

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XI

1969

№ 12

УДК 678.744:678.01:53

ОБНАРУЖЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНО-СВЯЗАННЫХ  
РАДИКАЛОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
МЕТОДОМ ЭПР

В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Л. И. Валуев,  
Г. С. Наумов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин

Введение солей непереходных металлов, образующих комплексы с мономерами, позволяет существенно увеличивать скорость радикальной гомополимеризации и влиять на состав сополимеров, получаемых в таких системах [1—10]. В работах [6, 8] на основании кинетических данных по полимеризации в системе метилметакрилат —  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{AlBr}_3$  мы предположили, что существенную роль в механизме радикальной полимеризации в присутствии комплексообразователей играет взаимодействие последних с радикалами роста цепи. В результате такого взаимодействия реакционная способность радикала может существенно измениться. В настоящей работе ставится задача обнаружения и исследования комплексно-связанных радикалов полиметилметакрилата (ПММА) методом ЭПР. В качестве комплексообразователей были использованы  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{GaCl}_3$ . Возрастание скорости полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  и  $\text{ZnCl}_2$  было обнаружено в работах [2, 4—6, 8]. В предварительных опытах нами было показано, что введение  $\text{GaCl}_3$  также вызывает возрастание скорости фотополимеризации MMA (в 6 раз при увеличении мольного отношения  $[\text{GaCl}_3] / [\text{MMA}]$  до 0,5).

Экспериментальная часть

Метилметакрилат отмывали от ингибитора, сушили над  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли в вакууме согласно общепринятым методикам, затем дополнительно тщательно сушили над гидридом кальция.

Комплексообразователи  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{GaCl}_3$  очищали многократной перегонкой в специально сконструированных установках. Все соли, кроме  $\text{AlCl}_3$ , перегоняли в вакууме ( $10^{-4}$  мм) в токе чистого аргона. Критерием чистоты солей была их полная растворимость в MMA до соотношений MMA: соль, близких к 1 : 1. Приготовление растворов солей в MMA производили смешением дозированных количеств компонентов в цельнопаянных стеклянных приборах в условиях, исключающих попадание влаги, воздуха и следов смазки. Инициирование процесса полимеризации проводили путем облучения образцов нефильтрованным УФ-светом лампы ДРШ-500. Спектры захваченных радикалов записывали при комнатной температуре и температуре жидкого азота на радиоспектрометрах РЭ-1301 и JES-P-10. ИК-спектры комплексов снимали в вакуумной кювете; комплекс получали путем конденсации паров MMA на пленку предварительно возгоннанного галогенида металла. Спектры регистрировали на спектрофотометре ИКС-22.

Комpleксы MMA с галогенидами металлов. ИК-спектры комплексов MMA с  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$  и  $\text{ZnCl}_2$  приведены на рис. 1. Из приведенных спектров видно, что полоса карбонильной группы в комплексе заметно сдвинута по сравнению с чистым мономером в сторону больших длин волн. Значения этих сдвигов приведены ниже.

Сдвиг частоты колебаний группы $C=O$	$AlBr_3$	$AlCl_3$	$GaCl_3$	$ZnCl_2$
Комплексы MMA	$-145 \text{ см}^{-1}$	$-135 \text{ см}^{-1}$	$-155 \text{ см}^{-1}$	$-113 \text{ см}^{-1}$
Комплексы этилацетата [11, 12]	$-138 \text{ см}^{-1}$	$-117 \text{ см}^{-1}$	$-141 \text{ см}^{-1}$	$-98 \text{ см}^{-1}$

Здесь же приведены для сравнения сдвиги полосы карбонильной группы в аналогичных комплексах этилацетата — насыщенного аналога MMA, взятые из [11, 12]. В этих же работах было предложено оценивать относительную прочность комплексов разных галогенидов по величине смещения полосы поглощения карбонильной группы. Положение полосы двойной связи ( $\nu = 1640 \text{ см}^{-1}$ ) существенных изменений при комплексообразовании не претерпевает. Отсюда следует, что комплекс образуется путем присоединения молекулы галогенида металла к карбонильной группе MMA.

