

УДК 541.64:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ  $ZnCl_2$  И  $AlBr_3$ 

*М. Б. Лачинов, Б. М. Абу-эль-Хаир, В. Н. Зубов,  
Б. А. Кабанов*

В ряде работ [1–9] было обнаружено увеличение скоростей радикальной гомо- и сополимеризации винильных мономеров — метилметакрилата (MMA), акрилонитрила и др. в присутствии неорганических солей ( $LiCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $SnCl_4$ ), способных образовывать координационные комплексы с функциональными группами реагирующих частиц. Было также показано, что в этих системах изменяются молекулярные веса, состав и строение сополимеров. Можно предполагать, что суммарный эффект действия вводимых солей — комплексобразователей (КО) обусловлен их влиянием на скорости и механизм всех элементарных реакций радикальной полимеризации (инициирование, рост, передачу и обрыв цепи). В данной работе изучены причины изменения скоростей полимеризации MMA в присутствии  $ZnCl_2$  и  $AlBr_3$ .

Выбор объектов обусловлен следующими причинами: кинетика свободно-радикальной полимеризации MMA изучена чрезвычайно подробно,  $ZnCl_2$  и  $AlBr_3$  образуют достаточно прочные комплексы со сложной эфирной группой, и как показал опыт, указанные системы в присутствии различных количеств КО сохраняют гомогенность в ходе реакции, что упрощает кинетические исследования и их интерпретацию.

## Экспериментальная часть

MMA очищали по общепринятой методике. Перед употреблением мономер сушили над  $CaH_2$  и молекулярными системами 5 Å. Работу с мономером, предназначенным для измерения элементарных констант, проводили при освещении от «неактиничного» фонаря ( $\lambda > 600 \text{ мкм}$ ). Технический динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) дважды перекристаллизовывали из насыщенного раствора в  $C_2H_6OH$ . Синтез и очистку азоциклогексанитрила (АЦГН) проводили по методу, описанному в [10].  $AlBr_3$  и  $ZnCl_2$ , марок ч. и ч.д.а. перед употреблением подвергали двукратной возгонке в вакууме в цельнотянутой аппаратуре. Приготовление реакционных растворов и заполнение дилатометров проводили в вакууме  $10^{-3} - 10^{-4} \text{ мм}$  в приборах, исключающих возможность непосредственного контакта реагентов с вакуумной смазкой, в отсутствие рассеянного солнечного света, способного инициировать полимеризацию. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически на начальных стадиях превращения. В опытах использовали дилатометры объемом 5–15 мл, капилляры — диаметром 1–2 мм. Уровень мениска в капилляре фиксировали с помощью катетометра KM-6.

В системе MMA —  $ZnCl_2$  реакцию инициировали термическим разложением ДАК при  $50^\circ$  или фотохимическим распадом ДАК и АЦГН при  $23$  и  $25^\circ$  под действием УФ-облучения с  $\lambda = 365 \text{ мкм}$ . Для системы MMA —  $AlBr_3$  было выбрано прямое фотоницирование с  $\lambda > 300 \text{ мкм}$  при  $20^\circ$ . В качестве источника УФ-излучения использовали лампы ДРШ-250 и ДРШ-500. При определении порядка реакции по интенсивности инициирующего УФ-облучения перед окном термостата помещали сетки с известным процентом пропускания. Среднее время жизни радикалов  $\tau$  измеряли методом врачающегося сектора. Для вращения дисков использовали моторы Уорренса; период освещения равнялся периоду затемнения. Величину  $k_p / k_o^{0.5}$  определяли по тангенсу угла наклона зависимости обратной степени полимеризации ( $1 / \bar{P}_n$ ) от в-

личины  $v / [\text{MMA}]^2$  ( $v$  — скорость полимеризации). Расчеты  $\tau$  и элементарных коэффициентов производили с учетом порядка реакции по интенсивности инициирующего УФ-облучения в соответствии с [11].

Скорость термического разложения ДАК, присутствующего в системе в катализических количествах, определяли по давлению выделяющегося азота. Измерения проводили в цельнопаянном приборе, который состоял из реакционной ампулы и манометрической лампы ЛТ-2, отделенных металлическим вакуумным краном. Систему предварительно вакуумировали до  $10^{-4}$  мм, затем при закрытом кране выдерживали

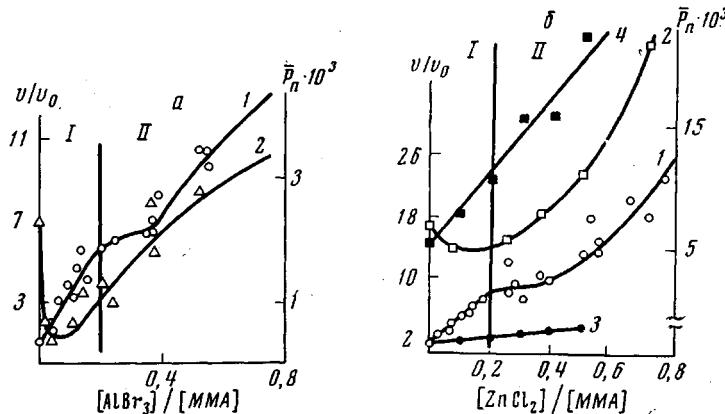


Рис. 1. Зависимость относительной скорости полимеризации MMA (1, 3) и  $P_n$  полимеров (2, 4) от отношения  $[\text{AlBr}_3] / [\text{MMA}]$  (а) и  $[\text{ZnCl}_2] / [\text{MMA}]$  (б); а — при  $20^\circ$ ,  $\lambda > 300 \text{ мк}$ ; б — при  $50^\circ$  (1, 2) и  $25^\circ$  (3, 4),  $[\text{ДАК}] \cdot 10^{-3} = 5$  (1, 2) и 1 (3, 4) моль/л,  $\lambda = 365 \text{ мк}$

определенное время реакционную ампулу в термостате, после чего смесь замораживали жидким азотом и при открытом кране измеряли давление азота в приборе.

