

УДК 541(64+49):542.952/954

О РОЛИ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА
В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

A. Н. Праведников, С. Н. Новиков

Круг реакций, составной частью которых является образование молекулярных комплексов того или иного типа, достаточно широк. С большой долей достоверности сюда следует отнести реакции нуклеофильного и электрофильного замещения в ароматическом цикле, в частности реакции изотопного обмена, реакции Дильса — Альдера, некоторые реакции с участием свободных радикалов.

Сравнительно недавно реакции полимеризации по свободно-радикальному механизму не относили к такого рода процессам. Казалось, что механизм реакций, составляющих процесс радикальной полимеризации, за редким исключением (синтез полисульфонов [1]), не требует для своего толкования привлечения такого понятия, как молекулярный комплекс. Однако результаты исследований, проводившихся в последнее десятилетие, убедительно показали, что в достаточно большом числе случаев характер процессов полимеризации более понятен, если учитывать существование молекулярных комплексов, в частности комплексов с переносом заряда (КПЗ), образуемых компонентами, составляющими полимеризационную систему.

Вопрос о роли КПЗ в радикальной полимеризации, помимо чисто научного, имеет существенный прикладной интерес, поскольку есть основания для предположения, что понимание роли КПЗ будет своего рода ключом для осуществления управляемых процессов свободно-радикальной полимеризации.

Совсем недавно опубликован обзор Эллинджера [2], в котором в большей или меньшей степени обсуждаются основные работы, посвященные участию КПЗ в процессах полимеризации, и поэтому нет необходимости здесь подробно их рассматривать. Следует только отметить, что участие КПЗ в процессах полимеризации изучалось главным образом при полимеризации мономеров электронодонорного характера (*N*-винилкарбазол, алкилвиниловые эфиры) под действием соединений с довольно сильно выраженнымми электроакцепторными свойствами (хлоранил, тетрацианэтин, тетрацианхинодиметан и др.). В обзоре [2] основное внимание уделяется рассмотрению работ именно такого плана. В меньшей степени исследовано влияние слабых комплексов на процесс полимеризации [3—4]. Влияние такого типа комплексов на полимеризацию, по нашему мнению, особенно интересно, поскольку этот тип межмолекулярного взаимодействия встречается наиболее часто. Слабое межмолекулярное взаимодействие, не приводящее к значительному переносу электрона, может осуществляться между двумя мономерами при сополимеризации, между мономером и каким-либо компонентом системы, между растущим полимерным радикалом и компонентом системы (мономером, молекулой растворителя, специальнно вводимой добавкой). По-видимому, в каждом из перечисленных выше случаев образование комплексов будет оказывать влияние на характер

распределения внешних электронов реагирующих частиц и, таким образом, энергетические, а также, возможно, статистические параметры реакции.

Исключительно удобным мономером для изучения роли КПЗ в радикальной полимеризации является малеиновый ангидрид, и не случайно большинство работ в этой области связано с особенностями участия малеинового ангидрида в процессах полимеризации. Малеиновый ангидрид имеет довольно значительное сродство к электрону ($\sim 0,5 \text{ эв}$) и образует КПЗ с целым рядом мономеров: стиролом [6], *n*-диоксеном, хлорэтиловым эфиром, 1,2-диметоксиэтиленом [7], бутиловым эфиром, 2-метил-4,5-дигидроураном, 2,3-дигидропираном [8], пропиленсульфидом [5], винилциклогексаном [9]. Образование КПЗ между малеиновым ангидридом и перечисленными выше мономерами приводит к появлению в электронных спектрах соответствующих смесей полосы поглощения в более длинноволновой области по сравнению с областью поглощения самих мономеров. Эта полоса носит название «полоса переноса заряда».

