

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1973

УДК 541.64:542.952

## РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Л. И. Валуев, В. П. Зубов, С. Ю. Федорова,

В. А. Кабанов, В. А. Каргин

Согласно классическим представлениям, при сополимеризации по радикальному механизму состав сополимера и распределение в нем химических звеньев определяются только природой реагирующих мономеров и мало зависят от условий проведения реакции [1–4].

Однако в последнее время в ряде работ [5–15] обнаружено, что введение в реакционную систему веществ, образующих координационные комплексы с функциональными группами мономеров и радикалов, позволяет существенно изменять параметры гомо- и сополимеризации. Механизм этого явления остается не совсем ясным и даже, более того, гипотезы, существующие в настоящее время для объяснения наблюдаемых эффектов, зачастую взаимоисключают друг друга.

В данной работе суммированы результаты исследований механизма действия координационно-ненасыщенных соединений — комплексообразователей (КО), в качестве которых использовали  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$  и  $Al(C_2H_5)_2Cl$ , на радикальную полимеризацию винильных мономеров. Эти исследования в течение ряда лет проводились на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ. В статье также приведены и обсуждены результаты, полученные в самое последнее время.

Изучена сополимеризация метилметакрилата (ММА), сложноэфирная группа которого образует комплексы с вводимыми соединениями, с двумя различными группами мономеров. К первой группе относились мономеры, способные образовывать комплексы, близкие по структуре и прочности к комплексам MMA — метилакрилат (МА) и бутилакрилат (БА). Способность к образованию комплексов у второй группы мономеров — винилиденхлорид (ВДХ), стирол (Ст), *n*-хлорстирол (*n*-ХСт) и 2,6-дихлорстирол (2,6-ДХСт) — была значительно ниже, чем у MMA.

### Экспериментальная часть

Мономеры отмывали от ингибитора, сушили над  $CaCl_2$  и перегоняли в вакууме согласно общепринятым методикам, затем дополнительно тщательно сушили в вакууме ( $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  мм) над гидридом кальция.  $AlBr_3$  очищали многократной возгонкой в вакууме,  $AlCl_3$  — в атмосфере аргона.  $ZnCl_2$  и  $Al(C_2H_5)_2Cl$  марки х.ч. использовали без дополнительной очистки. Критерием чистоты КО была их полная растворимость в MMA с образованием бесцветного прозрачного комплекса. Приготовление образцов проводили смешением дозированных количеств компонентов в цельнопаянных стеклянных приборах в условиях, исключающих попадание влаги, воздуха и следов смазки, и в темноте для предотвращения полимеризации, инициируемой рассеянным светом. При изучении сополимеризации MMA с мономерами второй группы для предотвращения осмоляния эти мономеры добавляли к заранее приготовленному раствору КО в MMA. Инициирование полимеризации осуществляли либо фотохимически ( $\lambda = 313$  нм), либо термическим распадом динитрила бис-азоизомасляной кислоты (ДАК). Скорость реакции измеряли дилатометрически или гравиметрически. Сополимеры отделяли от КО переосаждением их из ацетона или этилацетата в метanol, подкисленный соляной кислотой. Состав сополимеров, содержащих атом хлора (MMA — ВДХ, MMA — *n*-ХСт, MMA — 2,6-ДХСт), определялся анализом на содержание хлора по методу Шонигера [16]. Состав сополимеров MMA — MA определяли из данных ИК-спектроскопии, используя соотношение оптических плотностей деформационных колебаний групп  $CH_3$  — и  $-CH_2$  при 1486 и 1451  $cm^{-1}$  соответственно [17], состав

сополимеров MMA — BA определяли из данных ЯМР-спектроскопии по отношению площадей пиков протонов  $-\text{O}-\text{CH}_3$  и  $-\text{O}-\text{CH}_2$ -групп [18]. Состав сополимеров MMA — Ст определяли элементным анализом и по данным ЯМР-спектроскопии, используя отношение площади пиков протонов бензольного кольца и суммарной площади всех пиков [19]. Спектры ЯМР записывали на спектрометре JNM-C-60-H (Jeol) (8%-ный раствор сополимера MMA — Ст в  $\text{CCl}_4$  и 6%-ный раствор сополимера MMA — BA в  $\text{CHCl}_3$ ). Необходимо отметить, что в пределах ошибки опыта во всех случаях обнаружено, что зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси формально подчиняется обычному уравнению бинарной сополимеризации. Константы определяли графическим [20] и аналитическим [21] методами.