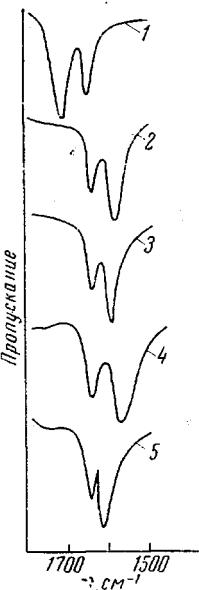


Рис. 1. ИК-спектры MMA и его комплексов:

- 1 — MMA; 2 — MMA —  $AlBr_3$ ;
- 3 — MMA —  $AlCl_3$ ;
- 4 — MMA —  $GaCl_3$ ;
- 5 — MMA —  $ZnCl_2$

Получение комплексов УФ-светом (температура  $-80^\circ$ ). В этих условиях полимеризация практически не идет и радикалы стабилизируются не в вязкой полимерной матрице, а в твердом кристаллическом комплексе. В обоих случаях спектры оказались идентичными.

Введение  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$  и  $GaCl_3$  вызывает заметные и закономерные изменения в спектрах ЭПР захваченных радикалов ПММА. И только введение  $ZnCl_2$  не приводило к изменению вида спектров. Некоторые из полученных спектров приведены на рис. 2. Приведенные спектры относятся к образцам, содержащим примерно одинаковое число радикалов  $3 \cdot 10^{17}$ — $5 \cdot 10^{17}$  в  $1 \text{ см}^3$ . Все образцы при  $77^\circ \text{K}$  испытывают сильное сверхвысокочастотное насыщение, такое же, как и образцы чистого ПММА. Вид спектров не зависит от времени облучения и концентрации радикалов. Все это исключает возможность объяснения наблюдаемых изменений в спектрах за счет спин-спинового взаимодействия между радикалами. Естественно искать объяснения наблюдаемым изменениям в спектрах во взаимодействии неспаренного электрона с ядрами Al и Ga, имеющими магнитные моменты (ядро алюминия имеет спин  $s = 5/2$  и магнитный момент  $\mu = 3,64$  ядерных магнетона; галий содержит два изотопа со спином  $s = 3/2$  и маг-

нитный момент  $\mu = 1,73$  ядерных магнетона). Следует отметить, что ИК-спектр комплекса MMA —  $ZnCl_2$  был изучен в работах [5, 13]. Однако вид спектра в области  $1730$ — $1600 \text{ см}^{-1}$ , и в частности положение полосы группы  $C=O$ , сильно отличались от приведенных на рис. 1. Эти различия, по-видимому, объясняются частичным гидролизом комплекса в условиях, в которых проводился эксперимент в этих работах.

**Комpleксы радикалов ПММА с галогенидами металлов.** Можно было предположить, что радикалы ПММА также будут взаимодействовать с молекулой комплексообразователя, что должно проявиться в спектрах ЭПР этих радикалов.

Нами были исследованы спектры ЭПР захваченных радикалов ПММА в системах, содержащих различное количество комплексообразователя. Для получения этих спектров растворы комплексообразователей в MMA облучали при комнатной температуре до тех пор, пока система за счет полимеризации не становилась настолько вязкой, чтобы радикалы в ней могли стабилизироваться. При соотношении мономер : комплексообразователь = 1 : 1 сравнительно легко выделяется кристаллический комплекс такого же состава. Нами были получены спектры ЭПР радикалов, образующихся при облучении комплексов УФ-светом (температура  $-80^\circ$ ). В этих условиях полимеризация практически не идет и радикалы стабилизируются не в вязкой полимерной матрице, а в твердом кристаллическом комплексе. В обоих случаях спектры оказались идентичными.