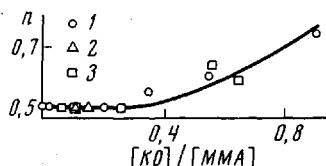
По окончании реакции для отделения КО полимер высаживали в метанол, подкисленный HCl. Для полной очистки полиметилметакрилата (ПММА) полимер 2—3 раза пересаждали в системе ацетон — подкисленный метанол до удаления следов зольности. Характеристические вязкости ПММА измеряли в бензольном растворе при  $30^\circ$ . Среднечисленные молекулярные веса рассчитывали из соотношения

$$[\eta] = 8,69 \cdot 10^{-5} M_n^{0,78} \quad [12]$$

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены данные об относительных скоростях полимеризации  $v / v_0$  ( $v_0$  — скорость полимеризации чистого MMA) и степенях полимеризации  $P_n$  образующегося полимера в зависимости от величины мольного соотношения [КО] / [ММА] в исходной мономерной смеси. Вид-

Рис. 2. Зависимость порядка реакции  $n$  по скорости инициирования от отношения  $[\text{AlBr}_3] / [\text{MMA}]$  при  $20^\circ$ ,  $\lambda > 300 \text{ мк}$  (1) и  $[\text{ZnCl}_2] / [\text{MMA}]$  при  $25^\circ$ ,  $[\text{ДАК}] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\lambda = 365 \text{ мк}$  (2) при  $50^\circ$ , ДАК (3)



но, что при относительно невысоких содержаниях КО скорость полимеризации линейно увеличивается с ростом соотношения [КО] / [ММА] (условно область I). Это возрастание неодинаково как в системах с различными КО, так и в присутствии одного и того же КО ( $\text{ZnCl}_2$ ) при различных видах инициирования полимеризации (кривые 1, 3, рис. 1, б) \*. При дальнейшем увеличении концентрации неорганической соли в системах MMA —  $\text{ZnCl}_2$  и MMA —  $\text{AlBr}_3$  на соответствующих кривых после некото-

\* Ряд результатов по измерению общих кинетических закономерностей в системе MMA —  $\text{ZnCl}_2$  был получен в нашей лаборатории Т. М. Карапутадзе и В. П. Якимовым.

рой тенденции к насыщению ( $[KO] / [MMA] = 0,25-0,35$ ) наблюдается еще один значительный подъем скорости реакции (область II, рис. 1). В области I в присутствии  $AlBr_3$  и  $ZnCl_2$  (для термоинициированной реакции, рис. 1, б, кривая 4) молекулярные веса ПММА уменьшаются, а затем с ростом содержания KO начинают повышаться (область II). При фотоинициированной реакции в присутствии  $ZnCl_2$  молекулярные веса линейно возрастают с увеличением мольной доли  $ZnCl_2$  (рис. 1, б, кривая 4).

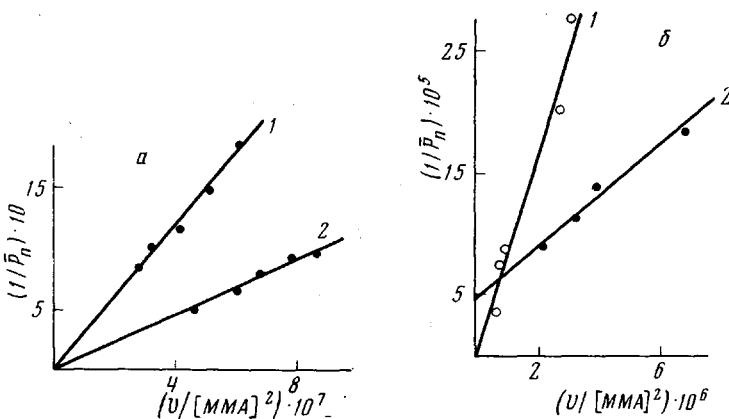


Рис. 3. Зависимость  $1/\bar{P}_n$  от  $v/[MMA]^2$  для чистого MMA (1) и моно-  
мерной смеси  $[ZnCl_2]/[MMA] = 0,1$  (2) при  $25^\circ$ ,  $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  
 $\lambda = 365$  мкм (а) и при  $50^\circ$   $[ДАК]$  (б)

Измерения порядка реакции (рис. 2) по скорости инициирования, варьируемой изменением концентрации инициатора или интенсивности УФ-облучения, показали, что при невысоких концентрациях KO (область I) во всех исследованных системах обрыв растущих цепей происходит только путем диспропорционирования или рекомбинации полимерных радикалов, т. е.  $n = 0,5$  — квадратичная гибель активных центров. При высо-

Таблица 1

Величины  $k_p/k_0^{0,5}$  и относительные скорости инициирования ( $v/v_0$ ) при radicalной полимеризации MMA в присутствии  $ZnCl_2$

$T, ^\circ C$	$k_p/k_0^{0,5}, (λ^{0,5} \text{ моль}^{-0,5} \cdot \text{сек}^{-0,5}) \cdot 10^3$ для систем		$v/v_0$
	MMA	$[ZnCl_2]/[MMA] = 0,1$	
25	5,1	7,6	0,95
50	9,3	17,8	4,1

Таблица 2

Влияние  $ZnCl_2$  на константу термического разложения ДАК ( $50^\circ$ )

Система	$[ДАК]_0 \cdot 10^3, \text{ моль}/\text{л}$	$k_{\text{расп.}} \text{ мин}^{-1}$
MMA	4,88 4,88 1,52 1,52	$(5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
$[ZnCl_2]/[MMA] = 0,1$	1,52 1,52	$(4,5 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$

ких концентрациях KO (область II) наблюдается заметное повышение величины  $n$ , т. е. опущимую роль начинает играть линейная гибель активных центров.

