

УДК 541 (64+49):542.952/954

ЭФФЕКТЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В. П. Зубов, В. А. Кабанов

Введение

Согласно классическим представлениям, свойства свободных радикалов, в том числе и активных центров роста цепи в радикальной полимеризации, а также скорости и направление радикальных реакций, протекающих в кинетической области, сравнительно мало зависят от характеристик реакционной среды (например, от полярности) [1]. Это означает, что при полимеризации по свободно-радикальному механизму набор констант скоростей отдельных элементарных стадий в значительной мере задается химической природой мономера. Отсюда вытекает одно из основных «неудобств» обычной свободно-радикальной полимеризации, заключающееся в принципиальных трудностях контролирования элементарной реакции роста цепи, которая влияет на суммарную скорость и молекулярные веса продуктов полимеризации, определяет конфигурацию макромолекул, а также состав продуктов сополимеризации и распределение в них химических звеньев. Ряд мономеров, например α -олефины и мономеры аллилового ряда, в силу особенностей своего химического строения оказываются практически неспособными полимеризоваться или сополимеризоваться по свободно-радикальному механизму.

Наряду с этим сейчас уже известно довольно большое число полимеризационных процессов, протекающих без участия свободных радикалов, в которых стадию роста цепи удается успешно контролировать. Во всех случаях контроль так или иначе обусловлен взаимодействием активных концов растущих цепей и мономеров с комплементарными частицами (противоионами, компонентами координационных комплексов и т. д.), являющимися составной частью используемых возбудителей полимеризации. Значительные дополнительные эффекты могут быть получены также путем введения в реакционную систему веществ (модификаторов), образующих комплексы с мономером, полимером и (или) с активными центрами. Некоторые примеры подобных реакций были рассмотрены, например в [2].

При полимеризации по свободно-радикальному механизму комплементарные частицы, подобные рассмотренным выше, не являются необходимыми компонентами активного центра и переходного комплекса роста цепи. Исключением могут быть мономеры с ионогенными группами. В последнем случае роль комплементарных частиц играют противоионы, способные образовывать ионные пары на конце растущей цепи [3]. Поэтому подход к управлению радикальной полимеризацией, по-видимому, должен состоять в искусственном введении в реакционную систему веществ (модификаторов), способных образовывать комплексы с мономером и (или) с растущими радикалами. Частица модификатора, оказываясь в конечном итоге компонентом переходного комплекса, может влиять на вероятность его возникновения, конфигурацию и саму природу. По существу это озна-

чает переход от свободно-радикальной к комплексно-радикальной полимеризации. Известен ряд типов взаимодействия мономеров и радикалов с модификаторами, приводящих к заметным кинетическим и стереохимическим эффектам при радикальной полимеризации [4, 5].

1. Образование комплексов функциональных групп заместителей в мономере и радикале, содержащих неподеленные электронные пары, с соединениями металлов, обладающими вакантными электронными орбиталями.

2. Образование комплексов функциональных групп заместителей в мономере и радикале за счет водородных связей, протонирования или солеподобных связей.

3. Образование донорно-акцепторных комплексов (π -комплексов) мономеров и радикалов, благодаря непосредственному участию π -электронов двойной связи или неспаренного p -электрона.

В настоящем обзоре мы ограничимся рассмотрением полимеризации в присутствии только модификаторов первой группы, поскольку по этим системам имеются наиболее полные и систематические экспериментальные данные, позволяющие судить о механизме процессов. Вопросам влияния ионных пар и комплексообразования при радикальной полимеризации ионогенных мономеров посвящена специальная статья, опубликованная в этом номере журнала [3].

Комплексообразование функциональных групп заместителей с соединениями металлов

Кинетические эффекты. В присутствии ряда солей непереходных металлов (Li, Zn, Al, Sn) скорость полимеризации винильных мономеров с основными функциональными группами (метилметакрилата (ММА), метилакрилата, акрилонитрила, 4-винилпиридина и др.), инициируемой радикальными возбудителями, возрастает.

Эти эффекты были, вероятно, впервые обнаружены Бемфордом, Дженингсом и Джонстоном [6] при полимеризации акрилонитрила в присутствии LiCl и подтверждены впоследствии рядом авторов на примерах других подобных систем (см., например, [7–17]). Наиболее подробные систематические данные получены по полимеризации MMA в присутствии $ZnCl_2$, $AlBr_3$, $AlCl_3$, $GaCl_3$.

На рис. 1 [5, 9, 10] представлены относительные скорости радикальной полимеризации MMA и молекулярного веса полимеров от молярного отношения комплексообразователь (КО): мономер. Как видно из рисунков, заметное возрастание скорости наблюдается уже при довольно малых содержаниях КО (области I на рис. 1); заметно меняются и молекулярные веса полимеров. При полимеризации в присутствии $ZnCl_2$ зависимости v/v_0 и P_n от отношения $[ZnCl_2]/[MMA]$ различны при разных способах инициирования (термический или фотохимический распад динитрила азобис-изомасляной кислоты (ДАК)). Стехиометрический комплекс MMA· $ZnCl_2$ полимеризуется с громадными скоростями, однако в системе MMA — $AlBr_3$ при приближении к составу 1:1 скорость полимеризации резко падает.

Найденные кинетические эффекты могут быть вызваны изменением констант скоростей инициирования, роста и обрыва, либо изменением самого механизма полимеризации под влиянием модификаторов. Для установления механизма прежде всего необходимо определить вклад каждого из перечисленных факторов. Детальные кинетические исследования [18] показали, что КО могут влиять на скорость инициирования, например $ZnCl_2$ увеличивает скорость термического распада ДАК, но не влияет на скорость фотохимического распада этого инициатора, что и является причиной отмечавшихся различий в зависимости v/v_0 от $[ZnCl_2]/[MMA]$ (рис. 1); КО увеличивают также скорость передачи цепи. Однако наиболее

существенно, что в присутствии этих соединений значительно меняются эффективные константы скорости роста k_p и обрыва цепи k_o . Полученные данные приведены на рис. 2 [5, 19, 20]. При относительно невысоком содержании КО (в области I рис. 1) k_p в обеих системах возрастает, при практической неизменной величине k_o . При дальнейшем увеличении мольного отношения [КО] / [ММА] (переход в область II) k_p начинает понижаться резко в случае AlBr_3 , либо незначительно в случае ZnCl_2 . Однако одновременно резко падает и k_o , что обеспечивает дальнейшее возрастание скорости полимеризации MMA в исследованном интервале концентраций

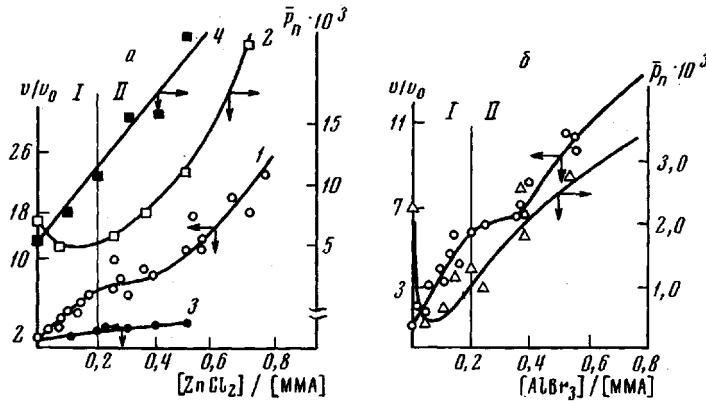


Рис. 1. Полимеризация MMA в присутствии ZnCl_2 (а) и AlBr_3 (б):

а: I — относительные скорости полимеризации v/v_0 (v_0 — скорость полимеризации в отсутствие ZnCl_2), 2 — молекулярные веса ПММА (50° , $[\text{ДАК}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 3, 4 — то же при 25° , $[\text{ДАК}] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, УФ-излучение, $\lambda = 365$ мкм; б: 1 — относительная скорость полимеризации; 2 — молекулярные веса ПММА (20° , УФ-излучение, $\lambda > 300$ мкм)

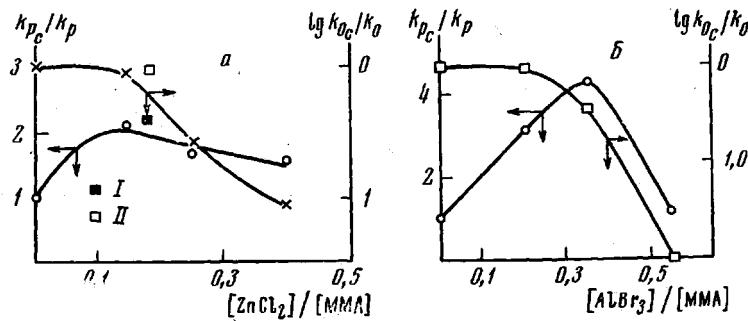


Рис. 2. Влияние ZnCl_2 (а) и AlBr_3 (б) на k_p и бимолекулярного обрыва цепей k_o при полимеризации MMA:

а: 23° , $\lambda = 365$ мкм, инициатор — динитрил азо-бис-циклогексилкарбоновой кислоты; I — k_{p_C}/k_p и II — $\lg(k_{o_C}/k_o)$, данные Бамфорда с сотр. [20]; б: 20° , $\lambda > 300$ мкм

солей. Падение скорости полимеризации в системе MMA — AlBr_3 при приближении к составу 1 : 1, по-видимому, обусловлено дальнейшим падением величины k_p , которое перекрывает эффект падения k_o .

