

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1973

УДК 541.64:547.315.2

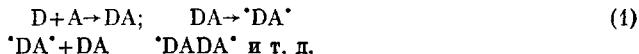
## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА «ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ» СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ПРИМЕРЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА С 2,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Г. С. Георгиев, [Н. П. Аполлонова], В. Б. Голубев,  
В. П. Зубов, В. А. Кабанов

Исследован механизм образования сополимеров чередующегося строения на примере системы бутилметакрилат – 2,3-диметилбутадиен в присутствии  $(C_2H_5)_2AlCl$  и  $ZnCl_2$ . Методом ЭПР прослежена последовательность элементарных актов образования молекулы чередующегося сополимера. Показано, что на всех стадиях процесса активными центрами являются монорадикалы. Рост цепи осуществляется в результате последовательного присоединения отдельных мономерных молекул к растущему макрорадикалу. Было предположено, что механизм образования чередующихся сополимеров в рассматриваемой системе сводится к резкому относительному возрастанию констант перекрестного роста цепи ( $k_{12}$  и  $k_{21}$ ) под влиянием комплексообразователей.

Введение комплексообразователей (КО) позволяет воздействовать на параметры радикальной сополимеризации полярных винильных мономеров, содержащих основные (по Льюису) функциональные группы [1–18]. В частности, замечательной особенностью подобных систем является то, что при сополимеризации с мономерами, имеющими повышенную электронную плотность при двойной связи (стирол, бутадиен,  $\alpha$ -олефины и др.), образуются высокомолекулярные сополимеры с правильным чередованием мономерных звеньев даже в тех случаях, когда гомополимеризация углеводородного мономера по радикальному механизму практически невозможна.

В литературе, посвященной рассмотрению механизма этих процессов, подвергаются сомнению как радикальная природа процесса сополимеризации [18], так и применимость к нему обычной аддитивной кинетической схемы [6, 7, 10, 11]. Образование чередующегося сополимера при сополимеризации подобного типа в ряде работ рассматривается как результат «гомополимеризации» донорно-акцепторного комплекса между диеном или  $\alpha$ -олефином D и комплексно-связанным полярным мономером (A) по схеме



Хотя на первый взгляд эта гипотеза и объясняет сам факт получения сополимеров с правильным чередованием мономерных звеньев, она находится в противоречии с некоторыми кинетическими результатами исследования подобных систем [2, 3] и данными по композиционной неоднородности получаемых сополимеров [19]. В работах [1–3] эффект чередования пами объяснен резким возрастанием констант перекрестного роста цепи в присутствии КО.

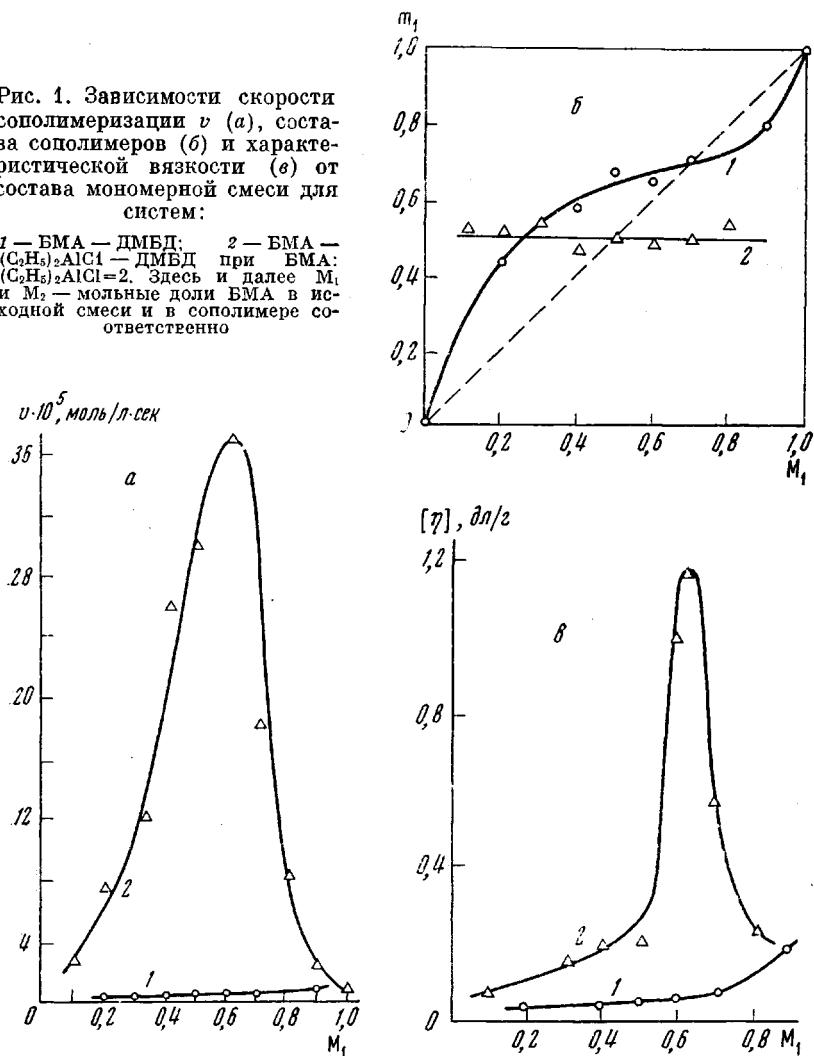
В настоящей работе мы попытались методом ЭПР непосредственно проследить за последовательностью элементарных стадий сополимеризации. В качестве примера была выбрана система 2,3-диметилбутадиен (ДМБД) – бутилметакрилат (БМА) в присутствии диэтилалюминийхлорида или хлористого цинка. Выбор в качестве одного из сомономеров БМА определялся тем, что он образует прозрачное стекло при низких температурах, а выбор ДМБД тем, что его радикал роста является радикалом

аллильного типа и его спектр ЭПР достаточно заметно отличается от спектра радикала роста БМА [20].