Введение  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$  и  $GaCl_3$  вызывает заметные и закономерные изменения в спектрах ЭПР захваченных радикалов ПММА. И только введение  $ZnCl_2$  не приводило к изменению вида спектров. Некоторые из полученных спектров приведены на рис. 2. Приведенные спектры относятся к образцам, содержащим примерно одинаковое число радикалов  $3 \cdot 10^{17}$ — $5 \cdot 10^{17}$  в  $1 \text{ см}^3$ . Все образцы при  $77^\circ \text{K}$  испытывают сильное сверхвысокочастотное насыщение, такое же, как и образцы чистого ПММА. Вид спектров не зависит от времени облучения и концентрации радикалов. Все это исключает возможность объяснения наблюдаемых изменений в спектрах за счет спин-спинового взаимодействия между радикалами. Естественно искать объяснения наблюдаемым изменениям в спектрах во взаимодействии неспаренного электрона с ядрами Al и Ga, имеющими магнитные моменты (ядро алюминия имеет спин  $s = 5/2$  и магнитный момент  $\mu = 3,64$  ядерных магнетона; галий содержит два изотопа со спином  $s = 3/2$  и маг-

нитными моментами 2,02 и 2,56 ядерного магнетона). В естественной смеси изотопов цинка преобладают ядра, не имеющие ядерного спина, поэтому введение  $ZnCl_2$  обычного изотопного состава никаких изменений в спектре ЭПР не вызывает.

При рассмотрении причин, вызывающих уширение (на 7 эрстед для комплекса с  $AlBr_3$  — MMA состава 1:1) или усложнение спектра ЭПР захваченных радикалов ПММА (в случае комплексов MMA с  $GaCl_3$  и  $AlCl_3$ ) в присутствии комплексообразователя следует сразу исключить