Кинетические измерения в области, близкой к стехиометрическим комплексам состава 1 : 1, осложнены из-за высокой вязкости ( $ZnCl_2$ ) или легкой кристаллизации ( $AlBr_3$ ) реакционной смеси при  $20^\circ$ . Все же необходимо отметить, что комплекс MMA —  $ZnCl_2$  состава 1 : 1 полимеризуется с очень высокими скоростями при  $50^\circ$ , в то время как скорости полимеризации в системах MMA —  $AlBr_3$  при  $[AlBr_3]/[MMA] \rightarrow 1:1$  при  $30^\circ$  близ-

ки к скорости полимеризации чистого мономера при той же температуре и значительно ниже скоростей полимеризации при  $0,1 < [\text{AlBr}_3] / [\text{MMA}] < 0,7$ .

Обнаруженные эффекты могут быть обусловлены воздействием КО на скорости всех элементарных реакций радикальной полимеризации: инициирования, роста, передачи и обрыва цепи.

На рис. 3 и в табл. 1 приведены зависимости  $1 / \bar{P}_n$  от  $v / [\text{MMA}]^2$  для систем с  $[\text{ZnCl}_2] / [\text{MMA}]$ , равным соответственно 0 и 0,1, где для термо- и фотоинициированных реакций  $n = 0,5$ . Из этих результатов следует, что увеличение общей скорости полимеризации и молекулярных весов ПММА в случае фотоинициированной реакции под действием  $\text{ZnCl}_2$  обусловлено возрастанием отношения  $k_p / k_0^{0,5}$ .  $\text{ZnCl}_2$  практически не влияет на скорость инициирования и реакцию передачи цепи. При  $50^\circ$  (рис. 2, б) (термоинициированная реакция) в присутствии КО также увеличивается отношение  $k_p / k_0^{0,5}$ , однако в отличие от фотоинициированной реакции, в последнем случае увеличивается скорость инициирования примерно в 4 раза (табл. 1) и появляется заметная передача цепи.

Зависимость  $1 / \bar{P}_n$  от  $v / [\text{MMA}]^2$  для термополимеризации в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  не экстраполируется в начало координат, однако величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, относительно мала ( $\approx 4,9 \cdot 10^{-5}$ ) и находится в пределах известных данных [13] о величине константы самопередачи MMA при  $50^\circ$ .

Обнаруженное возрастание скорости термического инициирования не может быть обусловлено только изменением эффективности инициирования, которая в отсутствие КО составляет  $\approx 0,6$  [14], а должно быть связано с увеличением константы термического распада ДАК в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ .

Опыты по прямому определению константы распада ДАК в катализитических количествах в системах с  $[\text{ZnCl}_2] / [\text{MMA}]$ , равным 0,1 и 0, при  $50^\circ$  по скорости выделения азота показали (рис. 4, табл. 2), что константа распада, вопреки данным работы [4], действительно возрастает по сравнению с величиной  $k_{\text{расп}}$  в чистом мономере. Последняя хорошо соответствует опубликованным данным по скоростям термического разложения ДАК при  $50^\circ$  [14], а также величине  $v = 2/k_{\text{расп}} [\text{ДАК}]$ , рассчитанной из зависимости  $1 / \bar{P}_n$  от  $v / [\text{MMA}]^2$  по данным рис. 2, б.

Согласно измерениям скорости выделения азота,  $k_{\text{расп}}$  ДАК в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  увеличивается в 8 раз, в то же время скорость инициирования по расчетам из зависимости  $1 / \bar{P}_n$  от  $v / [\text{MMA}]^2$  возрастает всего в 4 раза. Причины этого несоответствия не совсем ясны. Возможно, что это связано с протеканием гетеролитического распада ДАК или изменением эффективности инициирования в результате образования комплекса ДАК с  $\text{ZnCl}_2$ .

Из перечисленных результатов следует, что в зависимости от конкретных условий проведения полимеризации добавление  $\text{ZnCl}_2$  может влиять на константу скорости инициирования, на скорость передачи цепи и, что особенно важно, на отношение скоростей роста и обрыва цепи. Два первых фактора являются причиной обнаруженных различий в зависимостях скоростей полимеризации и молекулярных весов ПММА от соотношения  $[\text{ZnCl}_2] / [\text{MMA}]$  при фото- и термоинициированной реакциях.

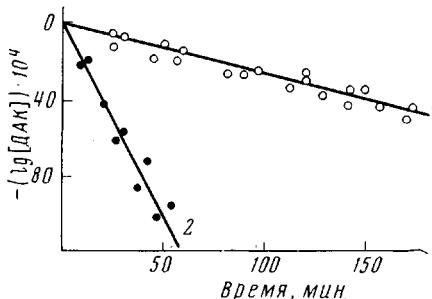


Рис. 4. Кинетические зависимости разложения ДАК при  $50^\circ$  в чистом MMA (1) и в смеси  $[\text{ZnCl}_2] / [\text{MMA}] = 0,1$  (2)