Данные по сополимеризации БМА и ДМБД в литературе отсутствуют, поэтому предварительно была изучена жидкокомпозиционная сополимеризация этих мономеров как в присутствии, так и в отсутствие КО. Сополимеризацию в отсутствие КО инициировали фотохимическим распадом ( $\lambda =$

Рис. 1. Зависимости скорости сополимеризации  $v$  (а), состава сополимеров (б) и характеристической вязкости ( $\eta$ ) от состава мономерной смеси для систем:

1 — БМА — ДМБД; 2 — БМА:  $(C_2H_5)_2AlCl$  — ДМБД при  $[C_2H_5)_2AlCl : [BMA] = 2$ . Здесь и далее  $M_1$  и  $M_2$  — мольные доли БМА в исходной смеси и в сополимере соответственно



$=365\text{ нм}$ ) динитрила азоизомасляной кислоты ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и проводили при  $23^\circ$ . Зависимости скорости сополимеризации, состава и характеристической вязкости полученных сополимеров от состава исходной мономерной смеси (рис. 1, кривые 1) свидетельствуют о радикальной природе сополимеризации со слабым проявлением эффекта чередования. Тенденцию к чередованию мономерных звеньев в полученных сополимерах в этом случае можно объяснить проявлением полярного эффекта в реакции роста цепи, что связано с достаточным различием в донорно-акцепторных способностях молекул ДМБД и БМА.

Данные по сополимеризации этой же системы в присутствии  $(C_2H_5)_2AlCl$  при соотношении  $[(C_2H_5)_2AlCl] : [BMA] = 0,5$  позволяют отметить следующие особенности (рис. 1, кривая 2):

1) при всех составах мономерной смеси состав полученных сополимеров близок к эквимольному (рис. 1, б, кривая 2). Рассчитанные зна-

чения эффективных констант сополимеризации и их произведение близки к нулю и намного меньше, чем в случае сополимеризации без  $(C_2H_5)_2AlCl$  (табл. 1); 2) скорость сополимеризации намного выше скорости гомополимеризации этих мономеров или скорости их сополимеризации в отсутствие  $(C_2H_5)_2AlCl$ . Максимальное значение скорости достигается при мольном соотношении комплексно-связанного БМА и ДМБД, близком к единице (рис. 1, а, кривая 2). Аналогичным образом меняются и характеристические вязкости полученных сополимеров (рис. 1, в, кривая 2); 3) реакция при комнатной температуре начинается «спонтанно» и замедляется при понижении температуры (при  $-10^\circ$ , например, реакция прекращается) и при введении радикальных ингибиторов (толуухинона).

Первые две особенности характерны только для реакций сополимеризации, приводящих к образованию сополимеров с правильным чередованием мономерных звеньев. Они могут быть следствием как гомополимеризации донорно-акцепторных комплексов ДА [6, 7, 10, 11], так и результатом резкого возрастания константы перекрестного роста в присутствии КО [1–3].

«Спонтанное» инициирование также наблюдалось во многих случаях при сополимеризации с ярко выраженным эффектом чередования [21–23]. Его молекулярный механизм, однако, пока не установлен. Поскольку введение толуухинона приводит к замедлению сополимеризации, то можно предполагать, что реакция происходит по радикальному механизму.

Таблица 1  
Параметры сополимеризации БМА ( $M_1$ ) и ДМБД ( $M_2$ ) в присутствии и в отсутствие  $(C_2H_5)_2AlCl$  при  $23^\circ$

| $\frac{[(C_2H_5)_2AlCl]}{[BMA]}$ | $r_1$           | $r_2$           | $r_1r_2$            |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| 0                                | $0,43 \pm 0,04$ | $0,06 \pm 0,04$ | $2,6 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,5                              | $0,02 \pm 0,04$ | $0,01 \pm 0,01$ | $2 \cdot 10^{-4}$   |

Таблица 2  
Энергия (в единицах  $\beta_0$ ) и коэффициенты МО радикала роста метилакрилата ( $\sim C_{(1)}^{\bullet} - C_{(2)} = O_{(3)}$ )

| Атомы,<br>№ | $E_i$ |        |        |
|-------------|-------|--------|--------|
|             | 1,800 | 0,440  | -1,248 |
| 1           | 0,325 | 0,743  | -0,591 |
| 2           | 0,591 | 0,321  | 0,737  |
| 3           | 0,739 | -0,585 | -0,328 |

Аналогичными особенностями характеризуется сополимеризация в системе  $(BMA - ZnCl_2) - DMBD$  (рис. 2). Концентрация  $ZnCl_2$  по отношению к БМА во всех случаях была одна и та же ( $[ZnCl_2] : [BMA] = 1 : 5$ ). Увеличить мольную долю ДМБД в указанной системе больше 0,6 нам не удалось из-за расслаивания системы. Тем не менее из рис. 2 видно, что и в этом случае введение другого сомономера приводит к увеличению скорости сополимеризации, а состав полученных сополимеров в пределах точности опыта не отличается от эквимольного в исследованном интервале составов мономерной смеси. Указанные выше особенности сополимеризации в системе  $(BMA - (C_2H_5)_2AlCl) - DMBD$  являются общими для систем типа полярный винильный мономер — комплексообразователь — углеводородный мономер.