Воздействие излучения с длиной волны, соответствующей полосе переноса заряда, вызывает сополимеризацию малеинового ангидрида с мономерами, образующими с ним КПЗ [8]. Как правило, состав образующихся при этом сополимеров идентичен составу сополимеров, полученных при инициировании полимеризации вещественными инициаторами свободно-радикальных процессов. Вместе с тем известны случаи, когда состав сополимера, полученного при фотоинициировании, отличается от состава соответствующего «термополимера» [10]. Тем не менее, на основании сходства составов можно считать, что процесс сополимеризации, инициированный полосой переноса заряда, развивается по свободно-радикальному механизму. Пути образования частиц, инициирующих полимеризацию в системах, содержащих КПЗ, далеко не ясны. По-видимому, они во многом определяются условиями, в которых протекают реакции,— силой взаимодействия компонентов, образующих комплексы, возможностями дальнейшего превращения комплексов.

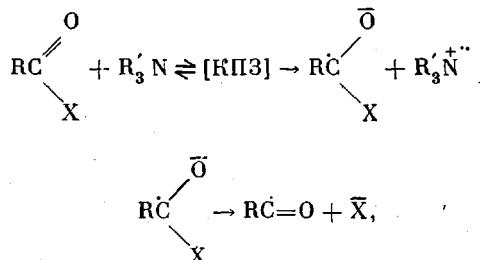
Попытка сопоставить характер процесса полимеризации и способность комплексов участвовать в полимеризации со значением константы равновесия комплексов K_p была предпринята в работе [7]. Согласно предлагаемой в этой работе классификации, в системах, содержащих комплексы с K_p порядка 10^{-2} л/моль , в присутствии инициатора происходит сополимеризация с чередованием мономерных звеньев. При K_p порядка 10^{-1} л/моль происходит спонтанная сополимеризация, при $K_p \sim 1,0$ протекает спонтанная ионная полимеризация и при $K_p > 5$ образуется устойчивый выделяемый комплекс, не участвующий в процессах полимеризации.

Протекание ионной полимеризации при значениях K_p порядка 1,0, по-видимому, обусловлено тем, что комплексы с таким значением K_p образуются, как правило, органическими электроноакцепторами и мономерами с сильно выраженнымми электронодонорными свойствами, обладающими, как известно, явной тенденцией к катионной полимеризации. Инициирующей частицей в этих случаях, особенно в присутствии сольватирующих растворителей, может служить катион-радикал вюрстеровского типа. Однако и в этих, казалось бы, наиболее простых случаях полимеризации в присутствии КПЗ, механизм инициирования четко не определен. Так, в появившихся в последнее время работах содержатся убедительные доказательства того, что полимеризацию *N*-винилкарбазола в присутствии хлоранила [11] и алкилвиниловых эфиров в присутствии тетрацианэтапена [12] инициируют не сами электроноакцепторы, а их оксипроизводные, обладающие гораздо меньшей электроноакцепторной способностью.

Еще более сложен вопрос о механизме инициирования, по-видимому, радикальной по своей природе полимеризации слабыми КПЗ. Сюда, кроме упоминавшейся выше сополимеризации мономеров, образующих между собой КПЗ, относится полимеризация мономеров, не проявляющих замет-

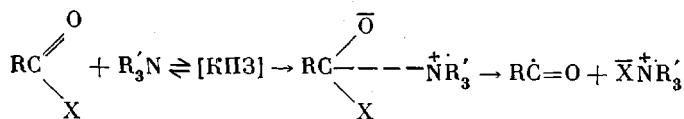
ных электронодонорных или электроноакцепторных свойств, в присутствии системы соединений, связанных в КПЗ. Наиболее характерным примером такой системы является система третичный амин — производное карбоновой кислоты.

Праведниковым с сотр. [13] было обнаружено, что системы фталевый ангидрид — диметиланилин и бензойный ангидрид — диметиланилин под действием света с длиной волны, соответствующей области переноса заряда, инициируют полимеризацию акрилонитрила и метилметакрилата. Медведев и сотр. [14, 15] показали, что полимеризацию этих мономеров при температурах, близких к комнатным, инициирует система бензоилхлорид — диметиланилин. Позднее в работе [4] было показано, что аналогичной способностью обладают системы, состоящие из диметиланилина и хлорангидридов и ангидридов ряда других карбоновых кислот. Предлагаемая в этих работах схема инициирования полимеризации в общем виде выглядит следующим образом:



где X — Cl или $\text{RC}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$.