## Результаты и их обсуждение

**Сополимеризация MMA с мономерами, образующими комплекс.** Известно, что в обычной радикальной сополимеризации MMA  $[M_1]$  активнее, чем MA  $[M_2]$  ( $r_1 > r_2$ ), и во всей области составов сополимеры обогащены звеньями MMA. При добавлении KO —  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{AlBr}_3$ , состав сополимеров

Таблица 1

Сополимеризация MMA ( $M_1$ ) с MA ( $M_2$ ) в присутствии  
 $\text{ZnCl}_2$  ([ДАК] =  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 50°)  
и  $\text{AlBr}_3$  (УФ;  $\lambda = 313 \text{ нм}$ ; 48°)

KO	$\frac{[KO]}{([M_1] + [M_2])}$	$r_1^{\text{ЭФ}}$	$r_2^{\text{ЭФ}}$	KO	$\frac{[KO]}{([M_1] + [M_2])}$	$r_1^{\text{ЭФ}}$	$r_2^{\text{ЭФ}}$
$\text{ZnCl}_2$	0	$2,23 \pm 0,13$	$0,36 \pm 0,10$	$\text{AlBr}_3$	0	$2,30 \pm 0,15$	$0,45 \pm 0,15$
	0,15	$1,33 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,03$		0,075	$1,75 \pm 0,04$	$0,78 \pm 0,05$
	0,33	$1,11 \pm 0,10$	$1,09 \pm 0,12$		0,15	$1,11 \pm 0,04$	$0,91 \pm 0,10$
	0,45	$0,91 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,09$		0,40	$0,96 \pm 0,05$	$0,96 \pm 0,11$
	0,64	$0,99 \pm 0,05$	$0,93 \pm 0,10$				

начинает приближаться к составу мономерной смеси и становится практически равным составу мономерной смеси уже при мольном отношении  $[KO]/[M_1] + [M_2] \approx 0,25$  (табл. 1). Это означает, что относительные активности обоих мономеров с ростом концентрации KO выравниваются. Дальнейшее увеличение содержания

KO не приводит к изменению составов сополимеров (или  $r_1$  и  $r_2$ ), хотя общая скорость сополимеризации продолжает увеличиваться. Более подробно эти результаты рассмотрены нами в [12—14].

Аналогичный результат получен для системы MMA — BA —  $\text{ZnCl}_2$  (табл. 2).

**Сополимеризация MMA с мономерами, не образующими комплекс.** Была изучена сополимеризация MMA

с ВДХ, Ст, *n*-ХСт и 2,6-ДХСт. Указанные мономеры имеют различные полярности двойных связей, которые можно охарактеризовать величинами  $e$  (по схеме Q — е Алфрея — Прайса). Эти данные сведены в табл. 3, в которой приведены также величины  $Q$  этих мономеров.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости составов сополимеров MMA ( $M_1$ ) с указанными мономерами при фиксированном составе мономерной смеси ( $M_1 : M_2 = \text{const}$ ) от концентрации KO. Сополимеризацию MMA с Ст в присутствии этих KO происходит катионная полимеризация Ст. Как видно из рисунков, во всех случаях введение KO сопровождается значительными изменениями в составах сополимеров, причем как знак эффекта (обогащение

Таблица 2  
Сополимеризация MMA ( $M_1$ ) с BA ( $M_2$ )  
в присутствии  $\text{ZnCl}_2$   
([ДАК] =  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 50°)

$\frac{[ZnCl_2]}{[M_1] + [M_2]}$	$[M_1]$ в мономерной смеси	$[M_2]$ в сополимере
0	0,4	0,25
0,15	0,4	0,33
0,33	0,4	0,35
0,45	0,4	0,39

или обеднение сополимера звеньями MMA), так и характер зависимости состава сополимера от мольного отношения  $[KO] / [MMA]$  зависят от природы второго мономера и природы KO. Однако для большинства систем характерно то, что наибольшие изменения в составе сополимеров имеют место при относительно невысоком содержании KO ( $[KO] / [MMA] \leq 0,2-0,3$ ). При дальнейшем увеличении концентрации KO содержание звеньев MMA в сополимере практически не меняется. Таким образом, для достижения максимального изменения в составе сополимеров, так же как

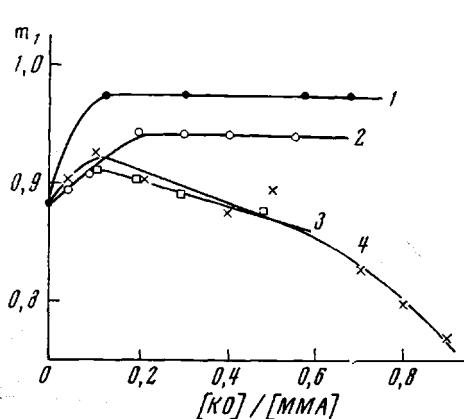


Рис. 1

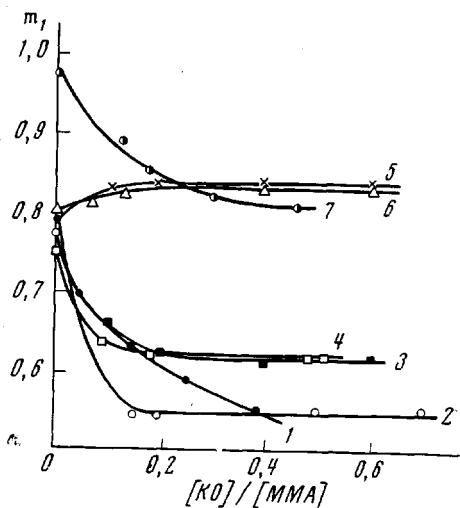


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания MMA в сополимере MMA - ВДХ ( $m_1$ ) от мольного отношения  $[KO] / [MMA]$ :