Механизм элементарных актов сополимеризации изучали при низких температурах методами ЭПР и низкотемпературной калориметрии. Стеклообразные образцы в ампулах из стекла «Луч» облучали  $\gamma$ -лучами на источнике  $Co^{60}$  при  $-196^\circ$ . Затем ампулы постепенно размораживали в резонаторе ЭПР-спектрометра или в калориметре. В отсутствие КО в  $\gamma$ -облученной стеклообразной системе  $BMA - DMBD$  при  $-196^\circ$  наблюдается спектр, состоящий из наложенных друг на друга спектров первичных радикалов БМА  $CH_3 - C(CH_3) - COOC_2H_5$ , (семь компонент с  $\Delta H_p = -23$  э [24]) и радикала аллильного типа ( $\Delta H_p = 16$  э [24]), принадлежащего радикалу ДМБД. Наложение спектров не позволяет решить вопрос о

том, принадлежит ли этот спектр первичному радикалу ДМБД  $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) \equiv \text{C}(\text{CH}_3) \equiv \text{CH}_2$  или его радикалу роста  $\sim \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) \equiv \text{C}(\text{CH}_3) \equiv \text{CH}_2$ . Более вероятным, по-видимому, является образование первичного радикала.

При разогревании этой системы происходит только уменьшение концентрации радикалов, причем первыми при  $-140^\circ$  погибают радикалы БМА (рис. 3, область I), а при  $-130^\circ$  погибают и аллильные радикалы (рис. 3, область II). Такое поведение радикалов в этой системе указывает на отсутствие заметной полимеризации.

На кривой тепловыделения (рис. 4, кривая 1) в этом случае не наблюдается никаких экзотермических эффектов, которые должны были бы на-

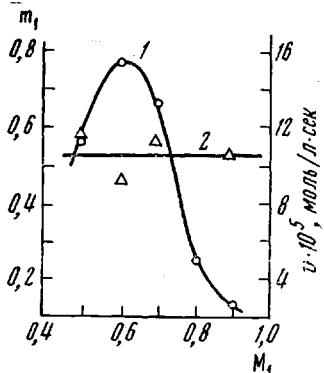


Рис. 2

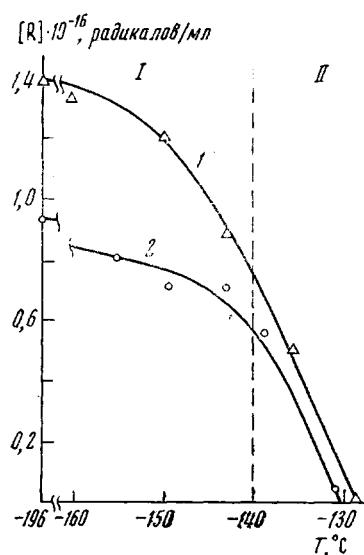


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости скорости сополимеризации (1) и состава сополимеров (2) при сополимеризации системы БМА -  $\text{ZnCl}_2$  - ДМБД от состава мономерной смеси; БМА :  $\text{ZnCl}_2 = 5$

Рис. 3. Изменение общей концентрации радикалов при размораживании  $\gamma$ -облученной при  $-196^\circ$  системы БМА - ДМБД при мольном соотношении 1 : 1 (1) и 0,6 : 1 (2); I — область существования смеси радикалов БМА и ДМБД; II — область существования только радикалов роста ДМБД

Рис. 4. Калориметрические кривые, полученные при разогреве гамма-облученной (1) и  $\gamma$ -облученной при  $-196^\circ$  ( $D=3 \text{ Mrad}$ ) системы БМА -  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  - ДМБД (1 : 1 : 0,5) (2)

блюдаться при полимеризации. Эндотермический эффект при  $-130$ – $-110^\circ$  связан с расстекловыванием образца. Действительно, после размораживания выделить полимер не удалось.

При введении  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  в систему БМА - ДМБД ([БМА] : [ДМБД] :  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} = 1 : 1 : 0,5$ ) картина существенно меняется. После медленного размораживания предварительно  $\gamma$ -облученной при  $-196^\circ$  системы выделяется полимер, причем в некоторых случаях (высокая доза облучения и очень медленное размораживание) конверсия доходит до 100%. Калориметрические измерения показали, что в области расстекловывания системы  $-120$ – $-110^\circ$  начинается интенсивное тепловыделение, которое связано с протеканием пост-сополимеризации (рис. 4, кривая 2).

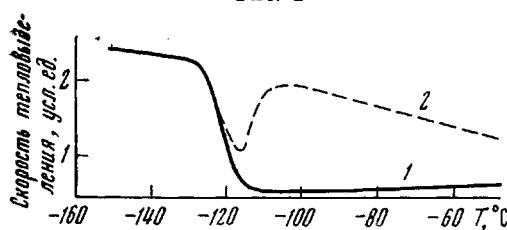


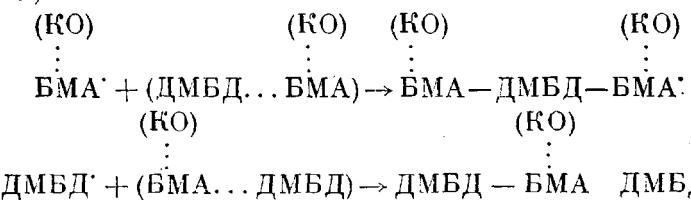
Рис. 4

Как уже отмечалось, при комнатной температуре сополимеризация в системе (БМА –  $(C_2H_5)_2AlCl$ ) – ДМБД приводит к образованию чередующегося сополимера. При низкой температуре сополимеризация основной массы мономера происходит после расстекловывания смеси, т. е. также в жидкой фазе. Естественно предположить, что при понижении температуры эффект чередования может только усилиться. Действительно, ИК-спектры выделенных после низкотемпературной пост-полимеризации продуктов, полученных при разных составах мономерной смеси, полностью идентичны между собой и идентичны ИК-спектрам сополимеров, полученных при комнатной температуре в присутствии KO. Вид этих спектров, так же, как и данные элементного анализа, однозначно свидетельствуют о том, что в обоих случаях независимо от способа получения и состава мономерной смеси в системе (БМА –  $(C_2H_5)_2AlCl$ ) – ДМБД образуется сополимер чередующегося строения. Следовательно, данные о механизме реакции, полученные при изучении низкотемпературной сополимеризации, будут относиться также и к сополимеризации при более высоких температурах.