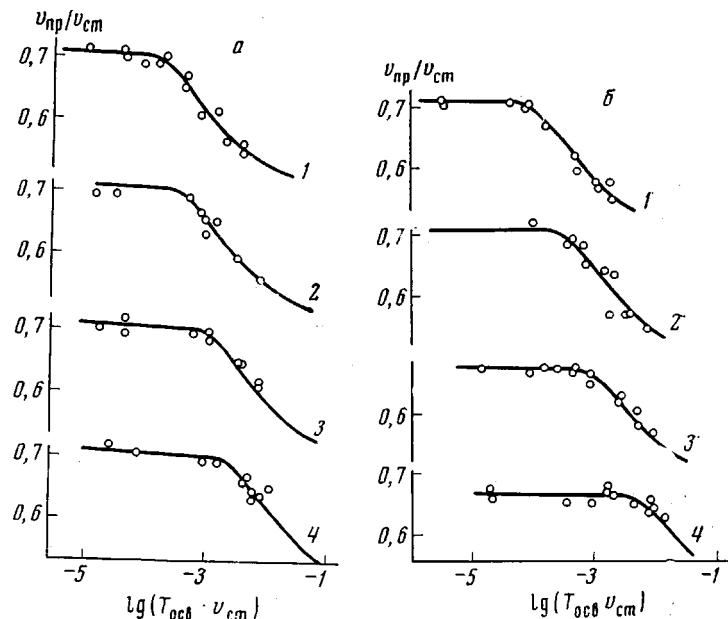


Рис. 5. Результаты секторных измерений для систем: *α* — MMA — ZnCl<sub>2</sub> ( $[АЦГН] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $23^\circ$ ,  $\lambda = 365$  мк); чистый MMA (1),  $[ZnCl_2] / [MMA] = 0,145$  (2), 0,25 (3), 0,4 (4); *β* — MMA — AlBr<sub>3</sub> ( $20^\circ$ ,  $\lambda > 300$  мк); чистый MMA (1);  $[AlBr_3] / [MMA] = 0,2$  (2), 0,35 (3), 0,55 (4);  $v_{np}$  — скорость полимеризации при прерывистом освещении с временем освещения —  $T_{osc}$ ,  $v_{st}$  — скорость полимеризации при постоянном освещении.

Для выяснения причин изменения величины  $k_p / k_0^{0,5}$  в присутствии КО были определены значения индивидуальных, эффективных констант роста и обрыва цепи при различных содержаниях ZnCl<sub>2</sub> и AlBr<sub>3</sub> в реакционных системах. В случае ZnCl<sub>2</sub> в качестве инициатора использовали АЦГН, термическая устойчивость которого выше, чем у ДАК, что позволяло избежать фоновую темновую реакцию, снижающую точность измерений среднего времени жизни радикалов методом врачающегося сектора. Полученные результаты представлены на рис. 5—7 и в табл. 3, 4.

Видно, что при относительно невысоких концентрациях КО (рис. 7) присутствие ZnCl<sub>2</sub> и AlBr<sub>3</sub> практически не сказывается на  $k_o$ , а наблюдаемое увеличение отношения  $k_p / k_o$  и  $k_p / k_0^{0,5}$  обусловлено возрастанием  $k_p$ . Аналогичные результаты были получены ранее при полимеризации в системах AH — LiCl [4] (при  $[LiCl] = 0,294$  моль/л) и MMA — ZnCl<sub>2</sub> [15] (при  $[ZnCl_2] = 1,42$  моль/л). С ростом  $[KO]$  в случае с ZnCl<sub>2</sub>  $k_p$  перестает возрастать и даже несколько уменьшается, одновременно значительно падает скорость бимолекулярного обрыва, что и приводит к повышению общей скорости реакции. Для AlBr<sub>3</sub> эти эффекты проявляются более отчетливо. Следует отметить, что в системах  $[AlBr_3] / [MMA] = 0,35$  и 0,55 порядок реакции по скорости инициирования заметно превышал 0,5, поэтому расчеты элементарных констант роста и обрыва цепи в указанных системах проводили с учетом величины  $n$ . Вклад линейного обрыва в суммарную скорость гибели активных центров для наблюдавшихся стационарных скоростей полимеризации относительно мал и составил  $\approx 17\%$  для системы  $[AlBr_3] / [MMA] = 0,35$  и 25% для системы  $[AlBr_3] / [MMA] = 0,55$ .

В присутствии [AlBr<sub>3</sub>] в отличие от ZnCl<sub>2</sub> (рис. 6) наблюдается замечная передача цепи, причем величина отрезков, отсекаемых на оси ординат прямыми  $1 / \bar{P}_n$  от  $v / [MMA]^2$ , возрастает с увеличением концентрации AlBr<sub>3</sub> в мономерной смеси. Известно, что чистый MMA является плохим передатчиком цепи, и маловероятно, чтобы передатчиком был AlBr<sub>3</sub>. Дей-

Таблица 3

**Кинетические параметры полимеризации MMA в присутствии  $ZnCl_2$**   
 $(23^\circ, \lambda = 365 \text{ мк}, \text{АЦГН})$

$[ZnCl_2]$ MMA	$k_p/k_0^{0,5}$ $\text{л}^{0,5} \text{моль}^{-0,5} \text{сек}^{-0,5}$	$k_p/k_0 \cdot 10^4$	$k_p \cdot 10^{-2}$ , $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	$k_0 \cdot 10^{-7}$ , $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$
0	$0,058 \pm 0,003$	$0,136 \pm 0,04$	$2,44 \pm 0,76$	$1,80 \pm 0,78$
0 *	$0,051 \pm 0,001$	$0,106 \pm 0,09$	$2,5 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,6$
0,145	$0,115 \pm 0,050$	$0,288 \pm 0,10$	$4,63 \pm 3,00$	$1,6 \pm 1,36$
0,16 *	$0,128 \pm 0,002$	$0,271 \pm 0,03$	$6,1 \pm 1,0$	$2,2 \pm 0,6$
0,25	$0,188 \pm 0,018$	$0,924 \pm 0,21$	$3,83 \pm 1,03$	$0,41 \pm 0,14$
0,40	$0,293 \pm 0,111$	$2,280 \pm 0,67$	$3,77 \pm 2,30$	$0,165 \pm 0,11$

\* Данные Бамфорда с сотр. [15].