Определенные значения кинетических параметров позволяют количественно описать все особенности гомополимеризации MMA в присутствии КО и свидетельствуют о значительном влиянии КО на механизмы элементарных стадий радикальной полимеризации.

Прежде чем переходить к обсуждению возможного механизма действия координирующих модификаторов в реакциях гомополимеризации рассмотр-

рим действие этих соединений в сополимеризации. При выборе возможных пар мономеров выделим два простых предельных случая: 1) оба сополимеризующихся мономера образуют с введенным модификатором комплексы, близкие по структуре и прочности; 2) один из сополимеризующихся мономеров практически не взаимодействует с модификатором.

Удобными объектами в первой группе являются эфиры метакриловой и акриловой кислот. На рис. 3 приведены значения эффективных констант сополимеризации MMA с метилакрилатом (МА) в присутствии $ZnCl_2$ и $AlBr_3$ [21, 22].

При добавлении КО состав сополимера, первоначально относительно обогащенного звеньями MMA, приближается к составу мономерной смеси

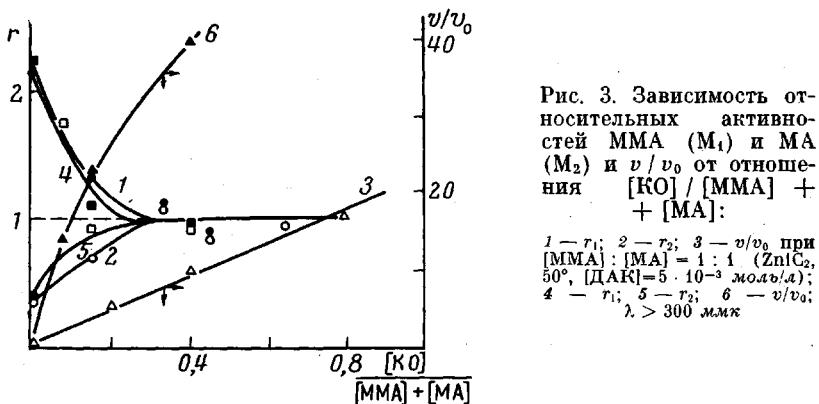


Рис. 3. Зависимость относительных активностей MMA (M_1) и MA (M_2) и v/v_0 от отношения $[KO]/[MMA] + [MA]$:

1 — r_1 ; 2 — r_2 ; 3 — v/v_0 при $[MMA] : [MA] = 1 : 1$ ($ZnCl_2$, 50° , $[ДАК] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л);
4 — r_1 ; 5 — r_2 ; 6 — v/v_0 ;
 $\lambda > 300$ мк

и становится практически равным ему при $[KO]/([M_1] + [M_2]) = 0,25$. Это означает, что эффективные константы сополимеризации r_1^{eff} и $r_2^{\text{eff}} = 1$, так как системы формально подчиняются простому уравнению бинарной сополимеризации. Аналогичный результат был получен при сополимеризации MMA с бутилакрилатом. Сближение величин r_1^{eff} и r_2^{eff} происходит в той же области мольных долей КО, где наблюдается рост k_p при гомополимеризации MMA. Последнее указывает на то, что за оба явления ответствен один и тот же механизм роста цепи, в рамках которого не существенны различия в «классической» радикальной реакционной способности сомономеров. Скорости сополимеризации растут во всем интервале содержаний КО аналогично тому, как это имеет место при гомополимеризации MMA.

В качестве примера сополимеризации мономерных пар второй группы рассмотрим сополимеризацию MMA (M_1) с винилиденхлоридом (ВДХ) ($e = +0,4$) с 2,6-дихлорстиролом (2,2-ДХСт) ($e = +0,1$), с *n*-хлорстиролом (*n*-ХСт) ($e = -0,33$) и со стиролом ($e = -0,8$) в присутствии ряда модификаторов [5, 21, 22].

При сополимеризации MMA с ВДХ в присутствии $ZnCl_2$ r_1^{eff} существенно возрастает (от 2,5 до 16) и достигает предельного значения при соотношении $[ZnCl_2] / [MMA] \approx 0,25$, когда значительная часть MMA еще не связана в комплекс; величина r_2^{eff} при этом уменьшается (рис. 4, а). Скорости сополимеризации сильно возрастают с ростом отношения $[ZnCl_2] / [MMA]$, в то время как скорость гомополимеризации ВДХ в растворе этилацетата при введении $ZnCl_2$ не меняется (рис. 4, б). Таким образом, эффект КО определяется его влиянием на эффективные активности мономера и радикала MMA. Действительно, характер изменения r_1^{eff} в общем соответствует характеру изменения k_p (т. е. k_{11}) MMA под влиянием $ZnCl_2$, хотя относительное возрастание k_p (в 2—2,4 раза) меньше, чем изменение r_1^{eff} (в ~ 6 раз).

Аналогичным образом при сополимеризации MMA с ВДХ в присутствии галогенидов алюминия (AlCl_3 и AlBr_3) содержание MMA звеньев в сополимере, величина $r_1^{\text{зф}}$ и скорость сополимеризации проходят через максимум с ростом отношения $[\text{AlX}_3] / [\text{MMA}]$ в соответствии с изменением k_{11} в присутствии AlBr_3 . Однако здесь изменение $r_1^{\text{зф}}$ оказывается меньшим, чем изменение k_{11} .

Расхождения между направлением изменения k_p MMA и параметрами сополимеризации обнаруживаются при переходе к стиролу — сомономеру с повышенной электронной плотностью на двойной связи. По мере добавления таких модификаторов, как ZnCl_2 или в особенности $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, состав сополимера практически перестает зависеть от состава мономерной

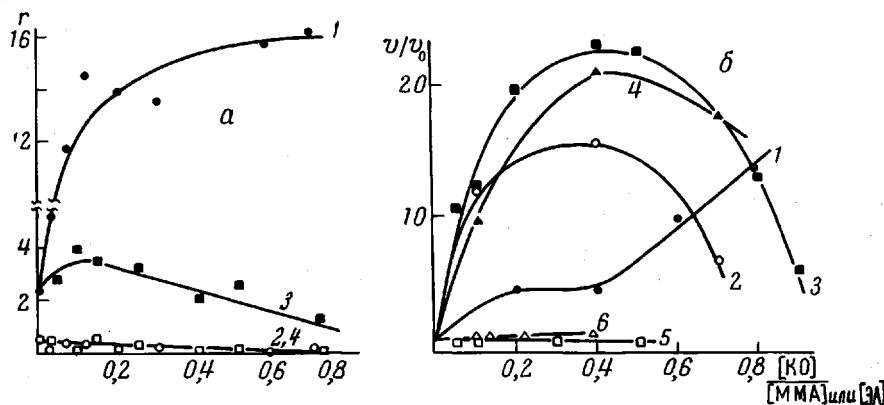


Рис. 4. Зависимость относительных активностей (а) и относительной скорости сополимеризации MMA (M_1) с ВДХ (M_2) от мольного отношения $[\text{КО}] / [\text{ММА}]$ и относительной скорости гомополимеризации ВДХ в растворе этилацетата (ЭА), содержащего КО, от мольного отношения $[\text{КО}] / [\text{ЭА}]$ (б):

а: 1 — r_1 ; 2 — r_2 (ZnCl_2 , 50°, $[\text{ДАК}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 3 — r_1 ; 4 — r_2 (AlCl_3 , 20°, $\lambda > 300$ ммк);
б: 1 — $M_1 : M_2 = 2$ (ZnCl_2); 2 — $M_1 : M_2 = 10$ (AlCl_3); 3 — $M_1 : M_2 = 3$ (AlCl_3); 4 — $M_1 : M_2 = 1$ (AlCl_3); 5 — $M_1 : M_2 = 0$ (ZnCl_2 — ЭА); 6 — $M_1 : M_2 = 0$ (AlCl_3 — ЭА)

смеси и стремится к эквимолекулярному, т. е. обе эффективные константы $r_1^{\text{зф}}$ и $r_2^{\text{зф}}$ резко падают, и $r_1^{\text{зф}}, r_2^{\text{зф}} \rightarrow 0$ (рис. 5).