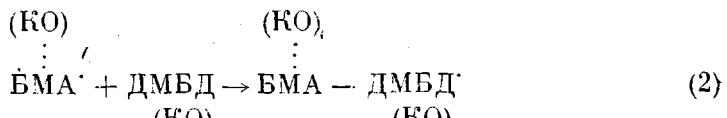
Спектр ЭПР фотолизированной или  $\gamma$ -облученной смеси мономеров в присутствии KO является результатом наложения спектров радикалов обоих мономеров, однако количество БМА в этом случае много больше, чем в системе без KO, и относительный вклад спектра ДМБД оказывается очень незначительным. Это связано, по-видимому, с резким увеличением выхода первичных радикалов БМА в присутствии KO [20, 25–28], тогда как на эффективность образования радикалов ДМБД присутствие KO влияет значительно слабее.

Сополимеризация, которая идет в этой системе после разогревания, должна сопровождаться изменением вида спектра ЭПР, причем можно ожидать, что это изменение будет разным при разных возможных механизмах процесса.

Действительно, если к монорадикалам, полученным в результате облучения, присоединяются «готовые» комплексы мономеров, то спектр первичного радикала данного мономера должен замениться на спектр радикала роста этого же мономера; соотношение количеств радикалов обоих мономеров должно либо оставаться постоянным, либо монотонно изменяться (если константы гибели радикалов с разными концами несколько различаются)



Если же в элементарном акте роста цепи к радикалу одного мономера всегда присоединена одна молекула другого мономера, то при различии эффективных энергий активации двух процессов



при некоторой температуре начнется сначала одна из этих реакций, и лишь при более высокой – вторая. Тогда должен наблюдаться переход радикалов одного мономера в радикалы другого (первая реакция). При повышении температуры начнется и вторая реакция и в спектре должна па-

блюдаются смесь радикалов обоих типов ( $\text{БМА}^\cdot$  и  $\text{ДМБД}^\cdot$ ). Изменения спектра ЭПР при разогревании  $\gamma$ -облученной системы ( $\text{БМА} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ) —  $\text{ДМБД}$  полностью отвечают второму механизму.

Зависимость общего числа радикалов в этой системе, а также изменения относительных количеств радикалов  $\text{БМА}^\cdot$  и  $\text{ДМБД}^\cdot$  с ростом температуры приведены на рис. 5 и 6. Раздельное определение количеств радикалов  $\text{БМА}^\cdot$  и  $\text{ДМБД}^\cdot$  удалось произвести путем моделирования сложных спектров ЭПР наложением спектров радикалов двух типов с небольшим сдвигом их по  $g$ -фактору ( $\Delta g = 10^{-3}$ ). Примеры таких модельных спект-

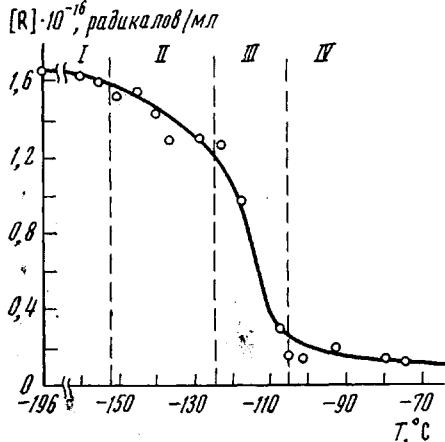


Рис. 5

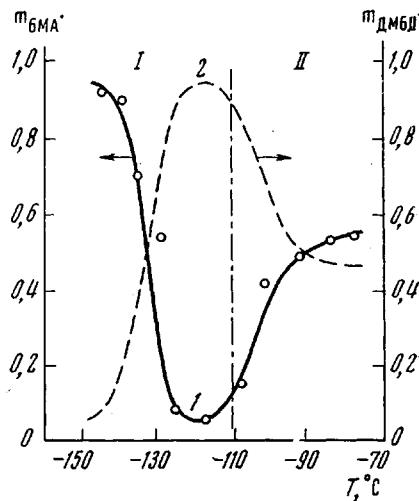


Рис. 6

Рис. 5. Изменение общей концентрации радикалов при разогреве  $\gamma$ -облученной при  $-196^\circ$  системы  $\text{БМА} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} - \text{ДМБД}$  ( $1 : 0.5 : 1$ ;  $D = 5 \text{ Mрад}$ ).

Температурные области существования: I — первичного радикала БМА; II — смеси первичных радикалов БМА и радикалов роста ДМБД; III — радикалов роста ДМБД; IV — смеси радикалов роста БМА и ДМБД

Рис. 6. Изменение мольной доли радикалов БМА (1) и радикалов роста ДМБД (2) при разогревании предварительно  $\gamma$ -облученной системы  $\text{БМА}-\text{ДМБД}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  ( $1 : 1 : 0.5$ );  $D = 5 \text{ Mрад}$

ров вместе со спектрами исследуемой системы при разных температурах приведены на рис. 7.