Эта схема предполагает диссоциацию КПЗ на ион-радикалы и дальнейшее превращение анион-радикала в инициирующий полимеризацию свободный радикал. Удаление друг от друга противоположно заряженных ионов энергетически не выгодно, и для осуществления этого процесса требуется значительная компенсация. Во всяком случае, экспериментально диссоциацию КПЗ в подобных системах на ион-радикалы наблюдали только для таких сильных электронодоноров, как тетраметил-*n*-фенилендиамин, причем в сильно сольватирующих средах [14, 16]. Вместе с тем, КПЗ инициируют полимеризацию в массе [13] и в растворителях, практически не обладающих сольватирующей способностью, например в гексане [17]. Учитывая это, можно предполагать, что инициирующий полимеризацию свободный радикал образуется в результате превращения комплекса, происходящего без стадии разделения зарядов. Нам представляется вероятным образование биполярного аддукта, дальнейший распад которого стимулируется взаимодействием разноименных зарядов. В результате такого превращения образуется свободный радикал и ионная пара, стабильность которой будет определяться, главным образом, характером среды. Применительно к системе третичный амин — ангидрид или хлорангидрид карбоновой кислоты предлагаемая схема выглядит следующим образом:



В среде со слабой сольватирующей способностью представляется вероятным перенос электрона от $\bar{\text{X}}$ к NR_3^+ с регенерацией третичного амина. Сильно сольватирующая среда будет способствовать стабилизации ионов. Биполярный аддукт подобного типа был выделен при взаимодействии изофталоилхлорида с N,N-тетраметил-*n*-фенилендиамином [15].

Можно предполагать, что при спонтанной сополимеризации мономеров, образующих между собой КПЗ, или при сополимеризации таких мономеров под действием излучения в области полосы переноса заряда, механизм инициирования в принципе сходен с предлагаемым выше, за исключением того, что в этих случаях взаимодействие разноименных зарядов приведет

Таблица 1

Скорость сополимеризации малеинового ангидрида
и значения K_p со вторым мономером

Сомономер	K_p в бензоле при 25°, л/моль	Средняя скорость сополимериза- ции *, %/мин.
1,2-Диметоксиэтилен	0,294	0,092
2-Хлорэтиловиниловый эфир	0,114	0,089
<i>n</i> -Диоксан	0,069	0,0027

* При эквимолярном соотношении мономеров и суммарной концентрации 0,27 моль/л; 60° (при сополимеризации с диметоксиэтиленом 30°).

Таблица 2

Скорость сополимеризации малеинового ангидрида
с винилбутиловым эфиром и значения $K_p \cdot \epsilon$ в различных
растворителях

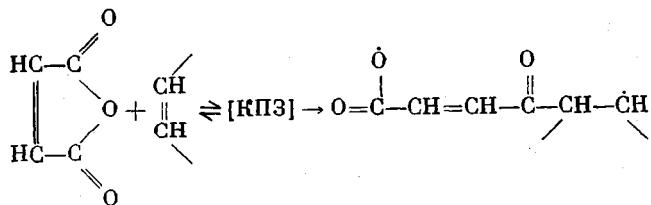
Растворитель (диэлектрическая проницаемость)	Скорость сополимеризации *, %/мин.	$K_p \cdot \epsilon^{**}$, л/моль ² ·см при 20°
Бензол (2,3)	5,75	—
Хлороформ (4,8)	4,90	1,540
Тетрагидрофуран (7,3)	2,95	0,400
Метилэтилкетон (18,5)	2,15	0,310
Ацетонитрил (37,5)	0,065	***
Диметилформамид (36,7)	0	***
Диметилацетамид (37,8)	0	***
Диметилсульфоксид (48,0)	0	***

* Концентрация каждого мономера 1,5 моль/л; концентрация динитрила азойномасляной кислоты 0,5% от суммарного веса мономеров; 60°.

** ϵ — коэффициент экстинкции комплекса при 360 мкм.

*** Образование комплекса спектральным методом не обнаружено.

к образованию бирадикала. Для системы малеиновый ангидрид — виниловый мономер или непредельный циклический эфир стадия инициирования может быть представлена схемой



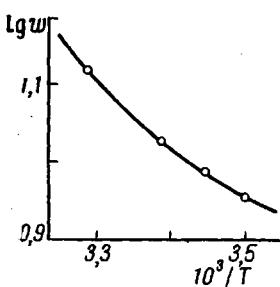
Роль излучения, возбуждающего комплекс, вероятно, состоит в увеличении концентрации частиц с перенесенным электроном.

