA (v / v_0) в присутствии AlX_3 к скорости полимеризации чистого MMA и молекулярные веса полимеров как функция отношения $[\text{AlX}_3]/[\text{MMA}]$:

а — для $\text{X} = \text{Cl}$, 15° , $\lambda = 365 \text{ нмк}$, $[\text{Pb}] = 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; *б* — для $\text{X} = \text{Br}$, 20° , $\lambda = 313 \text{ нмк}$

комpleksы с катионами соли, возрастает [1—6]. Механизм ускорения до сих пор остается неясным.

Цель работы — изучение механизма полимеризации в присутствии неорганических комплексообразователей на примере полимеризации метилметакрилата (ММА).

Добавление AlCl_3 к MMA ускоряет полимеризацию этого мономера, инициированную УФ-облучением в присутствии фотосенсибилизаторов (перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК)) (рис. 1, *a*). Скорость полимеризации возрастает вплоть до мольных соотношений $\text{AlCl}_3 : \text{MMA} \approx 0,1$, а затем достигает предела. Возрастание скорости сопровождается резким снижением молекулярного веса *. Ускорение наблюдается и в системе MMA — AlBr_3 как в присутствии, так и в отсутствие фотосенсибилизаторов. Последняя система удобнее для изучения, так как AlBr_3 значительно лучше растворим в MMA. Полученные данные представлены на рис. 1, *b*. При относительно малых содержаниях AlBr_3 наблюдаемые зависимости качественно согласуются с представленными на рис. 1, *a* (область *I*). В этой области порядок реакции по интенсивности инициирующего излучения составляет 0,5, что соответствует литературным данным [4, 6] о кинетике полимеризации MMA в присутствии ZnCl_2 . Однако дальнейшее увеличение содержания AlBr_3 приводит к дополнительному возрастанию скорости реакции. Молекулярный вес также возрастает и становится даже выше, чем при полимеризации в отсутствие комплексообразователя (область *II*). Одновременно наблюдается возрастание порядка реакции по интенсивности, который при молекулярном соотношении $\text{AlBr}_3 : \text{MMA} = 0,7$ достигает 0,8. Эти факты свидетельст-

* Эти данные получены В. В. Мальцевым.

вуют об изменении механизма процесса при переходе из области I в область II.

Резкое увеличение скорости полимеризации и стремление ее к предельному значению при соотношениях мономер : комплексообразователь, существенно меньших стехиометрических (рис. 1, а и б, область I), легко объяснить, если принять, что константа скорости (k_p') присоединения мономера к радикалу, связанному с комплексообразователем, выше, чем константа скорости роста цепи с участием радикала, не связанного в комплексе (k_p), константы скорости обрыва для всех радикалов одинаковы, а скорость инициирования существенно не меняется [6]. В пользу последнего

предположения свидетельствует также тот факт, что константы скорости фотохимического распада динитрила азобизомасляной кислоты (ДАК) в чистом метил-

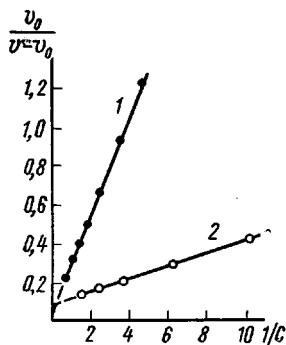


Рис. 2

Рис. 2. $v_0 / (v - v_0)$ как функция $1/C$ для системы MMA — AlBr_3 (1) и системы MMA — AlCl_3 (2)

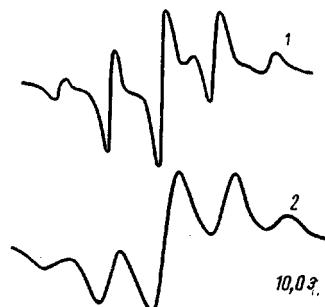


Рис. 3

Рис. 3. Спектры ЭПР застрявших радикалов ПММА при полимеризации чистого MMA (1) и в системе MMA — AlBr_3 (2) при $[\text{AlBr}_3]/[\text{MMA}] = 0,9$

пропионате — гидрированном аналоге MMA и в растворе AlBr_3 в метилпропионате (0,98 моль/л) практически одинаковы, а скорость полимеризации MMA в присутствии ДАК возрастает таким же образом, как в отсутствие сенсибилизатора (рис. 1, б). Рассмотрение соответствующей кинетической схемы для области концентраций комплексообразователя существенно меньших концентраций мономера приводит к следующему выражению:

$$\frac{v_0}{v - v_0} = \frac{k_p M}{(k_p' - k_p) K} \frac{1}{C} + \frac{k_p}{k_p' - k_p}, \quad (1)$$