1 — KO :  $ZnCl_2$ ; 2 —  $Al(C_2H_5)_2Cl$ ; 3 —  $AlBr_3$ ; 4 —  $AlCl_3$  ( $[MMA] : [ВДХ]$  в мономерной смеси равно 3 : 1)

Рис. 2. Зависимость содержания MMA в сополимере MMA —  $M_2$  ( $m_1$ ) от мольного отношения  $[KO] / [MMA]$ :

$M_2$  — Ст (1, 2);  $n$ -ХСт (3, 4); 2,6-ДХСт (5—7);  $M_1 : M_2 = 5,67$  (1, 3, 4); 3,0 (2); 1,28 (5); 1,5 (6); 5,57 (7); KO =  $ZnCl_2$  (1, 3, 5);  $Al(C_2H_5)_2Cl$  (2, 4, 6) и  $AlCl_3$  (7)

в рассмотренной выше сополимеризации MMA с МА и БА, как правило, не требуется полного связывания MMA в комплексе. Лишь в системах MMA — ВДХ — галогенид алюминия с ростом отношения  $[KO] / [MMA]$  содержание звеньев MMA проходит через пологий максимум.

Таблица 3

Значение  $Q - e$  для исследованных мономеров

Мономер	ВДХ	2,6-ДХСт	$n$ -ХСт	Ст
$e$ $Q$	+0,4 0,22	$\sim +0,1^*$ $\sim 1$	-0,33 1,03	-0,8 1

\* Значения  $Q$  и  $e$  для 2,6-ДХСт приняты равными соответствующим величинам для 2,5-ДХСт (+0,09) [22], поскольку расчет по определенным нами значениям констант сополимеризации 2,6-ДХСт с MMA ( $M_1$ ) ( $r_1 = 2,5$ ;  $r_2 = 0,12$ ) в отсутствие KO приводит к явно завышенной величине  $e = +1,5$ , по-видимому, из-за наличия стерических затруднений при гомополимеризации 2,6-ДХСт [23], не учитывающих схемой  $Q - e$ .

Как следует из рис. 1 и 2, действие  $ZnCl_2$  аналогично действию  $Al(C_2H_5)_2Cl$ , а эффекты, вызываемые введением  $AlCl_3$ , аналогичны эффектам, вызываемым  $AlBr_3$ , и, наконец, поведение  $n$ -ХСт аналогично поведе-

нию Ст. Поэтому последующие исследования зависимостей состава сополимеров от состава мономерных смесей при различных содержаниях КО проведены только для некоторых наиболее характерных систем (MMA – ВДХ –  $ZnCl_2$  и  $AlCl_3$ , MMA – Ст –  $ZnCl_2$  и  $Al(C_2H_5)_2Cl$  и MMA – 2,6-ДХСт –  $ZnCl_2$  и  $AlCl_3$ ). Для тех же систем были определены эффективные константы сополимеризации как функции мольного отношения  $[KO] / [MMA]$  (табл. 4–6).

Таблица 4

Сополимеризация MMA ( $M_1$ ) с ВДХ ( $M_2$ ) в присутствии  $ZnCl_2$  ( $[DAK] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 50°) и  $AlCl_3$  ( $УФ, \lambda = 313$  нм, 20°)

КО	$[KO] / [MMA]$	$r_1^{\alpha\Phi}$	$r_2^{\alpha\Phi}$	КО	$[KO] / [MMA]$	$r_1^{\alpha\Phi}$	$r_2^{\alpha\Phi}$
$ZnCl_2$	0	$2,5 \pm 0,2$	$0,50 \pm 0,15$	$AlCl_3$	0	$2,50 \pm 0,10$	$0,40 \pm 0,05$
	0,03	$5,3 \pm 0,4$	$0,18 \pm 0,17$		0,05	$2,82 \pm 0,06$	$0,54 \pm 0,04$
	0,07	$11,8 \pm 0,8$	$0,41 \pm 0,22$		0,10	$4,00 \pm 0,20$	$0,16 \pm 0,08$
	0,12	$14,5 \pm 2,5$	$0,40 \pm 0,20$		0,15	$3,50 \pm 0,30$	$0,52 \pm 0,06$
	0,20	$13,9 \pm 0,9$	$0,21 \pm 0,07$		0,25	$3,30 \pm 0,20$	$0,37 \pm 0,09$
	0,30	$13,5 \pm 2,4$	$0,30 \pm 0,20$		0,40	$2,02 \pm 0,07$	$0,13 \pm 0,03$
	0,57	$15,7 \pm 1,2$	$0,10 \pm 0,20$		0,50	$2,60 \pm 0,10$	$0,22 \pm 0,06$
	0,68	$16,0 \pm 3,0$	$0,20 \pm 0,20$		0,70	$1,32 \pm 0,18$	$0,05 \pm 0,06$