Нет оснований считать, что КПЗ влияет только на стадию инициирования полимеризации. В работах Эллинджера, например, принимается, что стадии инициирования и роста цепи практически не отличаются друг от друга [2]. В еще большей степени вероятным кажется участие КПЗ в актах роста в тех случаях, когда комплекс образуется между мономерами.

Сополимеризация комплексно связанных мономеров исследовалась различными авторами. Барб привел идею о сополимеризации комплекса стирол — SO_2 со стиролом для объяснения особенностей процесса образования соответствующих полисульфонов [18]. Наиболее подробно сополимеризация мономеров, образующих КПЗ между собой, исследована группой японских ученых [3, 7]. Вывод, к которому пришли авторы этой серии работ, состоит в том, что комплекс, образуемый мономерами, ведет себя как новый мономер, обладающий реакционной способностью, во много раз превышающей реакционную способность любого из этих мономеров в несвязанном состоянии.

Сама по себе связь между существованием комплекса и протеканием процесса сополимеризации к настоящему времени не вызывает сомнений. Так, согласно табл. 1, составленной по результатам работы [7], скорость сополимеризации малеинового ангидрида с электронодонорными мономерами тем выше, чем больше значение K_p процесса комплексообразования.

Рис. 1. Температурная зависимость скорости фотосополимеризации малеинового ангидрида с винилбутиловым эфиром



На рис. 1 представлена температурная зависимость скорости фотосополимеризации малеинового ангидрида с винилбутиловым эфиром.

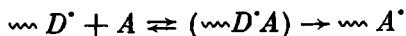
Нам удалось обнаружить одинаковый характер влияния растворителей на скорость сополимеризации малеинового ангидрида с винилбутиловым эфиром и на процесс комплексования этих мономеров (табл. 2) [19].

На связь между комплексированием мономеров и их сополимеризацией, возможно, указывает характер температурной зависимости скорости сополимеризации малеинового ангидрида с винилбутиловым эфиром, инициированной излучением в области полосы переноса (рис. 1). Характер отклонения этой зависимости от обычной аррениусовой может быть обусловлен увеличением концентрации комплекса при понижении температуры. Ценность этого наблюдения, правда, снижается вследствие того, что невозможно ответить на вопрос, на какую из стадий, инициирование или рост цепи, оказывает доминирующее влияние изменение концентрации КПЗ с температурой.

Предположение о том, что комплекс выполняет функцию «нового» мономера, очень заманчиво, но оно встречает ряд возражений. Это, прежде всего, чрезвычайно низкая концентрация комплекса в ряде систем (малеиновый ангидрид — *n*-диоксан, малеиновый ангидрид — алкилвиниловые эфиры, малеиновый ангидрид — алкилвинилсульфиды, SO_2 — 1-метилциклогексен и циклопентен и др.), для «компенсации» которой требуется либо исключительно высокая реакционная способность, либо существование такого механизма роста цепи, который бы исключал возможность присоединения не связанных в комплекс мономеров к радикалу роста. Однако объединение в комплекс двух мономеров должно, очевидно, понижать энергетический уровень начального состояния и при условии, что уровень переходного состояния остается прежним, увеличивать энергию активации реакции присоединения нового мономера к растущей цепи. Что же касается избирательного присоединения комплекса к растущей цепи, то этому предположению противоречат данные относительно совместной полимеризации трех мономеров, два из которых образуют между собой КПЗ, а третий в этом смысле инертен [3, 20].