Из рис. 5 и 6 видно, что в интервале  $-145 - -125^\circ$  при незначительном изменении общего числа радикалов происходит почти полный переход радикалов  $\text{БМА}^\cdot$  в радикалы  $\text{ДМБД}^\cdot$ , что возможно только в том случае, если к радикалу  $\text{БМА}^\cdot$  присоединяется молекула ДМБД [реакция (2)]. Выше  $-115^\circ$  становится заметной и реакция (3), что приводит к появлению смеси радикалов обоих типов. «Начало» реакции (3) примерно совпадает с расстекловыванием смеси, и именно с этого момента начинает идти интенсивная сополимеризация (экзотермический участок кривой 2 рис. 4). Здесь, как и в других системах, как отмечено нами ранее [27], начало процесса по спектрам ЭПР относится к значительно более низким температурам, чем по данным термографии\*. В той области температур, где происходит интенсивный процесс сополимеризации (выше  $-110^\circ$ ) вязкость системы сильно возрастает и концентрация радикалов меняется незначительно, т. е. основная часть сополимера получается в условиях безобразивного процесса. Ранее [27] такой процесс наблюдали для гомополимеризации БМА в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ .

\* Калориметрические данные получены И. М. Баркаловым и А. М. Капланом (ИХФ АН СССР), которым авторы выражают свою благодарность.

Закономерности, аналогичные полученным для системы БМА – ДМБД в присутствии  $(C_2H_5)_2AlCl$ , наблюдались при сополимеризации в системе БМА – ДМБД –  $ZnCl_2$  ( $[БМА] : [ДМБД] : [ZnCl_2] = 1 : 1 : 0,2$ ). Это видно из рис. 8, где показано изменение мольной доли радикалов БМА (кривая 2) и общей концентрации радикалов (кривая 1) с температурой. И в этом случае на начальном этапе сополимеризации удается проследить за последовательностью присоединения «чужого» мономера к радикалу роста. Поскольку при сополимеризации этой системы тоже образуются со-

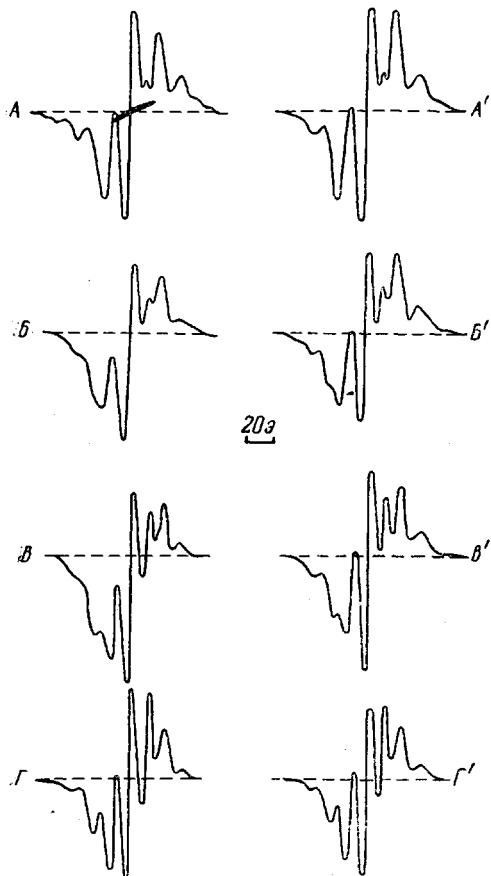


Рис. 7

Рис. 7. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученной системы БМА –  $(C_2H_5)_2AlCl$  – ДМБД ( $1 : 1 : 1$ ) при разных температурах ( $A – Г$ ) и модельные спектры, полученные наложением спектров радикалов БМА и ДМБД в разных соотношениях ( $A' – Г'$ )

Температура, °С: A –  $-140$ , B –  $-135$ , C –  $-129$ , D –  $-91$ ; Г –  $-118$ , мольная доля радикалов БМА:  $A' – 0,9$ ;  $B' – 0,7$ ;  $C' – 0,5$ ;  $D' – 0,1$

Рис. 8. Изменение общей концентрации радикалов [ $R'$ ] (1) и мольной доли радикалов БМА (2) при разогреве предварительно  $\gamma$ -облученной при  $-196^{\circ}$  системы БМА –  $ZnCl_2$  – ДМБД ( $1 : 0,2 : 1$ ).

Температурные области существования: I – смеси радикалов БМА и ДМБД; II – радикалов роста ДМБД; III – смеси радикалов роста БМА и ДМБД

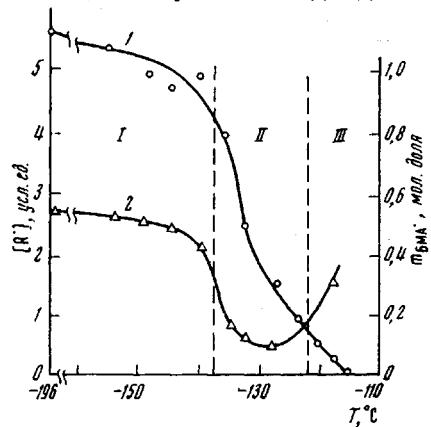


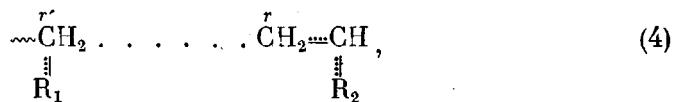
Рис. 8

полимеры с правильным чередованием мономерных звеньев, то есть все основания предполагать, что обнаруженные закономерности являются характерными не только для рассматриваемых систем, а являются общими для сополимеризации систем полярный виниловый мономер – комплексообразователь – углеводородный мономер. Таким образом, на примере системы БМА – ДМБД в присутствии различных КО впервые удалось проследить за последовательностью элементарных актов роста макромолекул «членующихся» сополимеров. Полученные данные позволяют утверждать, что на всех этапах процесса в нем участвуют монорадикалы. Образование полимера с правильным чередованием мономерных звеньев должно быть связано не с гомополимеризацией «готовых» мономерных комплексов, а с относительным увеличением констант перекрестного роста цепи ( $k_{12}$  и  $k_{21}$ ) по сравнению с константами гомополимеризации ( $k_{11}$  и  $k_{22}$ ) этих мономеров.