Таблица 5

Сополимеризация MMA ( $M_1$ ) с Ст ( $M_2$ ) в присутствии  $ZnCl_2$  ( $[DAK] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 50°) и  $Al(C_2H_5)_2Cl$  ( $УФ, \lambda > 313$  нм)

КО	$[KO] / [MMA]$	$r_1^{\alpha\Phi}$	$r_2^{\alpha\Phi}$	$r_1^{\alpha\Phi} \cdot r_2^{\alpha\Phi}$
$ZnCl_2$	0	$0,45 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,03$	0,212
	0,05	$0,25 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,03$	0,122
	0,15	$0,23 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,10$	0,094
	0,20	$0,15 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,06$	0,056
	0,25	$0,10 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,03$	0,040
	0,40	$0,05 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,03$	0,012
$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,10	$0,11 \pm 0,04$	$0,048 \pm 0,036$	0,0053
	0,25	$0,058 \pm 0,018$	$0,013 \pm 0,015$	0,0007
	0,55	$0,044 \pm 0,027$	$0,010 \pm 0,024$	0,0004

Таблица 6

Сополимеризация MMA ( $M_1$ ) с 2,6-ДХСт ( $M_2$ ) в присутствии  $ZnCl_2$  ( $[DAK] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 50°) и  $AlCl_3$  ( $УФ, \lambda = 313$  нм, 20°)

КО	$[KO] / [MMA]$	$r_1^{\alpha\Phi}$	$r_2^{\alpha\Phi}$	КО	$[KO] / [MMA]$	$r_1^{\alpha\Phi}$	$r_2^{\alpha\Phi}$
$ZnCl_2$	0	$2,05 \pm 0,04$	$0,12 \pm 0,02$	$AlCl_3$	0,13	$1,76 \pm 0,44$	$0,42 \pm 0,3$
	0,1	$3,10 \pm 0,24$	$0,05 \pm 0,01$		0,18	$0,89 \pm 0,12$	$\sim 0$
	0,2	$3,72 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,10$		0,31	$0,62 \pm 0,07$	$\sim 0$
	0,4	$3,72 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,01$		0,47	$0,49 \pm 0,16$	$\sim 0$
	0,6	$3,72 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,01$				

Как видно из табл. 4–6, КО вызывают существенное изменение эффективных констант сополимеризации во всех системах. При сополимеризации MMA ( $M_1$ ) с ВДХ ход зависимости величины  $r_1^{\alpha\Phi}$  от  $[KO] / [MMA]$  качественно повторяет изменение  $k_p$  (т. е.  $k_{11}$ ) MMA под влиянием КО [11, 15]. При сополимеризации MMA со стиролом в присутствии  $ZnCl_2$  или в особенности  $Al(C_2H_5)_2Cl$  обе эффективные константы сополимеризации резко падают, и продуктом реакции при определенных соотношениях  $[KO] / [MMA]$  является сополимер с практическим полным чередованием моно-