где v и v_0 — соответственно скорости полимеризации в присутствии и в отсутствие комплексообразователя, M — концентрация мономера, C — концентрация комплексообразователя, K — константа равновесия $R_C + M \rightleftharpoons R + M_C$ (где R_C и M_C , R и M — соответственно радикалы и мономеры, связанные и не связанные с комплексообразователем). На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости, спрямленные в координатах уравнения (1). Из этих зависимостей оценены значения K и k_p'/k_p . Для системы MMA — AlCl_3 $K \approx 27$, $k_p'/k_p \approx 13$; для системы MMA — AlBr_3 $K \approx 1,2$, $k_p'/k_p \approx 32$.

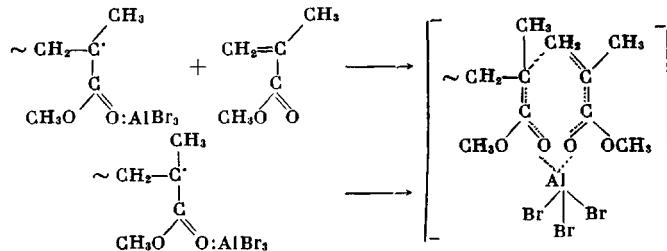
В только что проведенном рассмотрении мы пренебрегли возможным изменением реакционной способности двойных связей мономера, взаимодействующего с комплексообразователем. Справедливость такого допущения до некоторой степени подтверждается данными ИК-спектроскопии. В спектре комплекса наблюдается существенное смещение полосы валентных колебаний $C=O$ (1574 см^{-1} вместо 1725 см^{-1} для чистого MMA). Частота ва-

валентных колебаний двойной связи изменяется очень мало (1636 вместо 1645 cm^{-1} для чистого ММА).

Изменение свойств ПММА-радикалов при взаимодействии с комплексообразователями подтверждается также данными ЭПР (рис. 3). В спектре захваченных радикалов в комплексе ММА — AlBr_3 разрешенность спектра значительно хуже и ширина центральной линии на 9 э больше, чем в спектре обычных ПММА-радикалов. В присутствии соединений Al, способность которых к комплексообразованию значительно ослаблена ($\text{Al}(\text{изо}-\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{AlBr}_3 \cdot \text{хинолин}$), уширение центральной линии не превышает 0,8 э, что совпадает с теоретической оценкой возможного диполь-дипольного уширения на атоме алюминия. Следовательно, изменения в спектре ЭПР радикалов, связанных с AlBr_3 , обусловлено тем, что вероятность пребывания неспаренного электрона на атоме алюминия (магнитный момент $\mu_{\text{Al}} = 3,6409$, ядерных спин $5/2$) отлична от нуля. Оценка спиновой плотности на атоме алюминия, проведенная в соответствии с данными работы [7], дает величину $\sim 1\%$. Уширение центральной линии наблюдается также в системах ММА — AlCl_3 (3,3 э при $[\text{AlCl}_3] : [\text{MMA}] = 0,8$), ММА — BeBr_2 и ММА — BeCl_2 (при $[\text{BeX}_2] : [\text{MMA}] = 1$ соответственно 1,6 и 0,3 э ($\mu_{\text{Be}} = 1,1774$, ядерный спин $3/2$)). В спектрах ПММА-радикалов, полученных в присутствии ZnCl_2 , как и следовало ожидать, уширения линий не наблюдается (основные изотопы цинка не имеют магнитного момента). Уширение появляется лишь при использовании $\text{Zn}^{67}\text{Cl}_2$, хотя эффект в последнем случае невелик из-за низкого значения магнитного момента ядра Zn^{67} ($\mu_{\text{Zn}} = 0,8738$, ядерный спин $5/2$). Таким образом, экспериментальные данные вполне согласуются с допущениями об ускорении реакции роста цепи, обусловленном взаимодействием растущих радикалов с молекулами комплексообразователей.

Уменьшение молекулярного веса полимера в области небольших величин мольных отношений $\text{AlBr}_3 : \text{MMA}$, видимо, связано с передачей цепи, в которой участвуют молекулы комплексообразователя.