Это вывод подтверждается качественной оценкой донорно-акцепторного взаимодействия в переходных состояниях возможных конкурирую-

ших реакций роста цепи — присоединения к концевому радикалу либо «своего», либо «чужого» мономера.

Общий вид переходного состояния в реакциях роста цепи по радикальному механизму обычно представляется в виде квазиаллильного радикала [29]



где индексами  $r$  и  $r'$  обозначены углеродные атомы радикала роста и мономера соответственно.

Чем выше донорно-акцепторное взаимодействие в переходном состоянии (4), тем меньше энергия активации этой реакции. Оценить это взаимодействие можно на основе метода энергии стабилизации. Связь между энергией стабилизации  $E_{\text{stab}}$  переходного состояния и энергией активации данной реакции определяется из соотношения [29–31].

$$E_{\text{акт}} = B + E_{\text{stab}}, \quad (5)$$

где  $B$  — параметр, характеризующий данную серию реакций. Так как  $E_{\text{stab}} < 0$ , то, чем больше  $E_{\text{stab}}$  по абсолютной величине, тем меньше  $E_{\text{акт}}$  реакции.

Величину  $E_{\text{stab}}$  для реакции радикала с мономером можно найти в рамках теории молекулярных орбит по теории возмущений. При качественном обсуждении  $E_{\text{stab}}$  достаточно точно определяется выражением [32]

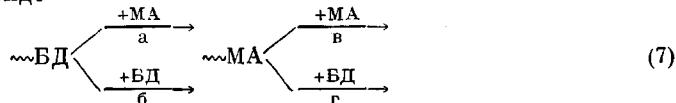
$$E_{\text{stab}} \approx (\beta^*)^2 c_{r'm'} \left( \frac{c_{rm}^2}{\epsilon_m - \epsilon_{m'}} + \frac{c_{r'm+1}^2}{\epsilon_{m'} - \epsilon_{m+1}} \right), \quad (6)$$

где  $\beta^*$  — резонансный параметр вновь образующейся  $\text{C}^r \dots \dots \text{C}^{r'}$  связи в переходном состоянии (4),  $c_{ij}$  — коэффициенты при  $i$ -й атомной орбитали (АО) в выражении для  $j$ -й молекулярной орбитали (МО),  $\epsilon_m$  — энергия высшей заполненной орбитали молекулы мономера,  $\epsilon_{m+1}$  — энергия низшей незаполненной орбитали молекулы мономера,  $\epsilon_{m'}$  — энергия наполовину заполненной орбитали радикала роста. В переходном состоянии (4) резонансный параметр  $\beta^*$  зависит прежде всего от расстояния  $\text{C}^r \dots \dots \text{C}^{r'}$ . Если считать это расстояние для обеих сравниваемых реакций одинаковым, то параметр  $\beta^*$  не будет сказываться на разности  $E_{\text{stab}}$  в этих реакциях. Поскольку сравниваются реакции с одним и тем же радикалом роста, то  $c_{r'm'}$  для обоих случаев имеют одно и то же значение. Таким образом, различия в величинах  $E_{\text{stab}}$  для сравниваемых реакций могут появляться только за счет членов в скобках выражения (6). Последняя величина в основном определяется знаменателями  $(\epsilon_m - \epsilon_{m'})$  и  $(\epsilon_{m'} - \epsilon_{m+1})$ . Если абсолютные величины коэффициентов ( $c_{rm}$  и  $c_{r'm+1}$ ) молекулы мономера близки, то чем дальше находится уровень наполовину заполненной МО радикала ( $\epsilon_{m'}$ ) от середины расстояния между энергетическими уровнями граничных МО молекулы мономера, тем больше  $E_{\text{stab}}$  и тем больше константа скорости данной реакции. Поскольку образование чередующихся сополимеров акриловых и углеводородных сополимеров в присутствии КО является общей особенностью подобных систем, то соответствующий анализ был проведен на примере метилакрилата (МА) и бутадиена (БД), для которых ранее были проведены квантовохимические расчеты. Энергии граничных МО для молекулы БД равны:  $\epsilon_m = 0,618\beta_0$  и  $\epsilon_{m+1} = -0,618\beta_0$  [33], а для молекулы МА  $\epsilon_m = 1,00\beta_0$  и  $\epsilon_{m+1} = -0,347\beta_0$  [34]. Коэффициенты перед  $r$ -й АО в выражениях для граничных МО для молекулы БД равны  $c_{rm} = c_{r'm+1} = 0,602$  [33], а для молекулы МА  $c_{rm} = 0,577$  и  $c_{r'm+1} = 0,656$  [34]. Те же характеристики для радикала роста МА были нами рассчитаны (табл. 2). При этом использовали те же значения кулоновского параметра для атома кислорода ( $\alpha_0 = \alpha_0 + \beta_0$ ) и резонансного параметра связи С—О