Подобное изменение величин r_1 и r_2 в бинарных системах обычно связывают с появлением тенденции к чередованию звеньев. Рассматриваемые системы, нельзя считать бинарными. Поэтому для подтверждения вывода о чередовании мономерных звеньев были исследованы ЯМР-спектры сополимеров MMA со стиролом, полученных полимеризацией мономерных смесей разного состава в присутствии и отсутствие КО (рис. 6). Спектры ЯМР подтверждают вывод о чередовании звеньев в сополимерах.

Характерно, что переход от одностороннего обогащения сополимера звеньями мономера, образующего комплекс с модификатором, к чередованию может наблюдаться не только при изменении природы сомономера, но и природы модификаторов. Эти эффекты были обнаружены на примере сополимеризации MMA с 2,6-дихлорстиролом в присутствии ZnCl_2 и AlCl_4 (рис. 7).

Таким образом, введение комплексообразующих модификаторов позволяет существенно влиять на кинетические параметры гомо- и сополимеризации. Сходные результаты для ряда аналогичных систем получены и в работах других авторов. В частности, было показано [16], что при сополимеризации MMA с винилиденхлоридом в присутствии SnCl_4 наблюдавшиеся эффекты качественно близки к таковым в присутствии ZnCl_2 (рис. 4).

С увеличением мольного отношения $[SnCl_4] / [MMA]$ величина $r_1^{\alpha\phi}$, равная 3,2 в отсутствие KO растет и достигает предельного значения 10,5 при $[SnCl_4] / [MMA] < 0,25$, в то же время $r_2^{\alpha\phi}$ понижается от 0,3 до 0,15. С другой стороны, как показали Оцу с сотр. [23], при сополимеризации серии полярных виниловых мономеров: MMA ($\epsilon = 0,4$), этилакрилата ($\epsilon = 0,6$) и акрилонитрила ($\epsilon = 1,20$) с винилхлоридом ($\epsilon = 0,23$) в присутствии одного и того же модификатора —

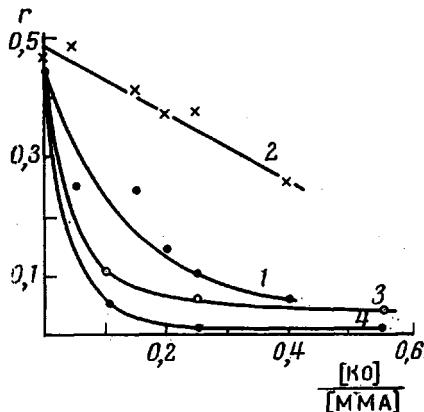


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость относительных активностей MMA (M_1) и Ст (M_2) от отношения $[KO] / [MMA]$:

1 — r_1 ; 2 — $r_2(ZnCl_2)$; 3 — r_1 ; 4 — $r_2(Al(C_2H_5)_2Cl)$

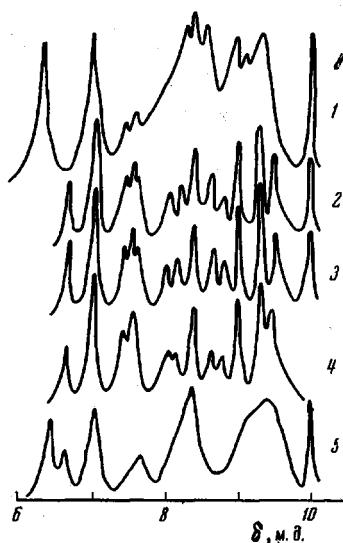


Рис. 6

Рис. 6. Спектры ЯМР сополимеров MMA со Ст, полученных:

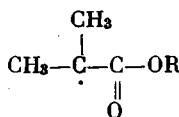
1 — в присутствии $ZnCl_2$ ($M_2 = 0,20$, $m_2 = 0,50$); 2, 3 — в присутствии $Al(C_2H_5)_2Cl$ ($M_2 = 0,69$ и 0,48; $m_2 = 0,48$ и 0,50); 4 — спектр из работы [26] ($M_2 = 0,5$; $m_2 = 0,5$); 5 — статистический сополимер ($M_2 = 0,5$; $m_2 = 0,5$). Спектры записаны при 175° в 15%-ном растворе в о-дихлорбензole

тора — $SnCl_4$ удается обнаружить переход от одностороннего обогащения сополимера звеньями мономера, образующего комплекс (система MMA — винилхлорид), к чередованию звеньев (системы этилакрилат — винилхлорид и акрилонитрил — винилхлорид), т. е. с ростом величины ϵ полярного мономера. Этот эффект, по-видимому, близок к обнаруженному при сополимеризации MMA с 2,6-дихлорстиrolом в присутствии $ZnCl_2$ и $AlCl_3$ (рис. 7).

Сополимеризация комплексно связанных полярных мономеров (акрилонитрила, метилакрилата, метилметакрилата и др.) с углеводородными мономерами (стиролом, диенами, α -олефинами, этиленом) описана в ряде работ и патентов, число которых продолжает быстро расти [24—34]. Замечательной особенностью этих реакций является, с одной стороны, образование сополимеров с высокой степенью чередования мономерных звеньев, а с другой — возможность вовлечения в радикальную сополимеризацию таких мономеров, как α -олефины. Последнее в отсутствие модификаторов практически невозможно из-за низкой активности α -олефинов и интенсивной деградационной передачи цепи.

В литературе, которая посвящена полимеризации виниловых мономеров, инициированной свободно-радикальными возбудителями в присутствии комплексообразователей, не существует единой точки зрения даже по вопросу о том, описываются ли вообще эти процессы в терминах привычной аддикционной радикальной схемы, т. е. происходят ли они путем последовательного присоединения мономеров к растущей цепи со свободной валентностью на конце, а комплексообразователи лишь влияют на эффек-

тивные активности реагирующих частиц, или их механизмы существенно не укладываются в рамки аддитивной схемы. Последняя точка зрения высказывалась рядом авторов, в частности Гейлордом с сотр. [28—30], Фурукава с сотр. [31, 32] Икегами и Хираи [34]. Согласно механизму, предложенному Гейлордом, кинетические эффекты ускорения гомополимеризации, и в особенности образования сополимеров чередующегося строения, связаны с возникновением димерных донорно-акцепторных комплексов свободного и комплексно-связанного мономеров, $M_i \dots M_e X_n \dots M_j$, способных превращаться в бирадикалы, рекомбинация которых обеспечивает рост полимерных цепей. Из схемы Гейлорда [28—30] следует, что при гомополимеризации в присутствии комплексообразователей эффективная константа роста цепи должна проходить через максимум при мольном отношении $[KO] / [M] \geq 0,5$ (т. е. при максимальной концентрации димеров вида $M_i \cdot M_e X_n \dots M_j$ (I), что противоречит приведенным выше экспериментальным данным для систем MMA — ZnCl₂ и MMA — AlBr₃ (рис. 2). При сополимеризации комплексообразующего полярного мономера с углеводородным мономером (т. е. в системе, где модификатор стимулирует чередование звеньев) по Гейлорду следует ожидать образования продуктов повышенной композиционной неоднородности из-за раздельной гомополимеризации комплекса $M_i \cdot M_e X_n \dots M_j$ (II) и свободного мономера, присущего в избытке [29—32]. Композиционная неоднородность сополимеров MMA со стиролом, полученных при различных составах мономерной смеси в присутствии различных количеств ZnCl₂ (системы гомогенны до и в ходе полимеризации), была изучена методом светорассеяния и тонкослойной хроматографии [35]. Оказалось, что композиционная неоднородность сополимеров при всех соотношениях компонентов низка и не отличается от таковой для обычных радикальных сополимеров MMA со стиролом. Эти данные также противоречат гипотезе Гейлорда. Наконец, механизмы элементарных актов иницирования и роста цепи в системах мономер — комплексообразователь удалось непосредственно исследовать методом ЭПР [5, 36], используя фотолиз или радиолиз стеклообразных мономеров (например, бутилметакрилата (БМА) и его комплексов с ZnCl₂ и Al(C₂H₅)₂Cl). Первичными продуктами фотолиза и радиолиза при —196° как в случае чистого, так и в случае комплексно-связанного мономера являются монорадикалы



(III)

В присутствии KO эффективность процесса накопления радикалов резко возрастает. При медленном размораживании чистого БМА, облученного при —196°, полимеризации практически не происходит [37]. Первичные радикалы, накопленные при —196°, при —150°, переходят в олигомерные радикалы роста цепи и гибнут при температурах —130 — —110° (температура «расстекловывания» БМА лежит около —130°). При медленном размораживании предварительно облученного комплекса БМА при температурах —100 — 90° начинается быстрая полимеризация, которая продолжается практически до 100% конверсии (температурный интервал расстекловывания необлученного комплекса —110 — —90°). Первичные радикалы, накопленные в этой системе, превращаются в олигомерные радикалы роста цепи при —160°. Последние при дальнейшем повышении температуры частично рекомбинируют, но в отличие от чистого БМА рекомбинация не доходит до конца. К началу быстрой полимеризации, регистрируемой калориметрически, часть радикалов в системе сохраняется.