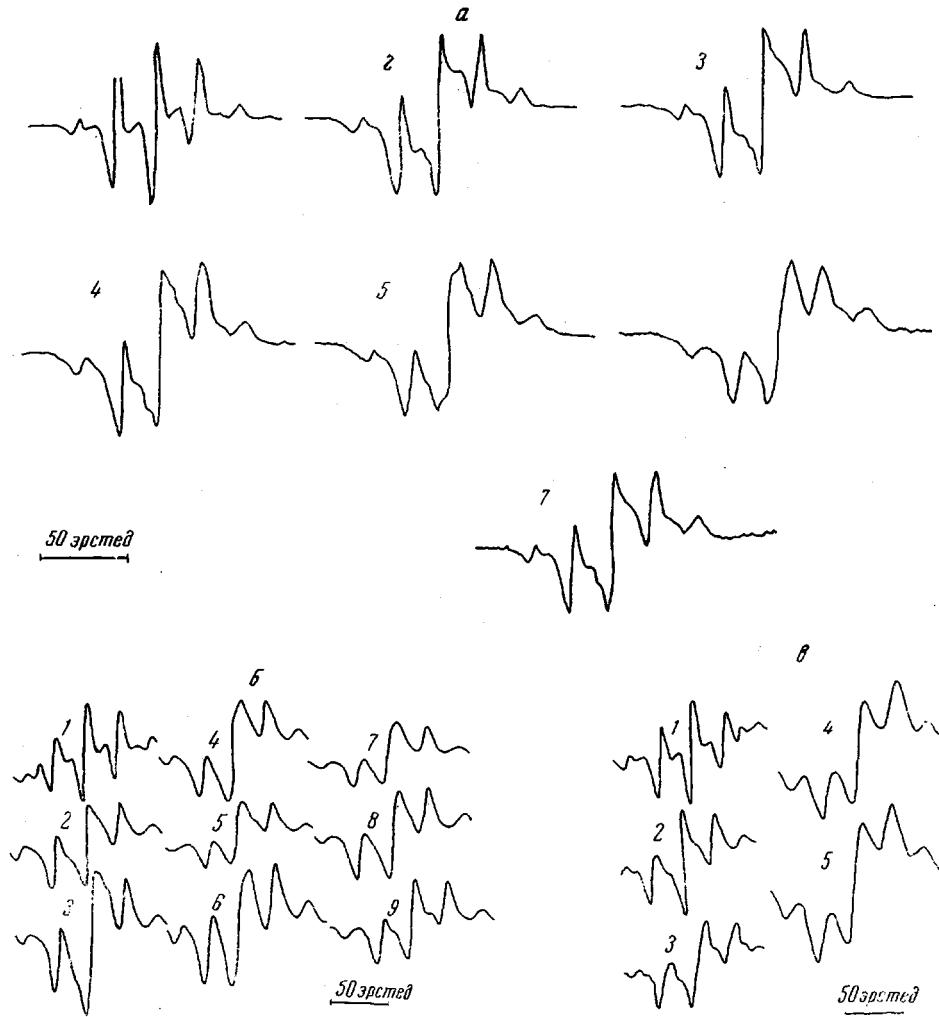


Рис. 2. Спектры ЭПР захваченных радикалов ПММА в зависимости от соотношения  $[GaCl_3] / [MMA]$  (a),  $[AlCl_3] / [MMA]$  (б) и  $[AlBr_3] / [MMA]$  (в) в исходной системе:  
 а — 1 — 0; 2 — 0,172; 3 — 0,2; 4 — 0,32; 5 — 0,5; 6 — 1,0; 7 — спектр, моделирующий  $[GaCl_3] / [MMA] = 0,2$ ; 6 — 2 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,4; 5 — 0,5; 6 — 0,6; 7 — 0,8; 8 — 0,936 и 9 — 1,0;  
 б — 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,5; 4 — 0,9; 5 — 1,0

возможность влияния универсального диполь-дипольного взаимодействия между неспаренным электроном радикала и ядрами атомов металла. Нетрудно подсчитать, что при разумных допущениях о средних расстояниях между неспаренным электроном и ядром атомов металла уширение из-за диполь-дипольного взаимодействия должно составить не более 1—1,5 эрстед. Действительно, если в мономер вводить неспособные к комплексообразованию с MMA изопропилат алюминия или комплекс бромистого алюминия с хинолином, то уширение не превышает 0,8 эрстед, хотя и в этих случаях

остается полная возможность проявления диполь-дипольного взаимодействия. Равным образом диполь-дипольное взаимодействие не может объяснить заметного усложнения спектра, которое наблюдается для комплексов MMA с  $\text{GaCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ , так как при хаотической ориентации радикалов и молекул галогенида металла может наблюдаться лишь непрерывное уширение спектра, но не его усложнение. Таким образом, универсальное диполь-дипольное взаимодействие радикалов с ядрами атомов комплексообразователя, для проявления которого достаточно простого присутствия молекул галогенида металла рядом с радикалом ПММА, не может объяснить наблюдавшихся эффектов. Их причину следует искать во взаимодействии неспаренного электрона радикала ПММА с ядром атома металла, координационно связанным с карбонильной группой радикала. В этом случае неспаренный электрон радикала имеет отличную от нуля вероятность нахождения на атомной орбитали атома металла, что должно привести к расщеплению линий спектра ЭПР радикала на несколько компонент, число которых определяется ядерным спином атома данного металла.

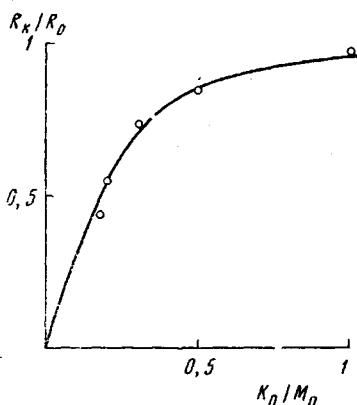
Если плотность неспаренного электрона на атоме комплексообразователя невелика, а линии спектра радикала в твердой фазе достаточно широки, то вместо расщепления будет наблюдаться только уширение линий спектра ЭПР радикала. Поэтому в спектре

Рис. 3. Зависимость доли комплексно-связанных радикалов ПММА ( $R_k / R_0$ ) от мольной доли комплексообразователя ( $K_0 / M_0$ ) в системе MMA —  $\text{GaCl}_3$

ЭПР захваченных радикалов в системах, содержащих различное количество комплексообразователей, можно было в общем случае ожидать наложения друг на друга по крайней мере двух спектров — узкого, соответствующего не связанным в комплекс радикалам ПММА, и широкого, соответствующего радикалам, связанным в такой комплекс. Если в системе могут существовать несколько комплексов различного состава, то суммарный спектр будет определяться наложением всех спектров.