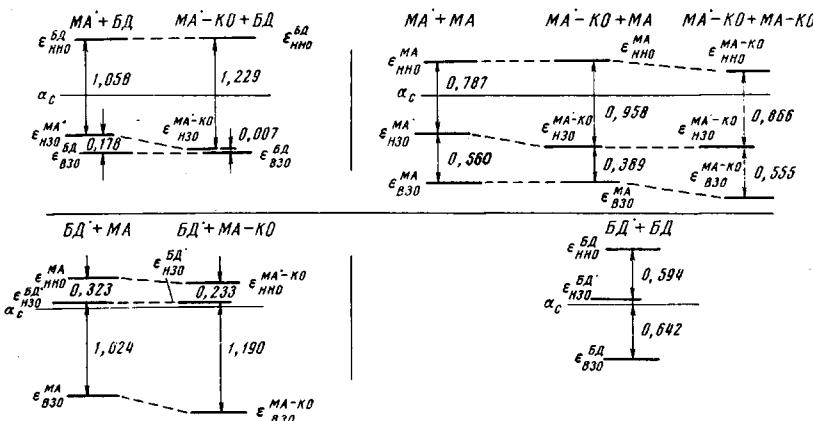
$(\beta_{c-o} = \beta_0)$  в схеме Хюккеля, которые были приняты для расчета молекулы МА [34].

Энергия наполовину заполненного уровня радикала роста бутадиена равна  $0,024\beta_0$  [35].

Эти данные позволяют сопоставить разницу энергетических уровней граничных MO молекулы МА и БД и наполовину заполненного энергетического уровня соответствующего радикала роста для конкурирующих реакций присоединения либо «своего», либо «чужого» мономера, которые можно представить в виде

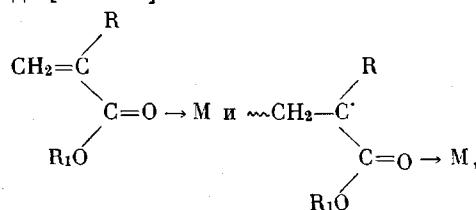


Как видно из приведенной схемы, отклонение наполовину заполненного уровня (НЗУ) радикала от середины расстояния между граничными орбиталами высшей заполненной (ВЗО) и низшей незанятой орбиталей (ННО) молекул мономеров всегда больше для пар радикал — «чужой» мономер и, следовательно, для этих пар значение  $E_{stab}$  выше, чем для пар радикал — «свой» мономер. Увеличение  $E_{stab}$ , с одной стороны, приводит к уменьшению энергий активации этих реакций (уравнение (5)), а с другой — к росту предэкспоненциального множителя  $A$  в выражении константы скорости  $k_p = A e^{-E_{акт}/RT}$ , так как  $A \approx (E_{stab})^2$  [36].



Таким образом, скорость реакции присоединения «чужого» мономера к радикалу оказывается несколько больше, чем скорость присоединения «своего» мономера. Это обстоятельство и обеспечивает появление некоторого эффекта чередования при сополимеризации мономерных пар, подобных МА и БД [37].

При введении KO в системе образуются комплексы с полярным виниловым мономером и соответствующим радикалом, структуру которых можно представить в виде [38—40]



где М — один эквивалент атома металла KO.

Образование такого комплекса должно привести к увеличению электроотрицательности карбонильного кислорода мономера и радикала МА, т. е. к увеличению по абсолютной величине кулоновского параметра кислорода. Это в свою очередь увеличит энергию сопряжения молекулы МА и ра-

дикала роста МА, т. е. понизит их энергетические уровни [32]. Величину этого понижения можно оценить исходя из теории возмущений по формуле Коулсона и Лонге-Хагенса [41]

$$\delta E_i = (c_{ri})^2 \delta \alpha,$$

где  $c_{ri}$  — коэффициент в выражении для  $i$ -й МО перед  $r$ -й АО.

Отсюда видно, что понижение энергетических уровней мономера и радикала роста МА зависит как от величины  $\delta \alpha$  ( $\delta \alpha$  в данном случае меньше нуля и характеризует электрофильность атома металла КО), так и от коэффициентов перед АО кислорода в выражениях для соответствующих МО. Точное определение величины не является необходимым для качественного рассмотрения эффекта. Пусть, например,  $\delta \alpha = 0,5\beta_0$ . Для молекулы МА коэффициенты перед АО кислорода в выражениях для ВЗО и НЗО соответственно равны:  $c_{\text{ВЗО}} = -0,577$  и  $c_{\text{НЗО}} = 0,429$  [34]. Для радикала роста МА коэффициент перед АО кислорода в выражении для наполовину заполненной МО  $c_{\text{НЗО}} = 0,585$  (табл. 2). Из этих данных получаем

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{ВЗО}}^{\text{МА-КО}} &= \beta_0 + (-0,577)^2 \cdot 0,5\beta_0 = 1,166\beta_0 \\ \varepsilon_{\text{НЗО}}^{\text{МА-КО}} &= 0,440\beta_0 + (-0,585)^2 \cdot 0,5\beta_0 = 0,611\beta_0 \\ \varepsilon_{\text{НЗО}}^{\text{МА-КО}} &= -0,348\beta_0 + (0,429)^2 \cdot 0,5\beta_0 = 0,253\beta_0\end{aligned}$$

Учет влияния КО на сополимеризацию МА с БД сводится, таким образом, к установлению возможных следствий понижения этих энергетических уровней. Как видно из рис. 9, введение КО влияет на протекание трех элементарных реакций (а—г) из четырех возможных [7].

Константа скорости гомополимеризации МА в присутствии КО должна несколько возрасти, причем этот эффект должен быть более заметным при небольших количествах введенного КО. Действительно, было показано [39], что в этих условиях происходит преимущественное образование комплекса с радикалом и уровень НЗО его заметно понижается, что должно привести к росту константы скорости гомополимеризации (реакция МА<sup>·</sup>—КО+МА). Однако при дальнейшем увеличении концентрации КО большая часть мономера войдет в комплекс и основной реакцией гомопри соединения будет МА<sup>·</sup>—КО+МА<sup>·</sup>—КО; константа гомополимеризации должна снова уменьшиться. Такая экстремальная зависимость константы скорости гомополимеризации от количества введенного КО действительно наблюдается на опыте [3].