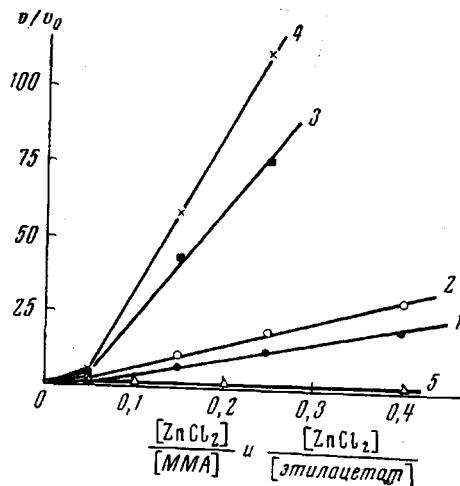


Рис. 3

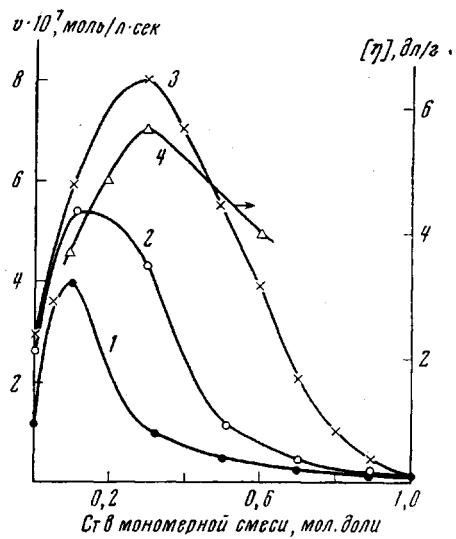


Рис. 5

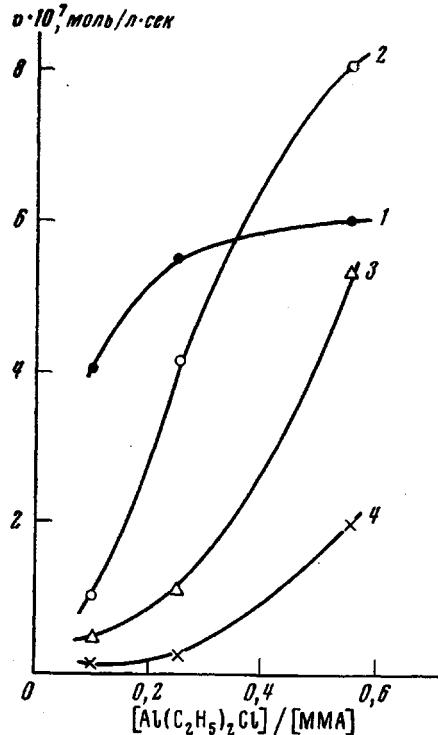


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость относительной скорости сополимеризации MMA ( $M_1$ ) с Ст от мольного отношения  $[ZnCl_2]/[MMA]$  и относительной скорости гомополимеризации Ст в растворе этилацетата от мольного отношения  $[ZnCl_2]/[\text{этапацетат}]$   
 $M_1 : M_2 = 19$  (1); 9 (2); 0,55 (3); 0,43 (4);  
 $M_1 = 0$  (5) ([ДАК] =  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 50°)

Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации MMA ( $M_1$ ) с Ст от мольного отношения  $[Al(C_2H_5)_2Cl]/[MMA]$   
 $M_1 : M_2 = 0,9 : 0,1$  (1); 0,7 : 0,3 (2); 0,5 : 0,5 (3);  
0,3 : 0,7 (4) (УФ,  $\lambda = 365$  нм, 15°)

Рис. 5. Зависимость скоростей сополимеризации MMA с Ст (1) — (3) и характеристической вязкости (4) сополимеров, полученных в присутствии  $Al(C_2H_5)_2Cl$ , от состава мономерной смеси. KO / MMA: 0,19 (1), 0,25 (2), 0,55 (3, 4) (УФ,  $\lambda = 365$  нм, 15°)

мерных звеньев. Наконец, при сополимеризации MMA с 2,6-ДХСт характер изменения величины  $r_1^{*Ф}$  зависит от природы (поляризующего действия) КО. При введении  $ZnCl_2$   $r_1^{*Ф}$  возрастает, а при введении  $AlCl_3$  падает. Приведенные данные свидетельствуют о значительном изменении активности мономера и радикала MMA под влиянием КО. Подробная качественная интерпретация указанных эффектов дана в [13, 14].

Была исследована также кинетика сополимеризации. Данные по кинетике сополимеризации MMA с ВДХ рассмотрены в [13, 14]. Общая скорость реакции в системах MMA — Ст —  $ZnCl_2$  или  $Al(C_2H_5)_2Cl$  при фиксированном составе мономерной смеси и для всех составов мономерных сме-

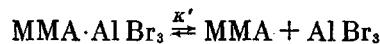
сей резко возрастает с ростом мольного содержания КО (рис. 3, 4). На кривых зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси (рис. 5) появляются максимумы. В системе MMA — Ст —  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , где удалось провести сополимеризацию в гомогенных условиях во всем интервале составов (система MMA — Ст —  $\text{ZnCl}_2$  расслаивается при избытке Ст), положение максимумов точно отвечает эквимольной тройной смеси MMA —  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  — Ст. При этом же составе характеристическая вязкость сополимеров также проходит через максимум (рис. 5, кривая 4). В то же время скорость гомополимеризации Ст в растворах  $\text{ZnCl}_2$  в этилацетате с различным содержанием  $\text{ZnCl}_2$  практически не отличается от скорости полимеризации Ст в чистом этилацетате (рис. 3, кривая 5). Отсюда можно заключить, что причина возникновения эффекта чередования состоит в резком увеличении эффективной скорости перекрестного роста цепи по сравнению со скоростями гомополимеризации каждого из сомономеров в данных условиях.

Рассчитанная по данным табл. 4 и 5 величина  $e_1^{\circ\Phi}$  MMA при сополимеризации в присутствии КО возрастает до  $\sim 2$ . Однако рассчитываемая величина  $Q_1^{\circ\Phi}$  сильно зависит как от природы КО, так и сомономера. Так, в системе MMA — ВДХ —  $\text{ZnCl}_2$  предельное значение  $Q_1^{\circ\Phi} = 40$ , в системе MMA — ВДХ —  $\text{AlCl}_3 = 4$ , а в системе MMA — Ст —  $\text{ZnCl}_2 = 0,7$ . Такие различия указывают на эффективный характер параметров  $Q$  и  $e$  при сополимеризации в присутствии КО.

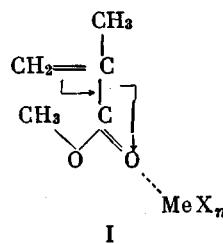
Итак, один и тот же КО может вызывать как обогащение сополимера звеньями мономера, содержащего функциональную группу, участвующую в образовании комплекса, так и появление сильной тенденции к чередованию мономерных звеньев в сополимере.