Нам представляется вероятным, что фактором, определяющим характер процесса сополимеризации мономеров с электронодонорными и электроно-

акцепторными свойствами, является образование комплекса между мономером и растущим полимерным радикалом с концевым звеном противоположного типа. Если конфигурация такого комплекса близка к конфигурации конца цепи после акта присоединения, то комплексование можно рассматривать как движение по пути реакции присоединения



Такой подход в некоторой степени близок к точке зрения Уоллинга на механизм полимеризации с чередованием звеньев [21]. Различие состоит в том, что Уоллинг рассматривает перенос электрона в рамках образования

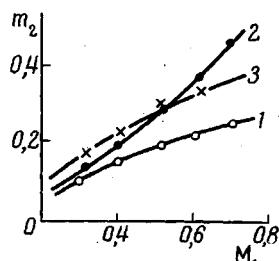


Рис. 2. Кривые составов сополимеров метилакрилата (M_1) с малеиновым ангидридом

Сополимеры получены: 1 — в обычных условиях; 2 — при непрерывном возрастании концентрации комплекса малеинового ангидрида с нафталином; 3 — при постоянной концентрации комплекса 0,7 моль/л; M_1 — мольная доля малеинового ангидрида в мономерной смеси; m_2 — мольная доля звеньев малеинового ангидрида в сополимере

резонансных структур, способствующих снижению уровня переходного состояния соответствующей реакции присоединения, а мы связываем чрезвычайно высокую склонность к чередованию с образованием реально существующих КПЗ между одним из мономеров и «чужим» радикалом, подобно тому, как такие комплексы образуются соответствующими мономерами. Действительно, хорошо известен комплекс между малеиновым ангидридом и стиролом, причем потенциал ионизации последнего составляет по данным разных авторов величину порядка 8,76—8,90 эв. Бензильный радикал, моделирующий в достаточном приближении растущий полимерный радикал с концевым стирольным звеном, имеет потенциал ионизации 7,70—7,90 эв [22]. Совершенно очевидно, что такая частица представляет собой по отношению к малеиновому ангидриду сильный электронодонор. Можно предполагать, что практически все полимерные радикалы с концевыми стирольными звеньями вовлечены в донорно-акцепторное взаимодействие с малеиновым ангидридом, чем и определяется предпочтительность присоединения последнего, а не стирола. В сопряженной реакции мономер и радикал меняются ролями: в качестве донора выступает стирол, акцептором является полимерный радикал с концевым ангидридным звеном. Не исключено, что при таком комплексовании существенную роль играет возрастание локальной концентрации мономера противоположного вида вблизи активного центра, что должно приводить к увеличению вероятностного фактора реакции присоединения, приводящей к чередованию. По-видимому, эти рассуждения справедливы и для остальных систем мономеров, сополимеризующихся с чередованием звеньев.

Качественно комплексы мономеров с радикалами не должны отличаться от соответствующих комплексов между мономерами. Поэтому изменение условий, влияющих на процесс комплексообразования (например характер среды) одинаковым образом отражается на комплексах первого и второго вида. И если процесс сополимеризации с чередованием звеньев определяется существованием комплексов мономер-полимерный радикал, то увеличение диссоциирующего (или ассоциирующего) влияния среды будет одинаковым образом отражаться на скорости сополимеризации и K_p комплексов между мономерами (табл. 2).

В период создания современной теории радикальной полимеризации утвердилась точка зрения, согласно которой среда не оказывает существенного влияния на скорость элементарных актов, обуславливающих рост полимерной цепи [23]. Результаты исследований, проводившихся позднее,

заставляют по-новому взглянуть на роль среды. Работы целого ряда исследователей [24–26] убедительно показали, что в определенных случаях характер среды существенно влияет на протекание процессов радикальной полимеризации. К вопросу о влиянии среды вплотную примыкает вопрос о влиянии на полимеризацию соединений, способных образовывать комплексы того или иного вида с мономерами или растущими радикалами. В этом аспекте наиболее детально исследовалось влияние на радикальную полимеризацию протонодонорных соединений [24], галогенидов металлов [27] и соединений типа $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$ [28]. Было показано, что в зависимости от условий проведения эксперимента комплексообразующие добавки могут оказывать влияние на все стадии процесса радикальной полимеризации и, таким образом, на общую скорость реакции, а в случае сополимеризации и на состав сополимеров. В значительно меньшей степени исследован характер действия органических соединений, за исключением случаев инициирования полимеризации некоторых мономеров электронодонорными соединениями, о которых упоминалось выше. В настоящее время опубликовано лишь несколько сообщений о влиянии на радикальную полимеризацию органических электронодонорных или электроноакцепторных добавок, не выполняющих функцию инициатора. В работе Каргина с сотр. [29] показано, что в присутствии нафталина сополимеры акриловой кислоты с малеиновым ангидридом обогащаются последним. Совсем недавно появилось сообщение о том, что на состав сополимеров метилакрилата и стирола с метакриловой кислотой и метилметакрилата с акрилонитрилом влияет добавление небольших количеств (порядка 0,01 от количества кислоты) меркаптоэтилэнанта, уменьшающего содержание звеньев кислоты в сополимере [30]. Предполагается, что серусодержащее соединение взаимодействует с растущими полимерными радикалами за счет вакантных d -орбиталей серы. Однако никаких соображений о том, каким образом такое взаимодействие приводит к изменению состава сополимеров, авторы не приводят.