Они и ведут процесс (рис. 8, 9). Характерно, что концентрация активных центров не меняется в ходе дальнейшей полимеризации. Это значит, что гибель активных центров отсутствует и реакция происходит по механизму «живых цепей», до сих пор известному только в ионной полимеризации. Кинетическими следствиями этого должны быть обратная зависимость между числом радикалов и молекулярным весом образовавшегося

полимера при фиксированной глубине конверсии и узость молекулярно-весового распределения полученного полимера. Полученные экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, во всех случаях полимеры характеризуются достаточно узким молекулярно-весовым распределением. Рассчитанные и экспериментальные значения молекулярных весов близки во всех случаях, кроме самой малой дозы облучения. Последнее расхождение может быть связано с ошибками в определении малых концентраций радикалов и предельной глубины конверсии. Основной причиной обнаруженных кинетических закономерностей пост-полимеризации является практическое отсутствие гибели макрорадикалов. Резкое падение константы бимолекулярного обрыва под влиянием комплексообразователей отмечалось выше при полимеризации в жидкой фазе при значительно более высоких температурах. При низких температурах роль этого эффекта возрастает.

Рис. 7. Зависимость относительных активностей MMA (M_1) и 2,6-ДХСт (M_2) от мольного отношения $[KO]/[MMA]$:
 1 — r_1 ; 2 — r_1 ($AlCl_3$, $\lambda > 300 \text{ мк}, 20^\circ$); 3 — r_2 ($ZnCl_2$, $[DAK] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, 50^\circ$)

Были исследованы также процессы возникновения и превращения радикалов в тройной системе: БМА — $Al(C_2H_5)_2Cl$ — диметилбутадиен (ДМБД) = 1 : 1 : 1 (в сравнении с системой БМА — ДМБД) *. Эти опы-

Таблица 1

Молекулярные веса и полидисперсность продуктов пост-полимеризации комплекса БМА с $ZnCl_2$ при разных дозах облучения
 (γ -излучение при -196°)

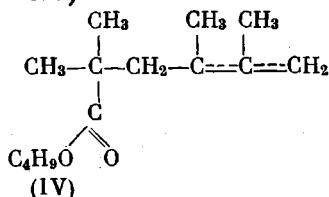
Доза, $Mрад$	Конверсия, %	$[R] \cdot 10^3 * \text{моль/л}$	$M_{\text{эксп}} \cdot 10^{-5}$	$M_{\text{выч}} \cdot 10^{-5}$	\bar{M}_z / \bar{M}_w
22,5	100	4,5	2,15	2,0	1,18
10,0	100	3,30	2,70	2,7	1,06
2,25	100	2,01	5,10	4,5	1,035
1,5	100	1,1	8,80	8,2	1,05
0,75	~ 50	~ 0,1	15,6	~ 50,6	1,04

* Концентрация радикалов к началу быстрой пост-полимеризации.

ты были поставлены с целью изучить механизм элементарных реакций, приводящих к образованию чередующегося сополимера (сополимеризация в системе БМА — $Al(C_2H_5)_2Cl$ — ДМБД приводит к продукту с чередующимися мономерными звеньями). Фотолиз или радиолиз в системе БМА — $Al(C_2H_5)_2Cl$ — ДМБД происходит практически таким же образом, что и в отсутствие ДМБД, и приводит к образованию первичных радика-

* Эти данные получены авторами совместно с Г. С. Георгиевым и В. Б. Голубевым.

лов. БМА, т. е. ДМБД играет на этой стадии роль инертного разбавителя (рис. 10). При температурах -140 — -120° первичные радикалы БМА присоединяют молекулы ДМБД и переходят в димерные радикалы роста ДМБД (рис. 10, кривые 4 и 5)



Последние довольно мало реакционноспособны и присоединяют следующее звено БМА только при -110 — -100° , после расстекловывания смеси. Далее идет пост-полимеризация, и в спектрах ЭПР обнаруживается смесь радикалов роста обоих мономеров (рис. 10, кривая 6). В системе БМА — ДМБД облучение при -196° приводит к появлению в основном аллильных радикалов из ДМБД. При повышении температуры происходит только уменьшение сигнала без изменения спектра вплоть до полной гибели при -130° , что указывает на отсутствие даже единичных актов присоединения накопленных облучением радикалов к двойным связям мономеров в этих условиях (рис. 1, 2, 10).

Полученные данные, по-видимому, опровергают гипотезу об участии димерных комплексов вида I или II в реакциях инициирования и роста

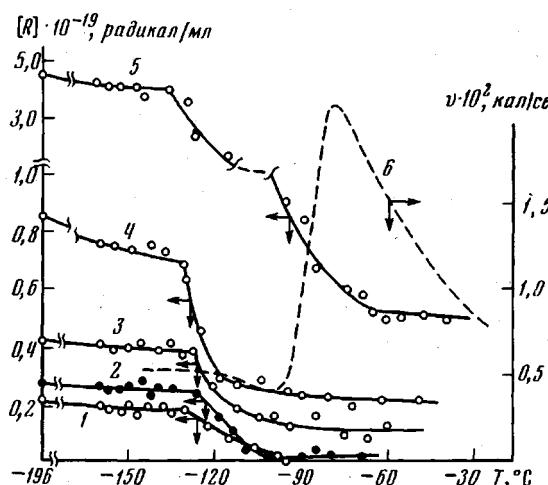


Рис. 8

Рис. 8. Зависимости концентрации радикалов в комплексе БМА — ZnCl_2 , облученном различными дозами при -196° , от температуры:

1 — 0,25; 2 — 1; 3 — 1,8; 4 — 10; 5 — 25 Мрад; 6 — термограмма размораживания комплекса, облученного дозой 1 Мрад при -196°

Рис. 9. Зависимость скорости пост-полимеризации комплекса БМА — ZnCl_2 от концентрации радикалов при -95°

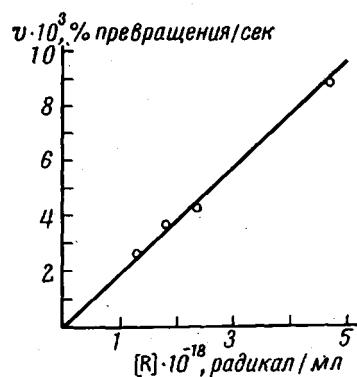
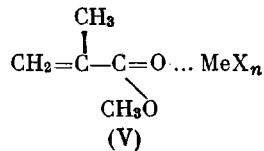


Рис. 9

цепи в гомо- или в сополимеризации в присутствии комплексообразователей. Влияние комплексообразователей на скорости гомополимеризации и причина возникновения сополимеров, состоящих из чередующихся мономерных звеньев, по всей вероятности, сводятся к влиянию КО на соответствующие константы радикальной полимеризации, в частности к резкому относительному возрастанию константы перекрестного роста цепи в системах полярный мономер — КО — углеводородный мономер.