Как было показано нами [13, 14, 24, 25], механизм полимеризации vinylных мономеров, инициированной свободно-радикальными возбудителями в присутствии комплексообразователей, может быть описан в терминах привычной аддикционной радикальной схемы вопреки мнению, высказанному в [26, 27]. Поэтому конкретные соображения о молекулярных механизмах, ответственных за изменение кинетических параметров полимеризующихся систем под влиянием КО, могут быть выдвинуты на основании результатов изучения природы взаимодействия КО с мономерами и радикалами роста.

Состав и строение комплексов MMA были исследованы методом ИК-спектроскопии. Показано [9, 28], что комплексы образуются за счет взаимодействия КО с карбонильной группой мономера. В работе [29] было предложено оценивать прочность комплексов сложных эфиров с галогенидами металлов по величине смещения полос поглощения валентных колебаний карбонильной группы. На основании полученных нами результатов [9, 28] можно заключить, что все комплексы являются достаточно прочными, например, константа нестойкости комплекса



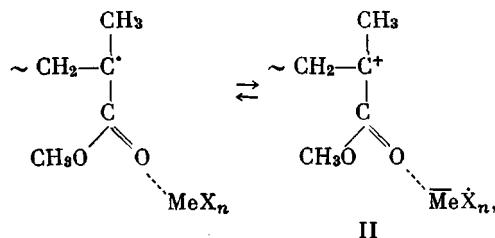
меньше 0,1, а прочность комплексов и поляризующее действие КО увеличиваются в ряду  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} < \text{ZnCl}_2 < \text{AlCl}_3 < \text{AlBr}_3$ . Структуру комплекса можно представить в виде



На основании результатов, полученных при изучении УФ-спектров MMA и его комплексов, в работе [29] показано, что комплексообразование приводит к некоторому повышению энергии сопряжения в мономере (авторы наблюдали сдвиг полосы  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в красную область при связывании MMA в комплекс с  $ZnCl_2$ ).

Взаимодействие КО с растущими радикалами полиметилметакрилата (ПММА), приводящее к изменению свойств последних, подтверждается данными ЭПР-спектроскопии [28].

Из этих данных следует, что состояние комплексносвязанного радикала можно представить следующими предельными структурами:



причем статистический вес последней заметно отличен от нуля.

Теперь рассмотрим возможный механизм действия координационно-ненасыщенных соединений на радикальную гомо- и сополимеризацию. Можно ожидать, что связывание мономера в комплекс будет способствовать повышению его реакционной способности (повышение сопряжения) в реакции с радикалами. Это значит, что при сополимеризации MMA с мономерами, не образующими комплекс, введение КО должно приводить к увеличению константы  $k_{21}$ , т. е. к уменьшению  $r_2$ , что и наблюдается на опыте. Напротив, связывание в комплекс радикала роста по той же причине приведет к уменьшению его «классической» активности, а вследствие большей прочности связи КО с радикалом доля таких частиц будет выше мольной доли комплексносвязанного мономера и может быть значительной уже при относительно малых величинах отношения  $[KO]/[MMA]$ . Эти представления качественно соответствуют результатам сополимеризации MMA ( $M_1$ ) с мономерами второй группы, т. е. мономерами, не образующими комплекс с КО.

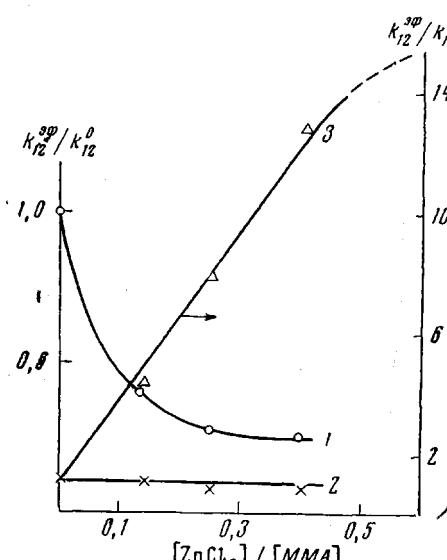


Рис. 6. Зависимость величин  $k_{12}^{\Phi} / k_{12}^0$  при сополимеризации MMA с ВДХ (1), 2,6-ДХСт (2) и Ст (3) от мольного отношения  $[ZnCl_2] / [MMA]$

ла по отношению к молекуле  $M_2$ , можно получить делением  $k_{11}^{\Phi} / k_{11}^0$  на  $r_1^{\Phi} / r_1^0$  (индекс «0» соответствует полимеризации в отсутствие КО). Подобная оценка возможна в достаточном виде только для одного КО —  $ZnCl_2$ , для которого известны зависимости  $r_1^{\Phi}$  и  $k_p^{\Phi}$  ( $k_{11}^{\Phi}$ ) от мольного отношения  $[ZnCl_2] / [MMA]$ , если считать, что отношение  $k_{11}^{\Phi} / k_{11}^0$  не будет заметно меняться при изменении температуры от 23° (температуры, при которой проводили измерение констант роста) до 50° (температуры,