Ранее мы сообщали, что такие электронодонорные по отношению к малеиновому ангидриду соединения, как диметиланилин и фенантрен, изменяют состав сополимеров малеинового ангидрида со стиролом, увеличивая содержание ангидридных звеньев в сополимере [31]. Содержание ангидридных звеньев в сополимере, полученном в присутствии диметиланилина, составляет 54% (в контрольном сополимере 50,5%). В еще большей степени диметиланилин влияет на состав сополимера малеинового ангидрида с метилакрилатом. Так, содержание ангидридных звеньев в этом сополимере, полученном при начальном соотношении метилакрилат: малеиновый ангидрид = 4 : 1, составляет ~ 7 мол.%, а в присутствии диметиланилина в количестве, эквимолярном малеиновому ангидриду, увеличивается до 19%.

Следует отметить, что диметиланилин, являющийся достаточно сильным электронодонором по отношению к малеиновому ангидриду и, как отмечалось выше, довольно заметно влияющий на состав сополимеров малеинового ангидрида с виниловыми мономерами, мало пригоден для применения в качестве электронодонорной добавки, поскольку при высоких концентрациях он сильно уменьшает молекулярные веса сополимеров. Аналогичное действие на процесс радикальной сополимеризации малеинового ангидрида со стиролом и метилакрилатом оказывают такие электронодонорные соединения, как пирен, антрацен, тетраметилдиаминифенилметан. Нафталин в гораздо меньшей степени влияет на молекулярный вес сополимеров и поэтому, хотя и представляет собой менее сильный электронодонор, чем перечисленные выше соединения, является более удобной электронодонорной добавкой при изучении влияния КПЗ на радикальную полимеризацию.

Для получения информации, позволяющей сделать определенные выводы относительно причин влияния электронодонорных добавок на процесс

Таблица 3

Относительные активности метилакрилата и малеинового ангидрида *

Состав смеси мономеров	r_1	r_2	Литературные данные	
			r_1	r_2
Метилакрилат (M_1) — малеиновый ангидрид	2,70	0	2,5 [32]	0 [32]
Метилакрилат — малеиновый ангидрид — нафталин	2,65	0,28	$2,8 \pm 0,05$ [33]	0,02 [23]

радикальной сополимеризации, представляется целесообразным сопоставить действие таких добавок на систему мономеров, между которыми имеется значительное донорно-акцепторное взаимодействие, и систему, где такого взаимодействия нет или оно очень мало. Примером первой системы может быть пара мономеров стирол — малеиновый ангидрид, второй — метилакрилат — малеиновый ангидрид.

При сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом в растворах в бензole в присутствии нафталина в количестве, эквимолярном ангидриду, образуется сополимер, не отличающийся по составу от сополимера, полученного в отсутствие электронодонорной добавки. Скорость сополимеризации в присутствии нафталина также практически не отличается от скорости сополимеризации в обычных условиях.