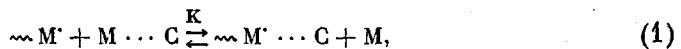
Механизм влияния КО на радикальную способность соответствующих мономеров и радикалов удается понять, изучая природу взаимодействия

мономеров и радикалов с молекулами КО. Как было показано методом ИК- [38] и УФ- [39] спектроскопии, молекулу КО, связанную с мономерной молекулой, можно рассматривать как новый заместитель в мономере, повышающий энергию сопряжения в последнем и вызывающий дополнительную поляризацию электронного облака в его молекуле. Например, комплекс MMA с соединениями металлов можно представить в виде



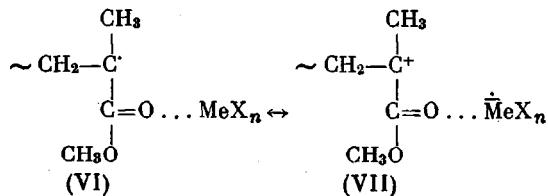
Взаимодействие модификаторов с радикалами роста полиметилметакрилата (ПММА) изучали методом ЭПР [38]. Введение различных количеств AlCl_3 , AlBr_3 и GaCl_3 вызывает заметные и закономерные изменения в спектрах ЭПР захваченных радикалов ПММА, которые сводились к уширению спектра (AlBr_3) или к его усложнению (GaCl_3 и AlCl_3) (рис. 11). Введение ZnCl_2 обычного изотопного состава не приводило к изменению вида спектров. Изучение параметров спектров показало, что наблюдаемые изменения нельзя отнести за счет спин-спинового взаимодействия между радикалами или универсального диполь-дипольного взаимодействия между неспаренным электроном радикала и ядрами атомов металлов. Причина наблюдавшихся эффектов заключается в контактном взаимодействии неспаренного электрона с ядром атома металла. В твердой фазе это должно приводить к появлению уширенного сигнала от комплексно-связанного радикала, что и наблюдается в комплексах MMA с GaCl_3 , AlCl_3 и AlBr_3 , ядра которых имеют магнитные моменты и ядерный спин, отличные от нуля, ZnCl_2 обычного изотопного состава, как уже отмечалось, изменений в спектре не вызывает. Однако при использовании ZnCl_2 , содержащего 40% изотопа Zn^{67} ($\mu = 0,874$, $S = \frac{5}{2}$), в спектрах наблюдаются теоретически ожидаемые изменения, сводящиеся к подъему крыльев компонент спектра.

При промежуточных количествах КО можно ожидать наложения по крайней мере двух сигналов — узкого от свободных радикалов и широкоот комплексно-связанных радикалов. Наиболее четко это было обнаружено в системе MMA — GaCl_3 . В этом случае сигналы обоих типов радикалов при промежуточных концентрациях КО удалось разделить (рис. 12), что позволило определить эффективную константу равновесия



где $\sim \text{M}^\cdot$ — радикал ПММА; М — молекула мономера или звено полимерной цепи; С — комплексообразователь (GaCl_3). Значение $K \approx 3$ указывает на то, что участие неспаренного электрона в связи с галогенидом металла вызывает дополнительное упрочнение этой связи. Степень переноса электрона радикала на атом металла составляет величину $\sim 0,5\%$.

Таким образом, состояние комплексно-связанного радикала можно представить следующими предельными структурами:



причем статистический вес последней заметно отличен от нуля.

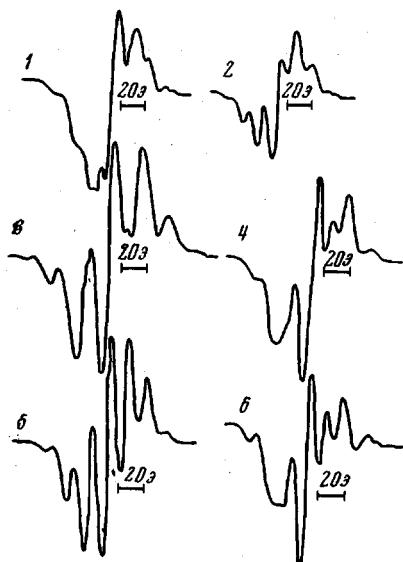


Рис. 10

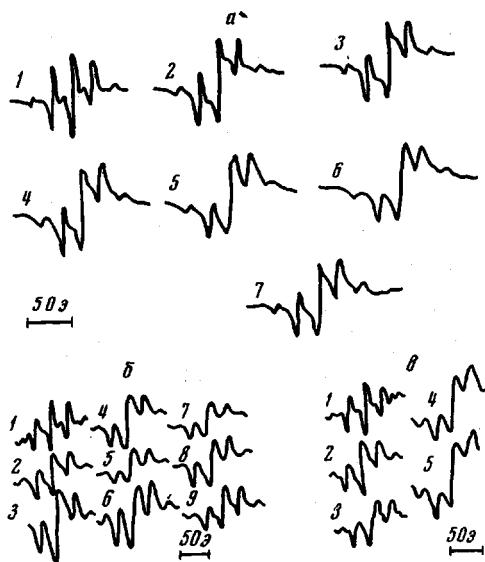


Рис. 11

Рис. 10. Спектры ЭПР радикалов в системе БМА — ДМБД (1 : 1):

1 — после облучения смеси БМА — ДМБД при -196° ; 2 — то же при нагревании до -140° ;
3 — после облучения смеси БМА — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ — ДМБД (1 : 1 : 1) при -196° ; 4 — -140° ;
5 — -120° ; 6 — -100°

Рис. 11. Спектры ЭПР захваченных радикалов ПММА в системах ММА — CaCl_3 (а), ММА — AlCl_3 (б) и ММА — AlBr_3 (в) при различных соотношениях $[\text{КО}] / [\text{ММА}]$ в исходной системе:

а: 1 — 0; 2 — 0,172; 3 — 0,2; 4 — 0,32; 5 — 0,5; 6 — 1,0; 7 — спектр, моделирующий $[\text{GaCl}_3] / [\text{ММА}] = 0,2$; б: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,4; 5 — 0,5; 6 — 0,6; 7 — 0,8; 8 — 0,936; 9 — 1,0;
в: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,5; 4 — 0,9; 5 — 1,0

Исходя из данных о природе взаимодействия модификаторов с мономером и радикалами роста, рассмотрим возможный механизм действия координационно-ненасыщенных модификаторов на радикальную гомо- и сополимеризацию. Можно ожидать, что связывание мономера в комплекс будет способствовать повышению его реакционной способности (повышение сопряжения) в реакции с радикалом. Напротив, связывание в комплекс радикала роста по той же причине приведет к уменьшению его «классической» активности, а вследствие большой прочности связи КО с радикалом доля таких частиц будет выше мольной доли комплексно-связанного мономера и может быть уже значительной при сравнительно малых величинах отношения $[\text{КО}] / [\text{ММА}]$. Эти представления качественно соответствуют результатам по сополимеризации MMA с ВДХ в присутствии ZnCl_2 (рис. 4). Величина $r_2^{3\Phi}$ падает с ростом $[\text{КО}] / [\text{ММА}]$, а значит и содержания комплексно-связанного MMA (M_{1c}) ($k_{21}^{3\Phi}$ растет). Изменение величины $k_{12}^{3\Phi}$, характеризующей реакционную способность комплексно-связанного радикала по отношению к молекуле ВДХ, получаем делением

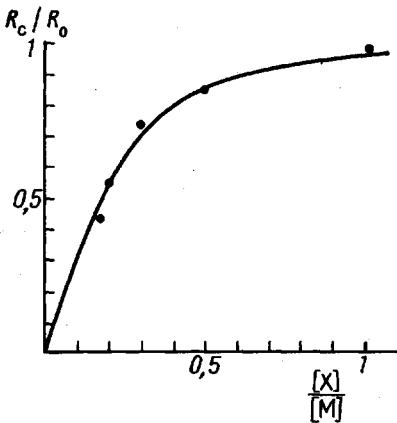
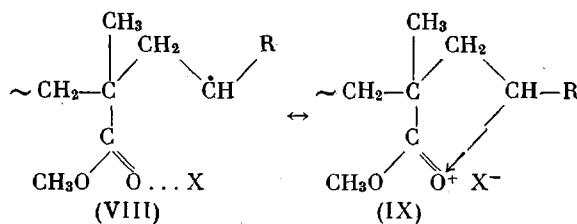


Рис. 12. Зависимость мольной доли комплексно-связанных радикалов ПММА от отношения $[\text{CaCl}_3] / [\text{ММА}]$ в исходной системе