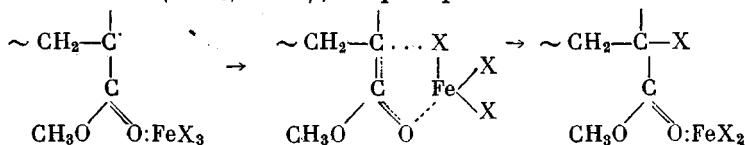
Механизм роста цепи с участием комплексообразователя гипотетически можно представить следующей схемой:



Согласно этой схеме передача электрона присоединяющейся молекуле мономера происходит в циклическом активированном комплексе через атом металла комплексообразователя. Предполагается, что такой акт протекает с большей эффективностью, чем присоединение мономера к радикалу по обычному механизму. Передача электрона через атом металла возможна в случае металлов с нестабильными низшими валентными состояниями (Zn , Be , Mg , Al). Например, известно, что Mg^+ является сильнейшим донором электрона [8]. Большее уширение линий или, что то же самое, большая плотность неспаренного электрона на атоме Al в случае AlBr_3 , по сравнению с AlCl_3 , хорошо коррелирует с большим возрастанием k_p с AlBr_3 , установленным выше. Естественно, что при таком рассмотрении термин «активация радикала» не следует понимать в рамках теории идеальной радикальной реакционности.

Если низшее валентное состояние металла достаточно стабильно, то взаимодействие радикала с молекулой комплексообразователя приводит к обрыву цепи, так как электрон «застрекает» на атоме металла. Такой

механизм, по-видимому, может иметь место в случае солей металлов переменной валентности (FeX_3 , CuX_2), например:



Однако допущение об активации комплексно связанных радикалов недостаточно для объяснения ускорения полимеризации и возрастания молекулярного веса и порядка реакции по интенсивности УФ-света при высоких содержаниях AlBr_3 (рис. 2, область II). Можно допустить, что при высоких концентрациях AlBr_3 мономерные комплексы образуют подвижные упорядоченные агрегаты (лабильные заготовки) [9], в которых создаются оптимальные условия для прорастания полимерных цепочек, подобно тому, как это имеет место в жидких кристаллах мономеров [10], при фазовых переходах в твердых мономерах [11] и т. д.

Выходы

- Обнаружено ускорение фотоинициированной полимеризации метилметакрилата в присутствии AlCl_3 и AlBr_3 .
- Наблюдаемые кинетические зависимости при малых содержаниях AlX_3 объясняны предположением об активации радикалов роста цепи комплексообразователями.
- Свойства комплексно связанных радикалов исследованы методом ЭПР.
- Предложен механизм активации радикалов металлами с нестабильными низкими валентными (ZnX_2 , AlX_3) состояниями и ингибирования радикальной полимеризации металлами с устойчивыми низкими валентными состояниями (FeX_3 , CuX_2).
- Закономерности полимеризации при содержаниях комплексообразователя, близких к стехиометрическим, объяснены возникновением лабильных заготовок в роях комплексно связанных мономерных молекул.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

- I. Parrod, H. Monteiro, Compt. rend. 251, 2026, 1960.
- C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Proc. Roy. Soc., A241, 364, 1226, 1957.
- C. H. Bamford, D. D. Jenkins, R. Johnston, J. Polymer Sci., 5, 120, 355, 1950.
- C. H. Bamford, S. Grumby, R. P. Waupole, Nature, 209, 292, 1966.
- В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 2, 765, 1960; В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Тезисы докладов на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Прага, 1965; В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев, В. Ф. Кулакова, В. А. Кабанов, Л. С. Поляк, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Токио, 1966.
- M. Yamoto, F. Otsu, S. Shemizu, Makromolek. Chem., 65, 174, 180, 194, 1963.
- Г. К. Боресков, В. В. Казанский, Ю. А. Мищенко, Г. В. Парицкий, Докл. АН СССР, 157, 384, 1964.
- M. D. Rausch, W. E. McEwen, J. Kleinberg, Chem. Revs., 57, 427, 1957.
- Ю. Б. Америк, Е. А. Кренцель, Ю. Константинов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Токио, 1966.
- В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, В. П. Зубов, Докл. АН СССР, 141, 389, 1961.
- В. А. Кабанов, И. М. Паписов, А. Н. Гвоздецкий, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1787, 1965.