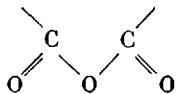
По-иному влияет нафталин на сополимеризацию малеинового ангидрида с метилакрилатом. В этом случае скорость сополимеризации ниже, чем в отсутствие нафталина. Во всем интервале выбранных начальных составов мономерных смесей присутствие нафталина приводит к увеличению содержания ангидридных звеньев в сополимере (рис. 2). Кривая 2 на рис. 2 соответствует условиям, при которых концентрация нафталина эквимолярна начальной концентрации малеинового ангидрида при всех составах мономерных смесей и, таким образом, концентрация комплекса резко возрастает при переходе к мономерным смесям с большой концентрацией ангидрида (от 0,38 до 1,43 моль/л). Кривая 3 соответствует условиям, при которых содержание комплекса во всех мономерных смесях было близко к 0,7 моль/л. Характер кривых 2 и 3 на рис. 2 свидетельствует о том, что эффективная реакционная способность малеинового ангидрида увеличивается при возрастании концентрации комплекса ангидрида с нафталином. Состав сополимеров, полученных в условиях одинаковой концентрации комплекса, в большей степени соответствует уравнению Файнемана — Росса, чем состав сополимеров, полученных при непрерывном возрастании концентрации комплекса по мере перехода к смесям мономеров с большим содержанием малеинового ангидрида. Этот результат, по всей вероятности, обусловлен тем, что при постоянной концентрации комплекса порядка 0,7 моль/л доля несвязанного в комплексе малеинового ангидрида, по крайней мере в смесях с соотношением метилакрилат: малеиновый ангидрид > 1 , настолько мала, что состав сополимеров подчиняется уравнению Майо — Льюиса, справедливому для случая сополимеризации двух мономеров. В табл. 3 приводятся значения относительных активностей мономеров, рассчитанные по методу Файнемана — Росса по данным о составах сополимеров, полученных при концентрации комплекса 0,7 моль/л и в отсутствие нафталина.

Изменение относительных активностей в присутствии нафталина носит, безусловно, иллюстративный характер, поскольку зависит, очевидно, от концентрации нафталина, и, кроме того, значения относительных активностей рассчитаны по уравнению, справедливому для сополимеризации двух мономеров, а в присутствии нафталина следует рассматривать в качестве третьего мономера связанный в комплекс малеиновый ангидрид. Тем не

менее, значительное изменение r_2 позволяет, по-видимому, предполагать, что в присутствии нафталина становится возможным присоединение малеинового ангидрида к растущему радикалу с ангидридным концевым звеном.

Возрастание числа ангидридных звеньев в сополимере тем больше, чем выше концентрация нафталина. Следовательно, в области концентраций нафталина одного порядка с концентрациями мономеров изменение эффективной реакционной способности ангидрида связано с комплексованием мономера, поскольку растущие радикалы с концевыми ангидридными звеньями, по-видимому, полностью закомплексованы при концентрациях нафталина, значительно меньших, чем применяемые в данном случае. Можно предполагать, что комплексование приводит к увеличению электронной плотности на двойной связи ангидрида, чрезвычайно низкой в обычных условиях. Возможно, что это снимает «запрет» для молекулы малеинового ангидрида реагировать со «своим» радикалом. Другими словами, электронодонор в какой-то мере может компенсировать электроно-

оттягивающее действие системы



в молекуле ангидрида.

Неэффективность нафталина в отношении системы мономеров стирол — малеиновый ангидрид, по-видимому, объясняется неспособностью взаимодействия нафталин — малеиновый ангидрид (или соответствующий radical) конкурировать с донорно-акцепторным взаимодействием, осуществляющимся в каждом из элементарных актов роста цепи сополимера стирола с малеиновым ангидридом. Более сильный электронодонор — диметиланилин, судя по приводившимся выше фактам, способен в какой-то мере к конкуренции со стиролом. Таким образом, влияние КПЗ на параметры радикальной полимеризации в количественном отношении определяется силой взаимодействия между компонентами комплекса.

Донорно-акцепторное взаимодействие во многом определяет протекание процесса радикальной полимеризации. В ряде систем оно ответственно за образование частиц свободно-радикального характера, инициирующих полимеризацию (системы третичный амин — производное карбоновой кислоты, непредельные циклические эфиры — ангидриды кислот). По-видимому, именно донорно-акцепторным взаимодействием обусловлена возможность образования совместных полимеров из мономеров, не способных к раздельной полимеризации по радикальному механизму. Наконец, подобное взаимодействие между мономерами с достаточно явно выраженным электронодонорными или электроноакцепторными свойствами и специально вводимой в систему добавкой может приводить к химической активации мономера. Не исключено, что КПЗ способен влиять и на стадию обрыва цепей. Во всяком случае, известны примеры ускорения гибели стабильных свободных радикалов вследствие образования молекулярных комплексов с пиридином и его производными [34].