$k_{11}^{\alpha\Phi}/k_p^0$ на $r_1^{\alpha\Phi}/r_1^0$ (индекс «0» соответствует полимеризации в отсутствие КО). Получаем, что $\lim (k_{12}^{\alpha\Phi}/k_{12}^0) \simeq 0,25$, т. е. связывание радикала ПММА в комплекс понижает его активность по отношению к молекуле ВДХ. При сополимеризации ММА с 2,6-ДХСт и Ст таким же образом получаем, что $k_{21}^{\alpha\Phi}$ во всех случаях увеличивается (комплексообразование увеличивает активность ММА). В то же время величины $k_{21}^{\alpha\Phi}/k_{21}^0$ существенно зависят от природы второго сомономера и соответственно равны 1 и 15. Отношение $k_{12}^{\alpha\Phi}/k_{12}^0$ зависит и от природы КО, увеличиваясь при переходе от $ZnCl_2$ к AlX_3 (например, в системах ММА — ВДХ или ММА — 2,6-ДХСт). Подобная зависимость от природы (величины e) сомономера и поляризующего действия КО также находит естественное объяснение в рамках представлений о состоянии комплексно-связанного радикала и может быть истолкована как проявление «полярных эффектов» [1,52] в сополимеризации, поскольку образование комплекса радикала приводит к повышению его электрофильности и реакционной способности по отношению к мономерам с повышенной электронной плотностью на двойной связи, таким как стирол. Эффект коррелирует с поляризующей способностью КО, возрастающей от $ZnCl_2$ к AlX_3 . Увеличение констант $k_{12}^{\alpha\Phi}$ и $k_{21}^{\alpha\Phi}$ является причиной повышения тенденции к чередованию звеньев в сополимерах. Наконец, максимальное значение $k_{12}^{\alpha\Phi}$ достигается при $[KO]/[MMA] < 0,5$, что соответствует данным ЭПР о большой прочности комплексов радикалов и указывает на участие таких радикалов в реакции. Таким образом, частица КО, связываясь с мономером или радикалом, играет роль «временного» заместителя, способного изменить сопряжение и поляризацию в мономере и радикале в момент присоединения.

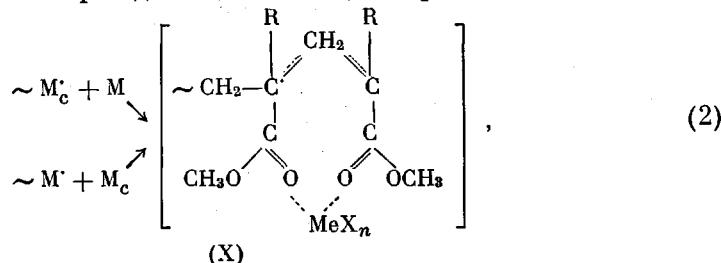
Сополимеризацию полярных мономеров ММА, МА, акрилонитрила и др. с олефинами (этилен, пропилен, бутены, α -гексен), приводящую к образованию чередующихся сополимеров, можно рассматривать как предельный случай проявления полярных влияний. Эти результаты также находят разумное объяснение, если учесть повышенную нуклеофильность двойных связей α -олефинов и повышенную электрофильность полярных комплексно-связанных радикалов роста. Переходное состояние в реакции присоединения очередной молекулы олефина может быть стабилизировано, благодаря вкладу ионных резонансных структур типа IX



Отметим, что алкильные радикалы, стабилизированные подобным взаимодействием, вероятно, менее склонны к отрыву атомов водорода, находящихся в α -положении к двойной связи, т. е. к деградационной передаче цепи. Присоединение еще одной молекулы олефина нарушило бы стабилизацию, ибо в последнем случае циклическая ионная структура должна была бы включать стерически неблагоприятный семичленный цикл, т. е. ее статистический вес оказался бы существенно ниже. В противоположность этому присоединение молекулы ММА сопровождается перескоком модификатора к сопряженной с неспаренным электроном сложно-эфирной группе вновь образующегося концевого звена. Переходное состояние такого элементарного акта также дополнительно стабилизировано, благодаря вкладу резонансной структуры VII.

Подобные представления, однако, не дают возможности объяснить причину изменения k_p (т. е. k_{11}) при гомополимеризации ММА (попытка такого рода объяснения была сделана в [24]) и стремление величин $r_1^{\alpha\Phi}$ и

$r_2^{3\phi}$ к I при сополимеризации MMA с мономерами акрилового ряда в присутствии KO. В самом деле увеличение мольной доли менее активных в классическом смысле комплексно-связанных радикалов роста цепи с увеличением отношения $[KO] / [MMA]$ с самого начала должно приводить не к возрастанию, а к понижению k_p . Трудно также допустить возможность активации таких радикалов по отношению к MMA ($e = +0,4$), благодаря полярным эффектам. Наблюдаемое увеличение k_p не удается объяснить и участием «активированного» комплексно-связанного мономера в реакции роста. Наконец, никакими полярными или резонансными влияниями невозможно описать выравнивание эффективных относительных активностей MMA и акриловых эфиров при введении KO. Для интерпретации этих явлений предположили, что раскрытие двойной связи проходит через стадию циклического переходного комплекса, изображенного на схеме

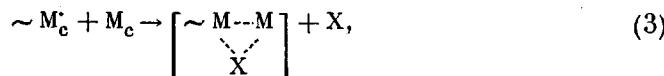


где $R = CH_3$ или H .

Переходное состояние характеризуется одновременной координацией карбонильных групп радикала и мономера молекулой KO. Поскольку наиболее устойчивые комплексы в таких системах имеют состав 1 : 1, то, по-видимому, подобная координация осуществляется при реакции обмена лигандами, так что переходный комплекс X является одновременно переходным комплексом этой реакции. Относительно высокие значения констант скоростей реакции по схеме X могут быть обусловлены как делокализацией электрона в цикле, так и повышением стерического фактора.

Предложенный механизм, по-видимому, в какой-то мере напоминает циклоприсоединение внутренней двойной связи при радикальной полимеризации 1,6-диолефиновых соединений (см., например, [40, 41]). Вероятность такого акта близка к I даже при больших различиях в активностях двойных связей диолефинового соединения. Существенным отличием предлагаемого механизма от циклополимеризации является то, что «цикл» существует только в переходном состоянии. Таким образом, согласно этой схеме, комплексообразователь рассматривается не как инертный заместитель в молекуле мономера и радикала, а как «комплементарная» частица, участвующая в формировании переходного комплекса реакции роста (координационно-радикальный механизм).

В этом случае, когда и радикал, и мономер оказываются связанными с частицами KO, возникновение переходного состояния типа X менее вероятно и может оказаться возможным только после разрушения одной из координационных связей



где X — частица комплексообразователя.

Отсюда понижение k_p при приближении к стехиометрическим комплексам состава 1 : 1.

На основе приведенных качественных соображений были составлены [5] кинетические схемы гомо- и сополимеризации в изученных системах. Получены, в частности, уравнения, связывающие состав сополимера с составом мономерной смеси. Уравнения совпадают по структуре с уравнением Майо — Льюиса. Поэтому, несмотря, на фактическую многокомпо-

нентность систем, состав сополимера формально описывается уравнением бинарной сополимеризации. Величины $r_1^{3\Phi}$ и $r_2^{3\Phi}$ выражаются через мольные доли комплексно-связанных мономеров и радикалов и комбинацию констант скоростей соответствующих реакций. Эти выражения позволяют также определить эффективную константу K равновесия (1) по зависимости кинетических параметров от содержания КО. Найденное значение K в случае $ZnCl_2$ составляет ~ 5 , что подтверждает ранее сделанный вывод о большей прочности комплекса с радикалом.

Рассмотрим теперь возможную причину влияния КО при их высоких концентрациях в реакционной системе на константу скорости обрыва.

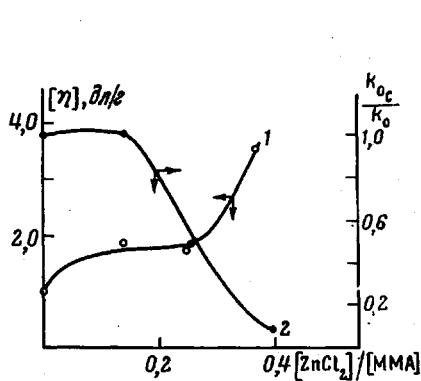


Рис. 13

Рис. 13. Зависимость характеристической вязкости ПММА от состава бинарного растворителя MMA — $ZnCl_2$ (1) и константы бимолекулярного обрыва от состава мономерной смеси MMA — $ZnCl_2$ (2)

Рис. 14. Зависимость относительной скорости полимеризации аллилового спирта (АС), аллилкарбинола (АК) и аллилацетата (ААц) от мольного отношения $[KO] / [M]$: 1 — АС — $ZnCl_2$; 2 — АК — $ZnCl_2$; 3 — ААц — $ZnCl_2$; 4 — АС — $CaCl_2$ (20° , γ -излучение, $I = 300 \text{ rad/сек}$)

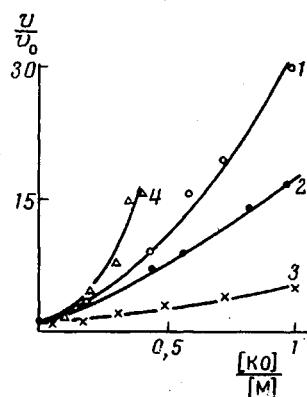


Рис. 14

Наиболее вероятный механизм заключается в связывании КО со звеньями макрорадикалов, что приводит к ожесточению цепи и к понижению ее сегментальной подвижности. Об этом свидетельствует, в частности, влияние КО на характеристическую вязкость ПММА, растворенного в смеси MMA — $ZnCl_2$ (рис. 13)*.

