

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ SnCl_4**

**Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Н. Л. Морозова,
Н. А. Сенина**

Известно, что соли металлов могут активировать радикальную полимеризацию некоторых мономеров [1—4]. Суждения о механизме явления остаются до сих пор предположительными, недостаточно изучена также кинетика полимеризации в присутствии солей. С целью расширения сведений об активирующем действии солей мы предприняли исследование

радикальной полимеризации и сополимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии SnCl_4 .

Из данных рис. 1 следует, что добавки незначительных количеств SnCl_4 приводят к существенному увеличению скорости полимеризации MMA и понижению характеристической вязкости полимера. Характер и величина эффекта зависят от типа применяемого инициатора. На всех кривых относительных скоростей наблюдается эффект достижения постоянных значений при содержании $\text{SnCl}_4 \sim 0,1$ моля по отношению к MMA. При вещественном инициировании дальнейшее увеличение содержания SnCl_4 вновь приводит к увеличению скорости. Из рис. 2 видно, что отмечаемое выше запределивание чувствительно к содержанию в системе свободных радикалов. Между относительной концентрацией SnCl_4 , при которой достигается постоянная скорость, и корнем квадратным из концентрации инициатора — величиной, пропорциональной стационарной концентрации радикалов, — существует явная связь.

При радикальной сополимеризации MMA с винилиденхлоридом (ВДХ) добавки SnCl_4 приводят к увеличению скорости процесса и повышению содержания MMA в сополимере. Для всех исследован-

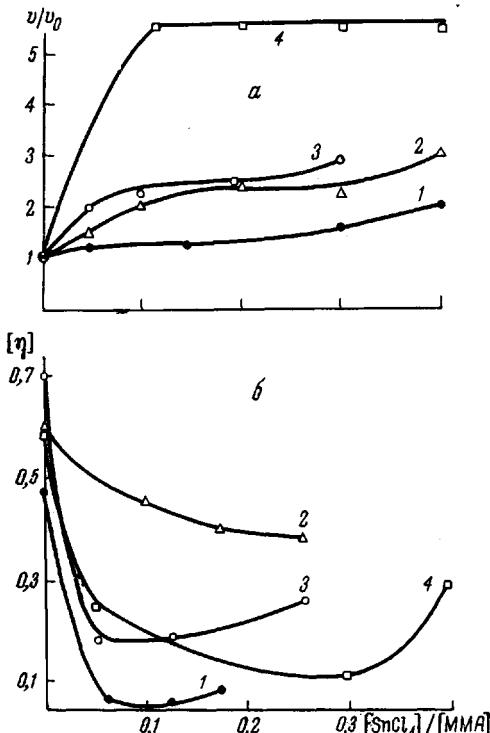


Рис. 1. Относительные скорости полимеризации MMA (a) и характеристические вязкости ПММА (б) в присутствии SnCl_4 , 40°, v_0 — скорость полимеризации чистого MMA:

1 — циклогексилпероксидикарбонат (ДЦК) — 0,05 вес.%; 2 — динитрил азотомасляной кислоты (ДАК) — 0,2 вес.%; 3 — перекись бензоила (ПБ — 0,2 вес. %, 4 — УФ-облучение

ных нами инициаторов на соответствующих каждому из них кривых «состав сополимера — относительная концентрация SnCl_4 » при постоянной относительной исходной концентрации мономеров наблюдается быстрое запределивание при содержании SnCl_4 существенно меньшем (примерно в 10 раз) по сравнению с MMA. Предельные значения состава сополимера были взяты для построения кривых «состав сополимера — состав исходной смеси мономеров» (рис. 3) и определения по ним относительных активностей методом Файнемана — Росса [5]. В отсутствие SnCl_4 $r_1 =$

$= 0,3 \pm 0,02$; $r_2 = 3,2 \pm 0,04$. С добавками SnCl_4 $r_1 = 0,15 \pm 0,04$ и $r_2 = 10,5 \pm 0,5$ для всех исследованных инициаторов (M_2 — MMA).

Одна из полученных нами зависимостей «состав сополимера — количество SnCl_4 » воспроизведена на рис. 4 вместе с данными о скорости процесса с тем, чтобы обсудить следующее обстоятельство. Выше отмечено, что в некоторых случаях по достижении определенного предела, скорость

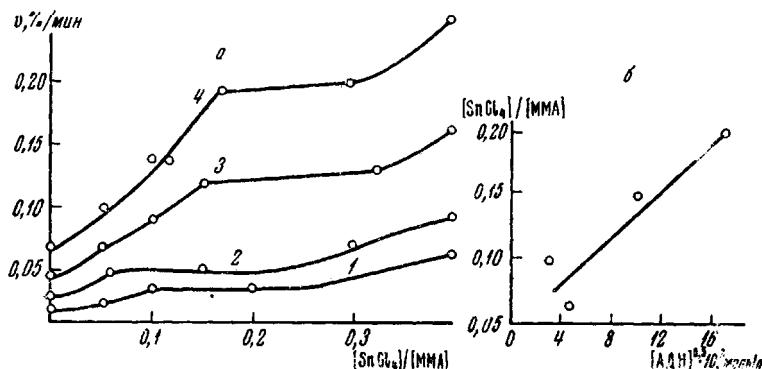


Рис. 2. а — Скорость полимеризации MMA в присутствии SnCl_4 , инициируемой разными количествами АДН: 1 — 0,02, 2 — 0,04, 3 — 0,2, 4 — 0,5%; б — зависимость относительной концентрации SnCl_4 , отвечающей запределиванию, от $[\text{ДАК}]^{1/2}$

полимеризации вновь повышается с дальнейшим увеличением относительной концентрации SnCl_4 . Аналогичное явление наблюдали в работе [2] при изучении радикальной полимеризации MMA в присутствии AlBr_3 . Из рис. 4 следует, что этот «вторичный» эффект ускорения m_2 не связан с увеличением константы скорости роста (k_{22}), поскольку не сопровождается изменением состава сополимера.