Таблица 4

**Кинетические параметры полимеризации MMA в присутствии  $AlBr_3$**   
 $(20^\circ, \lambda > 300 \text{ мк})$

$[AlBr_3]$ MMA	$n$	$\beta/\beta_0^*$	$k_p/k_0^{0,5}$ $\text{л}^{0,5} \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{сек}^{-0,5}$	$k_p/k_0$	$k_p \cdot 10^{-2}$ , $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	$k_0 \cdot 10^{-7}$ , $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	$C_{M_c}^{**}$
0	0,5	1	$0,042 \pm 0,002$	$(9,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$1,90 \pm 0,30$	$2,0 \pm 0,4$	0
0,2	0,5	3,0	$0,144 \pm 0,035$	$(3,00 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$5,90 \pm 2,20$	$2,2 \pm 0,9$	0,2
0,35	0,55	2,5	$0,310 \pm 0,078$	$(12,0 \pm 2,5) \cdot 10^{-5}$	$8,00 \pm 3,10$	$0,66 \pm 0,2$	0,22
0,55	0,60	1,6	$0,470 \pm 0,05$	$(10,5 \pm 2,9) \cdot 10^{-4}$	$2,15 \pm 0,70$	$0,02 \pm 0,009$	0,11

\*  $\beta/\beta_0$  — относительная эффективность фотоинициирования по сравнению с чистым мономером ( $\beta_0$ ).

\*\*  $C_{M_c}$  — константа передачи цепи в предположении, что передатчиком является комплексно связанный мономер.

ствительно, энергия связей C—Al и C—Br намного меньше энергии связи Al—Br [16]. Поэтому мы считаем, что передатчиком цепи является комплексно связанный мономер и (или) комплексно связанные звенья полимерной цепи. В предположении, что мольная доля комплекса равна мольной доле  $AlBr_3$ , т. е. комплекс абсолютно устойчив, для систем состава  $[AlBr_3] / [MMA] = 0,2, 0,35$  и  $0,55$  константы передачи цепи оказались равными 0,2, 0,22 и 0,11, т. е. того же порядка, как и для сильных передатчиков в радикальной полимеризации [14]. Меньшая величина константы передачи в последнем случае, вероятно, означает, что комплекс частично диссоциирован, и мольная доля комплексно связанных мономеров и (или) звеньев полимерных цепей ниже, чем мольная доля  $AlBr_3$ .

Полученные данные свидетельствуют о том, что при всех содержаниях  $AlBr_3$  скорости и эффективности прямого фотоинициирования (рассчитанные в предположении одинакового поглощения системами различного состава) несколько выше, чем в чистом мономере (табл. 4). Однако этот эффект сравнительно мал. Снижение эффективности инициирования при увеличении отношения  $[AlBr_3] / [MMA]$  от 0,2 до 0,55, по-видимому, можно объяснить увеличением вязкости исходных мономерных систем. Аналогичные эффекты отмечались при полимеризации с вещественными инициаторами в вязких средах [17].

Достоверные измерения значений элементарных констант в исследуемых системах при больших концентрациях КО методом врачающегося сектора затруднены вследствие увеличения вязкости исходных смесей и повышения доли линейного обрыва, снижающего точность получаемых

результатов. Однако естественно допустить, что увеличение общей скорости полимеризации при  $[AlBr_3]/[MMA]$ , несколько больших чем 0,55, обусловлено продолжающимся падением  $k_p$ . Наконец, обнаруженное снижение общей скорости полимеризации при приближении к стехиометрическому комплексу состава 1 : 1, по-видимому, можно объяснить тем, что падение  $k_p$  уже перекрывает уменьшение скорости обрыва. Напротив, для стехиометрического комплекса  $[ZnCl_2]/[MMA] = 1 : 1$   $k_p$ , по-видимому,

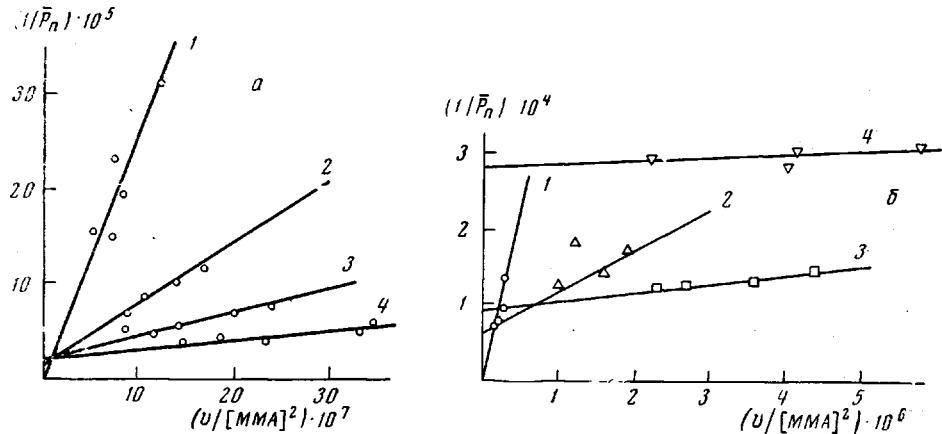


Рис. 6. Зависимости  $1/\bar{P}_n$  от  $v/[MMA]^2$  при полимеризации в системах: а — MMA —  $ZnCl_2$  ( $[АЦГН] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $23^\circ$ ,  $\lambda = 365$  мк), чистый MMA (1),  $[ZnCl_2]/[MMA] = 0,145$  (2), 0,25 (3), 0,4 (4); б — MMA —  $AlBr_3$ , ( $20^\circ$ ,  $\lambda > 300$  мк); чистый MMA (1),  $[AlBr_3]/[MMA] = 0,2$  (2), 0,35 (3), 0,55 (4)

сохраняет достаточно высокое значение, о чем свидетельствует высокая скорость полимеризации этого комплекса.