Наряду с обсуждавшимися выше кинетическими эффектами полимеризации виниловых мономеров, координационно-ненасыщенные соединения металлов вызывают значительное возрастание скоростей полимеризации аллиловых мономеров (аллилацетата, аллилового спирта, аллилкарбинола) [42—44] (рис. 14). В случае аллиловых мономеров двойная связь и атом углерода, на котором локализован неспаренный электрон алкильного радикала роста, отделены от функциональной группы, вступающей во взаимодействие с координационной — ненасыщенным соединением, по крайней мере, одним метиленовым звеном. Поэтому комплексообразование заметно не сказывается на сопряжении и поляризации мономера или радикала роста. Как известно, основная причина крайне низких скоростей радикальной полимеризации аллиловых соединений и невозможности получения из них линейных высокомолекулярных продуктов в обычных условиях заключается в образовании малоактивных аллильных радикалов в результате отрыва α -водородных атомов от молекул мономера очень ак-

* Эти данные получены авторами совместно с М. Б. Лачиновым и Абу эль Хайром Баюми Мустафой.

тивными алкильными радикалами роста (деградационная передача цепи). Почти каждый акт образования алкильного радикала приводит к кинетической гибели активного центра: алкильные радикалы недостаточно реакционноспособны и рекомбинируют, не успев начать новые цепи.

Сходные кинетические закономерности при полимеризации аллилового спирта и аллилкарбинола (рис. 14) свидетельствуют о том, что причиной наблюдаемого возрастания скоростей полимеризации не может быть упрочнение связи α -водородных атомов в молекуле мономера или изменение классической реакционной способности алкильного радикала передачи цепи под влиянием поляризующего действия КО. Действительно, в аллилкарбиноле не только двойная связь, но и $\alpha\text{-CH}_2$ -группа отделена от ОН-группы метиленовым мостиком. Наконец, достаточно легкий отрыв атома водорода от $\alpha\text{-CH}_2$ -группы комплексно-связанного АС доказан непосредственно методом ЭПР*.

Таким образом, возрастание скорости полимеризации аллиловых мономеров и изменение некоторых других характеристик процесса не удается объяснить влиянием КО как «заместителя» в мономере на активность двойной связи и радикала роста или на подвижность α -водородных атомов в молекуле мономера. Предположили, что в основе влияния КО на кинетику радикальной полимеризации аллиловых мономеров лежит координационно-радикальный механизм элементарных актов взаимодействия радикала с мономером с участием КО, в общих чертах сходный с предложенным выше (см. схему X) для объяснения особенностей полимеризации виниловых мономеров в присутствии КО. Реализация такого механизма, как показано методом кинетического анализа, может привести, с одной стороны, к уменьшению вероятности отрыва α -водорода радикалом роста, с другой стороны — к присоединению алкильных радикалов передачи цепи с вероятностью $\sim 0,9$ к двойным связям мономера, т. е. к переходу от деградационной передачи цепи к эффективной. Подтверждение гипотезы было получено при исследовании свойств полимеров, образующихся в присутствии КО. Их среднечисленные молекулярные веса при небольших конверсиях мономеров невысокие (1500—3000), хотя и несколько выше (в 2—3 раза), чем при полимеризации чистых мономеров. С увеличением конверсии молекулярные веса M_n и особенно M_w и M_z увеличиваются, достигая 100 000, а в продукте полимеризации накапливаются сильно разветвленные макромолекулы (установлено определением молекулярных весов и сопоставлением их с характеристическими вязкостями фракций полимеров)**. Показано, что вторичные реакции разветвления, отвественные за рост молекулярного веса с конверсией, происходят с участием двойных связей, присутствующих в первоначально образующихся коротких цепях. Эти результаты согласуются с гипотезой об уменьшении вероятности отрыва α -водородного атома и об эффективной передаче цепи алкильными радикалами.

Из приведенных данных следует, что для проявления координационно-радикального механизма реакции радикала с мономером прямое сопряжение неспаренного электрона или л-электронов двойной связи с боковыми функциональными группами не обязательно.

Для достижения заметных эффектов при полимеризации аллиловых мономеров требуются относительно большие количества комплексообразователей: ускорение процесса тем выше, чем большая доля мономера (и, следовательно, образующихся алкильных радикалов) связана в комплексах. Тем не менее, подобные процессы представляют определенный практический интерес, ибо, по существу, они дают возможность включить в круг веществ, пригодных для синтеза полимеров, новый класс разнообразных химических соединений.

* Данные Г. С. Георгиева и В. Б. Голубева.

** По данным Л. С. Гариной.

Стереохимические эффекты. Выше было показано, что, по крайней мере, в ряде случаев влияние модификаторов на кинетику радикальной полимеризации обусловлено их участием в элементарном акте роста цепи. Поскольку конфигурационный состав макромолекул определяется стереохимией реакции роста, то естественно ожидать, что модификаторы могут в той или иной мере влиять на соотношение конфигурационных изомеров в полимерных продуктах.

Конфигурация у асимметрического атома углерода в концевом звене растущего радикала фиксируется только после присоединения очередной молекулы мономера и зависит от относительного расположения замести-

Таблица 2

Величины Δ (ΔH^\neq) и Δ (ΔS^\neq) для образцов ПММА, полученных полимеризацией в системах MMA — KO

Система KO — MMA	H , ккал/моль	S , э. ед.	Система KO — MMA	H , ккал/моль	S , э. ед.
MMA	1,40	1,5	$[AlBr_3]/[MMA] = 0,1$	1,45	1,4
$[ZnCl_2]/[MMA] = 0,1$	1,40	1,5	$[AlBr_3]/[MMA] = 0,8$	0,70	~ 0
$[ZnCl_2]/[MMA] = 0,2$	1,40	1,5	$[Al(C_2H_5)_2Cl]/[MMA] =$	0,50	-0,6
$[ZnCl_2]/[MMA] = 0,5$	~ 0	-2,4	$= 0,55$		
			$[H_2SO_4]/[MMA] = 1,0$	~ 0	-2,4

телей у концевого углеродного атома в момент возникновения σ -связи, т. е. от конформации конца макрорадикала в этот момент времени. Соотношение концентраций двух различных конформационных изомеров конца растущего радикала определяется невалентными взаимодействиями заместителей и может быть выражено соотношением Больцмана

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp - \Delta F / kT, \quad (4)$$

где N_1 и N_2 — число конформаций каждого вида; ΔF — разность их свободных энергий. Если в акте присоединения не происходит изменение конформации конца макрорадикала, то это же выражение должно определять соотношение между стереоизомерными структурами в цепи и его температурную зависимость.

Можно было полагать, что благодаря участию молекул координационно-ненасыщенных соединений металлов в переходном комплексе реакции роста, эти системы окажутся пригодны и для осуществления стереохимического контроля реакции роста цепи. Полученные данные по термодинамическим параметрам микроструктуры (разностям энталпий $\Delta(\Delta H^\neq)$ и энтропий $\Delta(\Delta S^\neq)$ активации изо- и синдио-присоединений полимеров MMA, полученных при различных содержаниях комплексообразователей, приведены в табл. 2 [5].

Вопреки ожиданиям, при полимеризации мономерных смесей состава $[KO] / [MMA] = 0,1 - 0,2$ образуются полимеры, триадный состав которых и его температурная зависимость практически не отличаются от соответствующих величин при обычной свободно-радикальной полимеризации MMA (аналогичные данные были получены в [45—47], хотя большинство элементарных актов роста цепи в этой области составов уже проходит при участии KO).