Наложение двух спектров, узкого и широкого, как видно из рис. 2, наиболее четко видно в системе MMA —  $\text{GaCl}_3$ . В этом случае, по-видимому, в системе имеются только два типа радикалов, каждый из которых дает свой вклад в суммарный спектр. Такие спектры хорошо моделируются при совместной записи двух одновременно помещенных в резонатор образцов — чистого ПММА и комплекса состава 1 : 1, где, как это видно, например, из рисунка 2, относительное количество не связанных в комплекс радикалов незначительно. Это позволило путем сравнения экспериментальных спектров с модельными рассчитать относительную долю обоих типов радикалов в образцах, содержащих промежуточные концентрации комплексообразователя. Результаты расчета приведены на рис. 3. Из этого рисунка видно, что комплексообразователь сильнее связывается с карбонильной группой радикала, чем с карбонильной группой мономера или полимерного звена. Эффективная константа равновесия  $R^\cdot + M(P)K \rightleftharpoons R^\cdot K + M(P)$  для случая  $\text{GaCl}_3$  равна 3, где  $R^\cdot$  — радикал ПММА,  $M(P)$  — мономер или полимерное звено,  $K$  — комплексообразователь. Вывод о большой прочности комплекса типа  $R^\cdot K$  по сравнению с комплексом типа  $M(P)K$  подтверждает предположение, высказанное ранее на основании кинетических данных [6, 8].

Введение в качестве комплексообразователей хлорида и бромида алюминия также приводит к закономерным изменениям спектра, причем в случае  $\text{AlCl}_3$ , как и в случае  $\text{GaCl}_3$  в спектре наблюдается нахождение



двух сигналов с различной шириной индивидуальных компонент, однако низкая разрешенность спектра не позволяет провести их раздельную количественную оценку. При мольном соотношении  $[AlCl_3] / [MMA] = 0,5 : 1$  в исходном образце узкий спектр, отвечающий радикалам, не вошедшим в комплекс, исчезает и, по-видимому, указывает на еще большую относительную устойчивость комплекса  $AlCl_3$  с радикалом по сравнению с  $GaCl_3$ . При большем относительном содержании  $AlCl_3$  весь спектр несколько сужается, оставаясь однородным. Причина этого последнего явления пока остается непонятной.

При увеличении доли  $AlBr_3$  в образце наблюдается монотонное уширение компонент спектра, но расщепления спектра не наблюдается. Плохая разрешенность спектра (в случае  $AlCl_3$ ) или полное отсутствие видимого расщепления спектра на широкий и узкий (в случае  $AlBr_3$ ) могут быть связаны с тем, что в системе образуются несколько типов комплексов, различающихся по своему составу. В таком случае суммарный спектр ЭПР является наложением спектров этих комплексов.

Исходя из величины уширения спектра ЭПР комплексно-связанных радикалов по сравнению со спектром исходного радикала ПММА, можно оценить величину плотности неспаренного электрона на атоме металла-комплексообразователя. Пользуясь данными работы [14], нетрудно подсчитать, что уширению спектра при введении  $AlBr_3$  и  $AlCl_3$  на 7 и 10 эрстед соответствует плотность неспаренного электрона на атоме алюминия, равная 0,4 и 0,6 % соответственно.

Как уже указывалось, введение в качестве комплексообразователя  $ZnCl_2$  обычного изотопного состава изменений в спектрах ЭПР не вызывает.