Известно, что константа бимолекулярного обрыва при свободно-радикальной полимеризации MMA и других винильных мономеров зависит от кинетической и термодинамической гибкости макрорадикалов [18]. Для качественной оценки этой характеристики нами было измерено влияние состава бинарного растворителя MMA —  $ZnCl_2$  на характеристическую вязкость одного и того же образца нефракционированного ПММА с  $\bar{P}_n \approx 3 \cdot 10^3$ . Полученные результаты представлены на рис. 8, 9. Видно, что с увеличением содержания  $ZnCl_2$  в растворителе заметно возрастает величина характеристической вязкости ПММА. Одновременно изменяется угол наклона прямых  $\eta/c$  от  $c$ , и при  $[ZnCl_2]/[MMA] \geq 0,14$  тангенс этого угла принимает отрицательные значения.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в присутствии КО могут изменяться скорости всех элементарных реакций процесса полимеризации: инициирования, роста, передачи и обрыва цепи. Вопросы влияния реакционной среды на стадиях инициирования и передачи цепи при радикальной полимеризации изучены довольно подробно, поэтому в данной работе не ставилась задача выяснения молекулярного механизма действия КО на эти акты. Подробнее рассмотрим причины, обусловливающие изменение  $k_p$  и  $k_b$  в присутствии КО.

Известно, что наиболее устойчивым комплексом сложных эфиров с кислотами Льюиса, является комплекс состава 1:1 [19]. В этом предположении реакцию роста цепи при полимеризации MMA в присутствии КО можно рассматривать как суперпозицию четырех элементарных актов, описываемых схемой



где  $\sim R^\cdot$  и  $M$  — свободные радикал и мономер, а  $\sim R_c^\cdot$  и  $M_c$  — комплексно-связанные частицы,  $k_{p1}$  — константы роста соответствующих реакций.

Для общей скорости полимеризации будем иметь

$$-\frac{d[M_0]}{dt} = k_p^{\text{эфф}}[R_0^\cdot][M_0] = k_{p1}[R^\cdot][M] + k_{p2}[R_c^\cdot][M] + \\ + k_{p3}[R^\cdot][M_c] + k_{p4}[R_c^\cdot][M_c]$$

Возрастание  $k_p^{\text{эфф}}$  в области невысоких мольных долей KO указывает на то, что  $k_{p2}$  и (или)  $k_{p3} > k_{p1}$ . В случае  $\text{AlBr}_3$  в области II наблюдается падение  $k_p^{\text{эфф}}$ , поэтому  $k_{p4} \leq k_{p1}$ . Для  $\text{ZnCl}_2$   $k_p^{\text{эфф}}$  в области II мало изменяется, поэтому, можно считать, что  $k_{p4}$  сопоставима с  $k_{p2}$  и (или)  $k_{p3}$ .

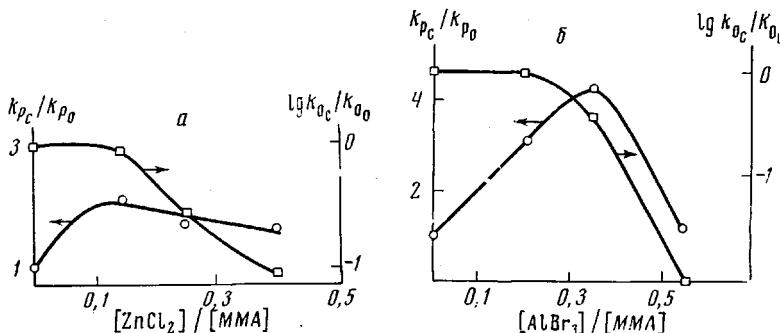
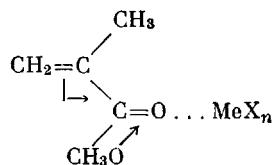
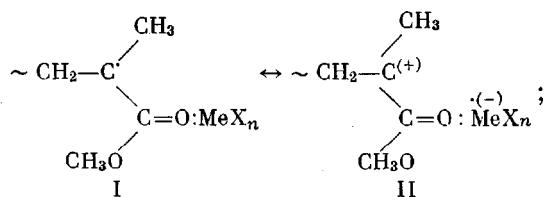


Рис. 7. Зависимости отношения констант роста и обрыва цепи от состава мономерной смеси для систем MMA —  $\text{ZnCl}_2$  (a) и MMA —  $\text{AlBr}_3$  (b); условия полимеризации см. рис. 5, 6

Конкретные соображения о молекулярных механизмах, ответственных за изменение  $k_p$ , могут быть высказаны на основании изучения природы взаимодействия KO с мономером и радикалами роста. Согласно ранее полученным данным [6, 20, 21] молекула KO взаимодействует с карбонильной группой мономера, при этом несколько увеличивается энергия сопряжения π-электронов двойной связи C=C, т. е. структуру комплексов MMA с  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{AlBr}_3$  можно представить следующим образом:

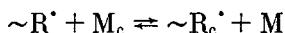


ЭПР исследования комплексно-связанных радикалов роста ПММА [6, 21] свидетельствуют о частичном переносе неспаренного электрона на атомную орбиту металла KO, состояние подобных радикалов можно изобразить следующими структурами:



статистический вес структуры II заметно отличен от нуля. Участие неспаренного электрона в образовании связи между сложноэфирной группой концевого звена радикала и KO несколько упрочняет эту связь, благодаря

чему равновесие между свободными радикалами и комплексносвязанным мономером (звеньями полимерной цепи) сдвинуто в сторону комплексносвязанных радикалов и свободного мономера:



На основании этих данных следует считать, что основной вклад в увеличение  $k_p^{\text{эфф}}$  в области I вносит реакция (2), одновременно согласно этим же данным ЭПР, комплексносвязанный радикал ПММА характеризуется повышенной энергией сопряжения, т. е. в классическом смысле это менее

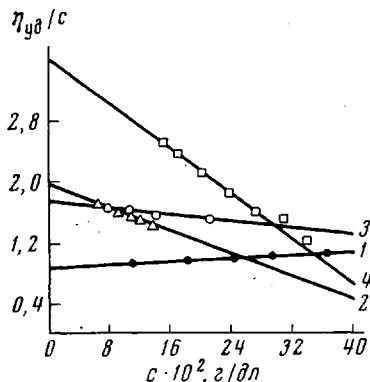


Рис. 8. Зависимость  $\eta_d / c$  от  $c$  для нефракционированного ПММА с  $P_n = 3 \cdot 10^3$  в растворителях MMA —  $ZnCl_2$  для чистого MMA (1),  $[ZnCl_2]/[MMA] = 0,14$  (2),  $0,25$  (3),  $0,36$  (4)