Изменение величины  $k_{12}^{\Phi}$ , характеризующей реакционную способность комплексносвязанного радикала

при которой проводили сополимеризацию MMA с ВДХ, 2,6-ДХСт и Ст). Относительное значение  $k_{12}^{\text{зф}} / k_{12}^0$  приведено на рис. 6. Видно, что в системе MMA – ВДХ зависимость  $k_{12}^{\text{зф}} / k_{12}^0$  от мольного отношения  $[\text{ZnCl}_2] / [\text{MMA}]$  выражается ниспадающей кривой с насыщением, и предельное значение  $k_{12}^{\text{зф}} / k_{12}^0 = 0,25$ ; в случае 2,6-ДХСт  $k_{12}^{\text{зф}}$  практически не отличается от  $k_{12}^0$ , а в системе MMA – Ст  $k_{12}^{\text{зф}}$ , хотя и не достигает предельного значения, но при  $[\text{ZnCl}_2] / [\text{MMA}] = 0,4$  возрастает в ~13 раз. Подобная зависимость реакционной способности комплексносвязанного радикала от природы (величины  $e$ ) сомономера находит свое естественное объяснение в рамках представлений о состоянии комплексносвязанного радикала и может объясняться как проявление «полярных эффектов» в сополимеризации, так как образование комплекса радикала приводит к повышению его электрофильности и реакционной способности по отношению к мономерам с повышенной электронной плотностью на двойной связи. Эффект связан с поляризующей способностью КО, которая, по-видимому, возрастает с увеличением прочности комплекса. При использовании галогенидов Al, являющихся более сильными КО, чем  $\text{ZnCl}_2$ , при сополимеризации с 2,6-ДХСт величина  $r_1^{\text{зф}}$  падает с ростом отношения  $[\text{AlX}_3] / [\text{MMA}]$  даже в той области концентрации  $\text{AlX}_3$ , где  $k_{11}^{\text{зф}}$  возрастает, т. е. в отличие от  $\text{ZnCl}_2$   $k_{12}^{\text{зф}} / k_{12}^0 > 1$ . В области более высокого содержания  $\text{AlX}_3$  падению величины  $r_1^{\text{зф}}$  и проявлению склонности к чередованию будет дополнительно способствовать уменьшение эффективной константы роста цепи гомополимеризации MMA. Исключение составляет система MMA – Ст –  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , где  $r_1^{\text{зф}}$  и  $r_2^{\text{зф}}$  уменьшаются гораздо резче, чем в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ , хотя последний и обладает более сильным поляризующим действием. Возможная причина этого явления будет рассмотрена ниже.

Обращает на себя внимание тот факт, что предельные значения  $k_{12}^{\text{зф}}$  достигаются при  $[\text{КО}] / [\text{MMA}] \leq 0,5$ . Этот результат соответствует данным ЭПР о большей прочности комплексов радикалов [28] и указывает на участие комплексносвязанных радикалов в реакции роста цепи.

Совместное действие КО на радикал и на мономер при сополимеризации MMA с углеводородным мономером (стиролом) приводит к возможности получения практически полностью чередующихся сополимеров.

Аналогичный механизм, по-видимому, объясняет и образование чередующихся сополимеров MA, акрилонитрила, метакрилонитрила с рядом  $\alpha$ -олефинов в присутствии галогенидов и алкилгалогенидов металлов [23, 25, 26, 30–34].

Таким образом, из рассмотренных выше представлений можно сделать вывод, что частица КО, связываясь с мономером или радикалом, играет роль временного заместителя, способного изменять сопряжение и поляризацию в мономере и радикале в момент их взаимодействия. Однако все эти представления не дают возможности объяснить причину изменения  $k_p$  при гомополимеризации MMA [11, 15] и стремление величин  $r_1^{\text{зф}}$  и  $r_2^{\text{зф}}$  к единице при сополимеризации MMA с мономерами акрилового ряда в присутствии КО.

Для объяснения изменения  $k_p$  при гомополимеризации MMA в присутствии КО в работе [9] было предположено, что раскрытию двойной связи предшествует возникновение циклического переходного комплекса, который одновременно является переходным комплексом реакции обмена лигандами ( $\text{C} - \text{КО}, \text{M}_c$  и  $\text{R}_c$  – комплексносвязанные мономер и радикал):



Этот же механизм позволяет объяснить результаты сополимеризации MMA с MA и BA. В самом деле, одновременная координация мономера и радикала может сделать различия в «классической» активности двойных связей MMA и MA или BA несущественными. Выравнивание эффективных

относительных активностей мономеров происходит в той же области концентрации КО, в которой наблюдается увеличение  $k_p$ . Характерно, что  $r_1^{\text{eff}}$  и  $r_2^{\text{eff}}$  остаются равными единице даже в области высоких концентраций КО, где  $k_p^{\text{eff}}$  уже снижается. Это значит, что и в этом случае присоединение мономера в циклическом активированном комплексе происходит с большей эффективностью, чем обычное радикальное присоединение.