В изученных нами системах SnCl_4 может образовывать донорно-акцепторные комплексы с MMA, радикалом MMA и некоторыми из инициаторов [6]. Наличие пределов на кинетических кривых и кривых состава (рис. 1, 2, 4) при концентрациях SnCl_4 , заведомо исключающих полное связывание MMA, чувствительность пределов к количеству радикалов в системе — все это приводит к выводу, что активирующая роль SnCl_4 связана с его воздействием на макрорадикалы или переходное состояние, приводящем к увеличению константы скорости роста.

С этой точки зрения возрастание $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ в присутствии SnCl_4 , вызванное увеличением k_{22} , можно объяснить как стабилизацией промежуточ-

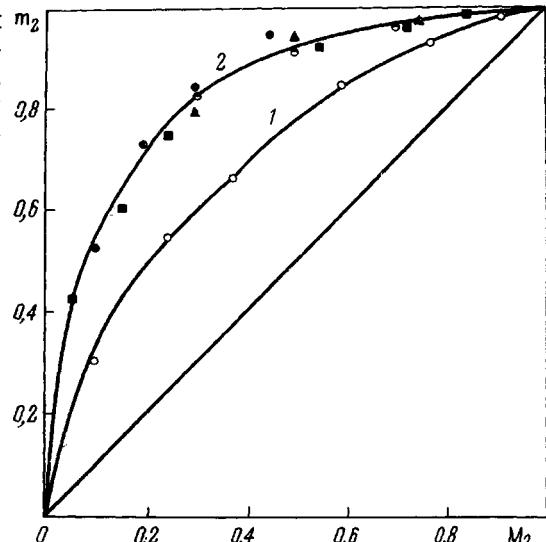


Рис. 3. Кривые состава сополимера ВДХ — MMA, полученные при 40°, $M_2\text{MMA}$:
1 — без SnCl_4 , 0,2 вес.% ПБ; 2 — $\frac{[\text{SnCl}_4]}{[\text{MMA}]} = 0,15$,
● — 0,05 вес.% ДАК, ■ — 0,2 вес.% ДАК, ○ — 0,2 вес.%, ПБ, ▲ — УФ-облучение; m_2 — мольная доля MMA в сополимере

ного комплекса за счет одновременного координации мономера и радикала MMA с SnCl_4 , так и дополнительной стабилизацией макрорадикала MMA в комплексе (т. е. с позиций идеальной radicalной реакционной способности). Уменьшение $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$, относимое к увеличению k_{12} , может быть объяснено лишь дополнительной стабилизацией радикала MMA в комплексе с SnCl_4 .

То, что кривые относительных скоростей для разных инициаторов не совпадают, указывает на возможное влияние SnCl_4 на стадию инициирования, а в случае перекисных инициаторов — на скорость распада последних [6]. Существенное понижение $[\eta]$ ПММА при полимеризации в присутствии SnCl_4 , по нашему мнению, не может быть объяснено передачей цепи на SnCl_4 , поскольку трудно ожидать, что близкая к ионной связь $\text{Sn}—\text{Cl}_4$ склонна к гомолитическому разрыву.

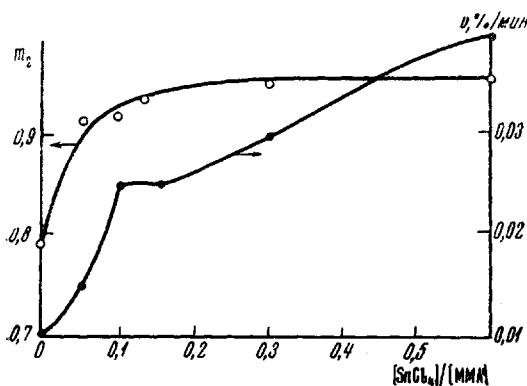


Рис. 4. Скорость сополимеризации и состав сополимера, образующегося из эквимолекулярной смеси ВДХ — MMA в присутствии SnCl_4 0,2 вес. % ПБ; 40°; m_2 — мольная доля MMA в сополимере

кости. Инициаторы, мономеры сушили и очищали по стандартным методикам. Состав сополимера определяли по содержанию хлора, анализируемому по методу Шенигера [7]; $[\eta]$ определяли в ацетоне при 25°.

Выводы

1. Изучена radicalная полимеризация метилметакрилата и сополимеризация его с винилиденхлоридом в присутствии SnCl_4 , инициируемая различными инициаторами.

2. SnCl_4 вызывает увеличение скоростей полимеризации и сополимеризации метилметакрилата, а также обогащение сополимера винилиденхлорида с метилметакрилатом последним.

Научно-исследовательский
институт химии
при Горьковском государственном университете

Поступила в редакцию
5 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Bamford, D. D. Jenkins, R. Yohaston, Proc. Roy. Soc., A24, 364, 1957.
2. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 2, 765, 1960; В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Б. Голубев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., B9, 667, 1967.
3. M. Yamoto, F. Otsu, S. Chemizu, Makromolek. Chem., 65, 174, 1963.
4. S. Tazuke, S. Okamura, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1083, 1967.
5. M. Fineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
6. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташова, Л. С. Богуславская, Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления, изд-во «Наука», 1969, стр. 242.
7. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1965.