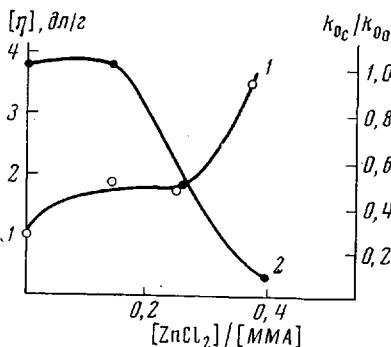
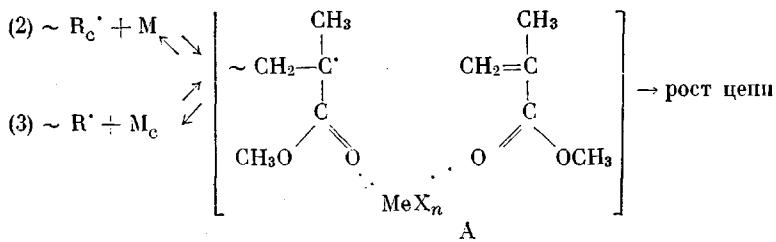


Рис. 9. Влияние состава мономерной смеси MMA —  $ZnCl_2$  на характеристическую вязкость ПММА (1) и константу обрыва цепи (2)

активный радикал, чем свободный радикал ПММА. Для объяснения повышенной реакционной способности  $\sim R_c^\cdot$  к  $M$  мы предполагаем, что акту роста цепи предшествует возникновение циклического переходного комплекса A, изображенного на схеме:



Переходное состояние A характеризуется одновременной координацией карбонильных групп радикала и мономера молекулой  $KO$ . Подобная координация осуществляется при обмене лигандами (мономером и радикалом)  $KO$ , причем промежуточный комплекс этой реакции роста цепи является одновременно переходным комплексом реакции роста цепи. Отсюда вытекает важное следствие, заключающееся в том, что такое же переходное состояние должно возникать и при взаимодействии свободного радикала с комплексносвязанным мономером. Это должно означать, что  $k_{p2} = k_{p3}$ .

Увеличение  $k_{p2}$  и  $k_{p3}$  по сравнению с  $k_{p1}$  может быть обусловлено двумя причинами: во-первых, повышением стерического фактора реакции роста за счет одновременной координации мономера и радикала молекулой  $KO$  и, во-вторых, поляризацией переходного состояния за счет делокализации неспаренного электрона в циклическом активированном комплексе A. Для выяснения этого вопроса необходимо измерение истинной

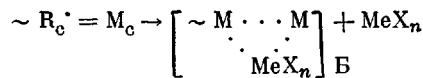
энергии активации роста в присутствии КО. Подобные измерения осложнены, поскольку в настоящее время не известны точные значения констант связывания мономера и радикала КО, а также их температурная зависимость.

Участие неспаренного электрона в связи между КО и концевым звеном радикала упрочняет ее по сравнению со связью КО с мономером или остальными звеньями макрорадикала. Это позволяет считать, что молекула КО с достаточно высокой вероятностью сохраняется у активного центра, мигрируя вслед за свободной валентностью после присоединения очередной молекулы мономера.

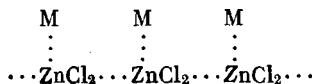
Таким образом, в предлагаемой нами схеме молекула КО рассматривается не как «инертный» заместитель в мономере и радикале, а как, «комплементарная» частица, участвующая в формировании переходного комплекса реакции роста цепи (комплексно-радикальный механизм реакции роста).

Дополнительным аргументом в пользу предложенного механизма элементарного акта роста цепи в рассматриваемых системах является выравнивание относительных эффективных констант сополимеризации MMA с мономерами акрилового ряда в присутствии КО [8] в той же области отношений  $[KO]/[MMA] + [M]$ , где происходит возрастание  $k_p^{\text{эфф}}$  при гомополимеризации MMA.

В том случае, когда и мономер, и радикал связаны с КО, константа скорости роста должна быть низкой как с точки зрения теории идеальной реакционной способности, так и согласно представлениям о влиянии «поларных эффектов», поскольку образование комплексов вызывает появление значительного положительного заряда на мономере и радикале. Не исключено, что присутствие двух объемных молекул КО может создавать и стерические затруднения в реакции роста. Осуществление специфического элементарного акта по схеме А в этом случае затруднительно и, возможно, требует разрушения одной из координационных связей



Вероятность такого акта мала, если в системе отсутствуют свободные карбонильные группы, способные связывать освобождающуюся молекулу КО. Действительно, в области II, при высокой концентрации  $AlBr_3$ , наблюдается падение суммарной  $k_p$ . Меньшее падение  $k_p^{\text{эфф}}$  в случае с  $ZnCl_2$  может быть связано с тем, что разрыв одной из координационных связей, необходимый для протекания реакции по схеме Б требует меньших энергетических затрат (комплекс с  $AlBr_3$  значительно прочнее, чем с  $ZnCl_2$ ). Другое возможное объяснение может заключаться в различиях в строении соответствующих комплексов  $ZnCl_2$  и  $AlBr_3$ . В частности, для MMA-ZnCl<sub>2</sub> Бамфорд [15] предполагает возможность существования цепочечных комплексов



вследствие наличия двух координационных связей у  $ZnCl_2$ , в отличие от одной у галогенидов Al, что в принципе может сделать возможным возникновение переходного состояния типа А даже в том случае, если и мономер и радикал связаны с КО.