Нами были проведены опыты, когда в мономер вводили  $ZnCl_2$ , содержащий 40 % изотопа  $Zn^{67}$  ( $s = 5/2$ ,  $\mu = 0,87$ ). В этом случае в спектрах ЭПР также наблюдали изменения, хотя из-за малой величины магнитного момента и невысокой степени обогащения они сводились только к некоторому подъему крыльев отдельных компонент спектров. С помощью построения модельных спектров нетрудно показать, что этот эффект соответствует теоретически ожидаемому.

## Выводы

1. Обнаружено изменение спектров ЭПР захваченных полиметилметакрилатных радикалов в присутствии комплексообразователей —  $GaCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$  и  $Zn^{67}Cl_2$ .

2. Было показано, что наблюдаемые изменения спектров (появление дополнительных линий в системах, содержащих  $GaCl_3$  и  $AlCl_3$ , и уширение спектра в случае  $AlBr_3$  и  $Zn^{67}Cl_2$ ) обусловлены взаимодействием неспаренного электрона ПММА радикала с ядром атома металла в комплексно-связанном радикале.

3. В системе ММА —  $GaCl_3$  рассчитано соотношение свободных и комплексно-связанных радикалов в зависимости от содержания комплексообразователя. Показано, что комплекс галогенида металла с радикалом прочнее соответствующего комплекса с мономером или с полимером.

Московский государственный  
университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
2 XII 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Proc. Roy. Soc., A241, 1266, 364, 1957.
2. C. H. Bamford, S. Brumby, R. P. Wayne, Nature, 209, 292, 1966.
3. J. Parrot, H. Monteiro, Compt. Rend., 251, 2026, 1960.
4. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 2, 765, 1960.
5. M. Imoto, T. Otsu, S. Shemizu, Makromolek. Chem., 65, 174, 180, 194, 1963.
6. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Б. Глубев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 69, 667, 1967.

7. В. Ф. Кулікова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 299, 1967.
  8. V. P. Zubov, M. B. Lachinov, V. B. Golubev, V. F. Kulikova, V. A. Kabanov, L. S. Polak, V. A. Kargin, J. Polymer Sci., C23, 147, 1968.
  9. S. Tazuke, N. Sato, S. Okamura, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2461, 1966.
  10. S. Tazuke, K. Tsuji, T. Ionezawa, S. Okamura, J. Polymer Sci., C23, 141, 1968.
  11. M. F. Lappert, J. Chem. Soc., 1961, 817; 1962, 542.
  12. Д. С. Быстров, Б. К. Назаров, Докл. АН СССР, 148, 1335, 1963.
  13. Н. Hirai, S. Okuzawa, T. Ikegami, S. Mikishima, J. Fac. of Engineering Univ. of Tokyo, 29, 115, 1967.
  14. Г. К. Боресков, В. В. Казанский, Ю. А. Мищенко, Г. В. Парийский, Докл. АН СССР, 157, 384, 1964.
- 

**OBSERVATION AND STUDIES OF COMPLEXED  
POLYMETHYLMETHACRYLATE RADICALS BY MEANS OF EPR METHOD**

*V. B. Golubev, V. P. Zubov, L. I. Valuev,  
G. S. Naumov, V. A. Kabanov, [V. A. Kargin]*

Summary

ESR spectra of trapped polymethylmethacrylate (PMMA) radicals are changed in presence of the complexing agents  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  and  $\text{Zn}^{67}\text{Cl}_2$ . Structure and relative strength of the complexes which these salts form with methylmethacrylate (MMA) have been estimated by means of infrared spectroscopy. It has been shown, that the changes in ESR-spectra (appearance of additional lines in the systems containing  $\text{GaCl}_3$  and  $\text{AlCl}_3$  and widening of the spectrum in the case of  $\text{AlBr}_3$  and  $\text{Zn}^{67}\text{Cl}_2$ ) are resulted from interaction of the unpaired electron of PMMA-radical with the nucleus of the metal atom in the complex. In the system MMA- $\text{GaCl}_3$  the ratio of free and complexed radicals has been calculated as a function of the complexing agent content. The complex of metal halide with the radical has been shown to be more stable than the corresponding complex with the monomer or with the polymer.