В случае сополимеризации введение КО приводит к более значительному (по сравнению с реакциями без КО) отклонению уровня НЗО радикалов роста от середины расстояния между уровнями граничных МО «чужих» мономеров (реакции  $\sim \text{МА}^{\cdot}\text{КО}+\text{БД}$  и  $\sim \text{БД}^{\cdot}+\text{МА}-\text{КО}$ ). В то же время с введением КО расстояние между уровнями НЗО радикалов роста и уровнями граничных МО «собственных» мономеров (реакции  $\sim \text{МА}^{\cdot}-\text{КО}+\text{МА}$ ,  $\sim \text{МА}^{\cdot}-\text{КО}+\text{МА}-\text{КО}$  и  $\sim \text{БД}^{\cdot}+\text{БД}$ ) не меняется или меняется незначительно. Следовательно, введенный КО существенно увеличивает  $E_{\text{stab}}$ , а значит, и константы скорости реакции радикала роста с «чужим» мономером, не оказывая заметного влияния на  $E_{\text{stab}}$  и константы скорости реакции радикала роста с «собственным» мономером.

Таким образом, приведенное качественное квантовохимическое рассмотрение реакции роста цепи на примере системы МА — БД в присутствии и в отсутствие КО подтверждает ранее сделанный вывод о том, что образование чередующихся сополимеров полярных и углеводородных мономеров в присутствии КО связано с относительным увеличением констант перекрестного роста цепи при сохранении обычного кинетического механизма аддикционной радикальной полимеризации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **185**, 342, 1969.
2. В. П. Зубов, Л. И. Валуев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., **9**, A-1, 833, 1971.
3. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A13**, 1305, 1971.
4. K. J. Verjard, Англ. пат., 946052, 1965.
5. M. Imoto, T. Otsu, B. Jamada, A. Slumizu, Makromolek. Chem., **82**, 277, 1965.
6. N. G. Gaylord, A. Takahashi, J. Polymer Sci., **B6**, 743, 749, 1968.
7. N. G. Gaylord, H. Antropiusova, Macromolecules, **2**, 442, 1962.
8. M. Hiroko, H. Yabuchi, I. Iseki, Y. Nacai, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 1381, 1968.
9. S. Yobumoto, K. Ishii, K. Arita, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 1577, 1969.
10. B. Patnaik, A. Takahashi, N. G. Gaylord, J. Macromolec. Sci., **A4**, 143, 1970.
11. N. G. Gaylord, H. Antropiusova, J. Polymer Sci., **B8**, 183, 1970.
12. J. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, J. Polymer Sci., **8**, A-1, 155, 1970.
13. J. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, Polymer J., **1**, 638, 1970.
14. S. Pasynkewich, W. Kuran, T. Diem, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 2411, 1969.
15. T. Ikegami, H. Hirai, J. Polymer Sci., **8**, A-1, 195, 1970.
16. A. Takahashi, N. G. Gaylord, J. Macromolec. Sci., **A4**, 127, 1970.
17. S. Pasynkewich, T. Diem, A. Korol, Makromolek. Chem., **137**, 61, 1970.
18. S. Pasynkewich, T. Diem, Makromolek. Chem., **136**, 137, 1970.
19. И. А. Барабанская, Э. С. Ганкина, Л. И. Валуев, В. П. Зубов, Б. Г. Беленький, В. А. Кабанов, В. С. Эскин, Высокомолек. соед., **B12**, 497, 1970.
20. Г. С. Георгиев, В. И. Пергушов, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., **B12**, 568, 1970.
21. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **67**, 1470, 1964.
22. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., **89**, 205, 1965.
23. N. L. Zutty, C. W. Wilson, G. H. Potter, D. C. Priest, C. J. Whitworth, J. Polymer Sci., **A3**, 2781, 1965.
24. Г. С. Георгиев, А. А. Панасенко, Э. Юн, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B11**, 478, 1969.
25. M. Iwasaki, Y. Sakai, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 1537, 1969.
26. В. П. Зубов, Pure Appl. Chem., **8**, 69, 1971.
27. Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A14**, 177, 1972.
28. Г. С. Георгиев, В. И. Пергушов, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A15**, 2009, 1973.
29. M. G. Evans, J. Gargely, E. C. Seaman, J. Polymer Sci., **3**, 866, 1948.
30. T. Yonezawa, K. Hayashi, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukui, J. Polymer Sci., **14**, 312, 1954.
31. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
32. М. В. Базилевский, Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, «Химия», 1969.
33. Р. Хигаси, Х. Баба, А. Рембайм, Квантовая органическая химия, «Мир», 1967.
34. C. A. Coulson, A. Streitwiesser, Dictionary of  $\pi$ -electron calculation, Oxford, 1965.
35. G. S. Levinson, J. Polymer Sci., **60**, 43, 1962.
36. B. Turcsanyi, F. Tudos, J. Ladik, Europ. Polymer J., **6**, 1321, 1970.
37. C. Walling, J. A. Davidson, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 5736, 1951.
38. В. П. Зубов, М. Е. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Б. Голубев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B9**, 687, 1967.
39. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Л. И. Валуев, Г. С. Наумов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A11**, 2689, 1969.
40. S. Tazuke, S. Okamura, J. Polymer Sci., **B5**, 95, 1967.
41. C. A. Coulson, H. C. Louguet-Higgins, Proc. Roy. Soc., **A191**, 39, 1947.