При увеличении соотношения $[KO] / [MMA]$ в пределах составов, в которых все элементарные акты роста происходят при участии KO, наблюдается резкое ослабление температурной зависимости микроструктуры (в этом интервале составов наблюдается заметное падение и возрастание характеристической вязкости ПММА, измеряемой в растворителе $ZnCl_2$ — MMA) (рис. 13). Отсутствие температурной зависимости микротактично-

сти было обнаружено также при полимеризации комплексов ММА со SnCl_4 , комплексов метакрилонитрила с ZnCl_2 и SnCl_4 [46, 47] и, наконец, при полимеризации ММА в присутствии H_2SO_4 , которая, как было показано, не влияет на переходное состояние реакции роста цепи [5, 48]. Гипотетический механизм, объясняющий понижение температурной зависимости микротактичности полимеров, получаемых при высоких концентрациях КО в мономере, состоит в следующем. Температурная зависимость микроструктуры полимера при радикальной полимеризации, как указывалось выше, в значительной мере определяется температурной зависимостью заселенности энергетических уровней двух конформационных изомеров концевого звена макрорадикала. Если рост цепей происходит в присутствии больших количеств комплексообразователя, молекулы которого сильно связываются со звеньями образующегося полимера, то взаимодействие между связанными звеньями может приобрести кооперативный характер, т. е. независимые конформационные переходы конца растущей цепи окажутся запрещенными. Известно, что конформационное состояние кооперативной системы в некотором интервале не зависит от температуры. Отсюда и нулевой температурный коэффициент микротактичности. Другая возможная причина состоит в вырождении энергетических уровней двух конформаций радикала в результате стерических и (или) координационных взаимодействий с комплексообразователем.

Отсутствие температурной зависимости микроструктуры было обнаружено также при радикальной полимеризации в жидких кристаллах [49], в адсорбционных слоях [50, 51] и т. д. Можно полагать, что общий механизм исчезновения температурной зависимости в таких системах связан с кооперативным взаимодействием растущих цепей с частицами окружающей среды.

Заключение

Радикальная полимеризация в присутствии комплексообразователей — одно из недавно возникших направлений, развитие которого, вероятно, приведет к установлению принципиально новых путей управления радикальными синтезами макромолекул. Разнообразие типов взаимодействия и практически неисчерпаемый круг конкретных объектов позволяет считать это направление исследований весьма перспективным. Следует подчеркнуть, что наряду с эффектами комплексообразователей, которые находят объяснение в рамках классической теории радикальной полимеризации, ряд наблюдаемых явлений в эти рамки не укладывается и требует постулирования специальных механизмов. В ряде случаев по существу мы имеем дело с истинным катализом (положительным или отрицательным) радикального присоединения, значение которого, вероятно, отнюдь не исчерпывается кругом полимеризационных процессов. Исследования такого рода реакций послужили причиной возрождения интереса к области, которая еще недавно казалась в научном отношении практически исчерпанной. Не исключено, что они вдохнут в нее новую жизнь.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
1 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
2. В. А. Кабанов, Успехи химии, 36, 217, 1967.
3. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., A13, 1324, 1971.
4. В. А. Кабанов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1968.
5. В. П. Зубов, Диссертация, 1970.
6. С. Н. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Proc. Roy. Soc., A241, 364, 1957.

7. J. Parrod, H. Monteiro, Compt. rend., **251**, 2026, 1960.
8. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., **2**, 765, 1960.
9. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Б. Голубев, Б. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B9**, 667, 1967.
10. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев, В. Ф. Куликова, Л. С. Полак, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., **C23**, 147, 1970.
11. M. Imoto, T. Otsu et al., Makromolek. Chem., **65**, 174, 180, 194, 1963.
12. S. Tazuke, N. Sato, S. Okamige, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 2461, 1966.
13. S. Tazuke, S. Okamura, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 1083, 1967.
14. S. Tazuke, K. Shimada, S. Okamura, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 879, 1969.
15. Л. М. Новичкова, Е. И. Покровский, А. Г. Ковальская, Е. Н. Ростовский, Высокомолек. соед., **B10**, 813, 1968.
16. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, И. Л. Морозова, Н. А. Сенина, Высокомолек. соед., **B11**, 656, 1969.
17. Н. Н. Логинова, Р. К. Гавурина, Высокомолек. соед., **B11**, 355, 1969.
18. М. Б. Лачинов, Диссертация, 1970.
19. М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **B12**, 4, 1970.
20. C. H. Bamford, S. Brumby, R. P. Wayne, Nature, **209**, 292, 1966.
21. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **185**, 342, 1969.
22. Л. И. Валуев, Диссертация, 1970.
23. B. Yamada, J. Kusuki, T. Otsu, Makromolek. Chem., **137**, 29, 1970.
24. S. Tasuke, K. Tsuji, T. Ionesawa, S. Okamura, J. Phys. Chem., **71**, 2957, 1967.
25. G. E. Seriuk, R. M. Thomas, пат. США, № 3183217, 1965; № 3278503, 1966.
26. M. Hirooka, H. Yabuuchi, J. Iseki, J. Nakai, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 1381, 1968.
27. S. Jabumoto, K. Ishii, K. Arita, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 1577, 1969.
28. N. G. Gaylord, A. Takahashi, J. Polymer Sci., **B6**, 743, 749, 1968.
29. B. Pathaik, A. Takahashi, N. G. Gaylord, J. Makromolek. Sci. chem., **A4**, 143, 1970.
30. N. G. Gaylord, H. Antropiusova, J. Polymer Sci., **B8**, 183, 1970.
31. J. Furukawa, E. Kobayashi, J. Iseda, J. Polymer, **1**, 155, 1970.
32. J. Furukawa, E. Kobayashi, J. Iseda, J. Polymer Sci., **B8**, 47, 1970.
33. S. Pasynkewich, W. Kuran, T. Dieu, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 2411, 1969.
34. T. Ikegami, H. Hirai, J. Polymer Sci., **8**, A-1, 195, 1970.
35. Э. С. Ганкина, И. А. Барановская, Л. И. Валуев, Б. Г. Беленький, В. А. Кабанов, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **B12**, 497, 1970.
36. Г. С. Георгиев, В. И. Пергушов, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **B12**, 568, 1970.
37. Г. С. Георгиев, В. Б. Голубев, А. Каплан, И. М. Баркалов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед. (в печати).
38. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Л. И. Валуев, Г. С. Наумов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A11**, 2689, 1969.
39. S. Tazuke, S. Okamura, J. Polymer Sci., **B5**, 95, 1967.
40. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Успехи химии, **29**, 1474, 1960.
41. J. P. J. Higgins, K. E. Weale, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 3007, 1968.
42. В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 299, 1967.
43. В. Ф. Корнильева, Г. С. Георгиев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, Высокомолек. соед., **B11**, 396, 1969.
44. В. Ф. Корнильева, М. Н. Мастерова, Е. С. Гарина, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A13**, № 8, 1971.
45. T. Otsu, B. Yamada, M. Imoto, J. Macromolec. Sci. Chem., **A1**, 61, 1966.
46. S. Okuzawa, H. Hirai, S. Nakishima, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 1039, 1969.
47. T. Ikegami, H. Hirai, Chem. Comm., 1969, 159.
48. Н. А. Венгерова, В. Р. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B12**, 46, 1970.
49. Ю. Б. Америк, И. И. Константинов, Б. А. Кренцель, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Токио, 1966.
50. A. Blumstein, A. C. Watterson, J. Polymer Sci., **B6**, 69, 1963.
51. A. Blumstein, S. L. Malhotra, A. C. Watterson, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969; Сборник препринтов, т. 3, ст. 425.
52. Ю. Л. Спирин, Успехи химии, **38**, 1210, 1969.

EFFECTS OF COMPLEX FORMATION IN RADICAL
POLYMERIZATION

V. P. Zubov, V. A. Kabanov

S u m m a r y

Kinetic and stereochemical effects taking place at radical polymerization in presence of compounds which form complexes with monomers and (or) with propagating radicals have been considered. If nontransition metal compounds (Lewis acids) are used as the complexing agents, the kinetic parameters of radical homo- and copolymerization are considerably changed. It has been demonstrated that in spite of this, the mechanism of polymerization in these systems can be explained in terms of usual sequence of elementary reactions of addition radical polymerization and the role of the complexing agents is reduced to the changes of the rate constants of the elementary reactions of the complexed species. The effects of the complexing agents on microstructure of the polymers thus obtained and on its temperature dependence has been discussed.