Механизм влияния органических электронодоноров или электроно-акцепторов на наиболее важную стадию процесса полимеризации — стадию роста цепи, до конца не ясен. Возможно, что здесь имеется определенная аналогия с влиянием на полимеризацию таких комплексообразователей, как галоиды металлов [27]. Еще менее исследован характер влияния КПЗ на стадию обрыва цепи. Тем не менее, возрастающий интерес к полимеризации в присутствии КПЗ позволяет рассчитывать на получение интересной информации уже в ближайшее время.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карнова

Поступила в редакцию
18 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Proc. Roy. Soc., A212, 96, 207, 1952.
2. L. P. Ellinger, Advances Macromolek. Chem., v. 1, N. Y., 1968.
3. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Macromolek. Chem., 89, 205, 1965.
4. С. Б. Гольштейн, Диссертация, 1968.
5. Т. А. Ситникова, Диссертация, 1969.
6. А. Н. Теренин, Успехи химии, 24, 121, 1955.
7. Т. Кокубо, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Makromolecules, 1, 482, 1968.
8. С. Н. Новиков, Р. А. Караканов, А. Н. Праведников, Высокомолек соед., Б9, 8, 1967.
9. С. Т. Башкатова, В. И. Клейнер, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А11, 2603, 1969.
10. W. M. Pasika, H. M. Grimes, J. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 11, 625, 1970.
11. N. Tadao, A. Yoshinori, T. Kunsei, F. Masaaki et al., Chem. Comuns, 1969, N 5, 189.
12. S. Aoki, R. F. Targvin, J. K. Stille, Macromolecules, 3, 472, 1970.
13. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 8, 1136, 1966.
14. С. Д. Ставрова, Г. В. Перегудов, С. Б. Гольштейн, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 169, 630, 1966.
15. И. Е. Кардаш, Н. П. Глухоецов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 169, 876, 1966.
16. W. Liptay, G. Briggle, K. Schindler, Z. Electrochem., 66, 311, 1962.
17. С. Д. Ставрова, И. П. Чихачева, Н. И. Мягчилова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 188, 852, 1969.
18. W. G. Vabg, Proc. Roy. Soc., A212, 66, 177, 1952.
19. С. Н. Новиков, Л. И. Данилина, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А12, 1751, 1970.
20. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1753, 1967.
21. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 108.
22. J. R. Hoyle and L. Goodman, J. Chem. Phys., 36, 12, 1962.
23. Т. А. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 114.
24. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. Н. Вахрушева, Докл. АН СССР, 154, 1135, 1964.
25. В. Ф. Громов, Диссертация, 1969.
26. Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцемирская, Высокомолек. соед., Б11, 515, 1969.
27. В. П. Зубов, Диссертация, 1970.
28. N. G. Gaylord, J. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 11, 27, 1970.
29. А. А. Эль-Сайд, С. Я. Мирлина, А. В. Карагин, Высокомолек. соед., А11, 282, 1969.
30. А. В. Рябов, Л. А. Смирнова, В. М. Солдатов, Докл. АН СССР, 194, 1338, 1970.
31. С. Н. Новиков, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б11, 784, 1969.
32. F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1529, 1948.
33. M. C. D. Wilde, G. Smets, J. Polymer Sci., 5, 253, 1950.
34. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Успехи химии, 36, 475, 1967.

THE INFLUENCE OF CHARGE TRANSFER COMPLEXES ON RADICAL POLYMERIZATION

A. N. Pravednikov, S. N. Novikov

Summary

The participation of charge transfer complexes (CTC) in radical polymerization initiation is discussed. The influence of CTC on the formation of copolymers with alternating monomer units e. g. between maleic anhydride and monomers with electron donor properties was studied. The increase in the apparent reactivity of maleic anhydride during the copolymerization with vinyl monomers in the presence of several organic electron donors was also investigated.