Рассмотрим механизм влияния КО на реакцию гибели активных центров. Значительное уменьшение константы бимолекулярного обрыва в области  $[KO]/[MMA] > 0,35$  (табл. 3, 4, рис. 9) и одновременное появление мономолекулярного обрыва, приводящего к повышению  $n$  (рис. 3),

нельзя объяснить некоторым увеличением макроскопической вязкости исходных мономерных систем. Действительно, при свободно-радикальной полимеризации ММА подобное уменьшение  $k_o$  и линейный обрыв наблюдаются при конверсиях 50–60%, что соответствует гораздо большим макроскопическим вязкостям полимеризующихся систем [17].

По-видимому, основным фактором, влияющим на скорости обрыва в исследованных системах, является эффективное ожесточение растущих цепей в результате связывания КО звеньев макрорадикала. В ряде работ Норта [18, 22] было показано, что лимитирующей стадией бимолекулярного обрыва при радикальной полимеризации ММА и других метакрилатов является не поступательная диффузия двух макрорадикалов друг к другу, а взаимная диффузия радикальных концов двух контактирующих клубков, т. е. реакция гибели активных центров контролируется не трансляционным перемещением клубков, а стадией выхода концевого звена, несущего свободную валентность, из клубка на его поверхность. Образование комплексов сложноэфирными группами полимерной цепочки с молекулами  $\text{AlBr}_3$  и  $\text{ZnCl}_2$  приводят к увеличению барьеров внутреннего вращения отдельных звеньев. Подобное ожесточение макрорадикала, снижающее подвижность его сегментов, приводит к падению  $k_o$ . Вероятно, эффективная микровязкость внутри клубка может настолько возрасти, что активный центр, несущий неспаренный электрон, «застрянет» внутри радикала и окажется недоступным для молекул мономера. Таким образом, дальнейший рост цепи окажется невозможным, что означает мономолекулярный обрыв.

Можно сопоставить механизм падения  $k_o$  в системах с КО и при снижении температуры свободно-радикальной полимеризации ММА и некоторых других винильных мономеров, образующих при полимеризации жесткоцепные полимеры [23]. В последних системах в области низких температур было обнаружено отклонение  $k_o$  от аррениусовой зависимости, что объяснялось увеличением жесткости растущего клубка при снижении температуры реакции. В рассматриваемом случае подобные же эффекты проявляются при постоянной температуре, а ожесточение цепи происходит за счет увеличения содержания в системе КО, фиксирующего боковые группы растущих макромолекул.

## Выходы

1. Исследована кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии неорганических комплексообразователей  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{AlBr}_3$ . Показано, что при введении  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{AlBr}_3$  изменяются константы скоростей всех элементарных стадий реакции полимеризации: инициирования, роста, передачи и обрыва цепи.

2. Рассмотрен молекулярный механизм полимеризации метилметакрилата в присутствии комплексообразующих агентов, включающий в себя участие молекулы комплексообразователя в переходном комплексе реакции роста цепи.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
12 IV 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Washford, A. D. Jenkins, R. Johnston, J. Polymer Sci., **20**, 355, 1958.
2. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., **2**, 765, 1960.
3. J. Parrot, H. Monteiro, Compt. rend., **251**, 2026, 1960.
4. M. Imoto, T. Otsu, Makromolek. Chem., **65**, 174, 180, 194, 1963.
5. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Б. Голубев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B9**, 667, 1967.
6. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев, В. Ф. Куликова, Л. С. Поляк, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., **C23**, 147, 1968.
7. М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **B12**, 4, 1970.

8. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 185, 342, 1962.
  9. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Н. Л. Морозова, Н. А. Сенина, Высокомолек. соед., Б11, 656, 1969.
  10. C. G. Overberger, M. T. O'Shaughnessy, H. Shalit, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2661, 1949.
  11. G. M. Burnett, H. W. Melville, Technique of Organic Chemistry, v. 8, «Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions», 1963, p. 1107.
  12. M. G. Fox, J. B. Kinsinger, H. F. Mason, E. M. Shuele, Polymer, 3, 72, 1962.
  13. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, N. Y.
  14. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1969.
  15. C. H. Bamford, S. Grimby, R. P. Wayne, Nature, 209, 291, 1969.
  16. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, изд-во «Мир», 1964.
  17. И. Гладышев, К. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, изд-во «Наука», 1968.
  18. A. M. North, Quart. Revs., 20, 421, 1966.
  19. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, изд-во «Мир», 1967.
  20. S. Tazuke, S. Okamura, J. Polymer Sci., B5, 95, 1967.
  21. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Г. С. Намов, Л. И. Валуев, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., А11, 2689, 1969.
  22. A. M. North, Chem. Ind., 9, 1295, 1968.
  23. J. Huges, A. M. North, Trans. Faraday Soc., 60, 960, 1964; 62, 186, 1966.
- 

## INVESTIGATION OF THE KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF $ZnCl_2$ AND $AlBr_3$

*M. B. Lachtnov, B. M. Abu-el-Khair, V. P. Zubov,  
V. A. Kabanov*

### Summary

The effect of inorganic complexing agents (CA)  $ZnCl_2$ ,  $AlBr_3$  on radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) has been studied in a wide range of CA / monomer ratios. It is shown that the change in the general kinetic reaction parameters in the range of relatively low CA content ( $0 < [CA] / [MMA] < 0.25 = 0.3$ ) is mainly due to increase of the chain propagation constant and in the range of large CA concentrations ( $[CA] / [MMA] > 0.3$ ) to decrease of the bimolecular termination constant. Introduction of CA can be responsible also for a change in the chain initiation and transfer rates. The molecular mechanism of the effect of CA on the chain propagation and termination reactions is considered. It is suggested that the increase in the chain propagation constant is due to the participation of CA molecules in the transition complex of the propagation reaction. This can favor both the increase of the steric factor and the decrease of the activation energy of the reaction due to the transition state polarization. The decrease of the bimolecular termination constant at relatively high CA content seems to be due to enhanced stiffness of growing macroradicals resulting from the bonding of their units by CA.