Таким образом, согласно схеме (1), КО рассматривается не как инертный заместитель в молекуле мономера и радикале, а как комплементарная частица, участвующая в формировании переходного комплекса III реакции роста (координационно-радикальный механизм роста).

На основании этих качественных соображений были составлены кинетические схемы сополимеризации в изученных системах.

Уравнение, связывающее состав сополимера с составом мономерной смеси, можно получить в том случае, когда оба мономера образуют комплексы с КО.

При сополимеризации в этих системах возможны 16 элементарных реакций роста:

- 1)  $R_1 + M_1 k_{11}; \quad 2) R_1 + M_2 k_{12}; \quad 3) R_1 + M_{1c} k_{c1}$
- 4)  $R_1 + M_{2c} k_{c1}; \quad 5) R_{1c} + M_1 k_{c1}; \quad 6) R_{1c} + M_{2c} k_{c1}$
- 7)  $R_2 + M_1 k_{21}; \quad 8) R_2 + M_2 k_{22}; \quad 9) R_2 + M_{1c} k_{c2}$
- 10)  $R_2 + M_{2c} k_{c2}; \quad 11) R_{2c} + M_1 k_{c2}; \quad 12) R_{2c} + M_2 k_{c2}$
- 13)  $R_{1c} + M_{1c} k_{cc1}; \quad 14) R_{1c} + M_{2c} k_{cc1}$
- 15)  $R_{2c} + M_{1c} k_{cc2}; \quad 16) R_{2c} + M_{2c} k_{cc2}$

В соответствии с механизмом роста цепи 1 принято, что константы реакций 3–6, 9–12, 13, 14 и 15, 16 равны между собой (при увеличении концентрации КО состав сополимера приближается к составу мономерной смеси), во-вторых, что реакция обмена лигандами происходит быстрее, чем реакция роста цепи, и в-третьих, что прочности комплексов соответствующих мономеров и их радикалов одинаковы. При обработке этой схемы в стационарном приближении получаем следующую зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси:

$$\frac{d[M_{01}]}{d[M_{02}]} = \frac{[M_{01}]}{[M_{02}]} \cdot \frac{r_1^{\text{eff}} [M_{01}] + [M_{02}]}{r_2^{\text{eff}} [M_{02}] + [M_{01}]} \quad (2)$$

$$r_1^{\text{eff}} = \frac{k_{11}(1-\alpha)(1-\beta) + k_{c1}\alpha(1-\beta) + k_{c1}(1-\alpha)\beta + k_{cc1}\alpha\beta}{k_{12}(1-\alpha)(1-\beta) + k_{c1}\alpha(1-\beta) + k_{c1}(1-\alpha)\beta + k_{cc1}\alpha\beta} \quad (2')$$

$$r_2^{\text{eff}} = \frac{k_{22}(1-\alpha)(1-\beta) + k_{c2}\alpha(1-\beta) + k_{c2}(1-\alpha)\beta + k_{cc2}\alpha\beta}{k_{12}(1-\alpha)(1-\beta) + k_{c2}\alpha(1-\beta) + k_{c2}(1-\alpha)\beta + k_{cc2}\alpha\beta}, \quad (2'')$$

где

$$\alpha = [R_c] / [R_0] \text{ и} \\ \beta = [M_c] / [M_0] \simeq [KO] / [M_0]; \quad R_0 \text{ и } M_0 -$$

суммарные концентрации радикалов и мономеров.

Уравнение (2) по форме аналогично уравнению Майо — Льюиса, что соответствует обнаруженому ранее экспериментально факту, но константы сополимеризации оказываются эффективными величинами, зависящими как от элементарных кинетических констант, так и от мольной доли комплексно связанных мономеров и радикалов. При  $\alpha$  и  $\beta \rightarrow 0$  это уравнение превращается в обычное уравнение Майо — Льюиса, а с ростом содержания КО, когда  $\alpha$  и  $\beta \rightarrow 1$ ,  $r_1^{\text{eff}}$  и  $r_2^{\text{eff}} \rightarrow 1$ .

При сополимеризации MMA с мономерами, не образующими комплекс, будем учитывать девять типов элементарных реакций роста цепи

- 1)  $R_1 + M_1 \quad k_{11}, \quad 2) R_1 + M_2 \quad k_{12}$
- 3)  $R_{1c} + M_1 \quad k_{c11}; \quad 4) R_1 + M_{1c} \quad k_{c11}$
- 5)  $R_{1c} + M_2 \quad k_{c12}; \quad 6) R_{1c} + M_{1c} \quad k_{cc1}$
- 7)  $R_2 + M_{1c} \quad k_{21}; \quad 8) R_2 + M_2 \quad k_{22}$
- 9)  $R_2 + M_{1c} \quad k_{2c1}$

При рассмотрении этой схемы в стационарном приближении получаем следующую зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси

$$\frac{d[M_{01}]}{d[M_2]} = \frac{[M_{01}]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1^{\text{eff}} [M_{01}] + [M_2]}{r_2^{\text{eff}} [M_2] + [M_{01}]}, \quad (3)$$

где

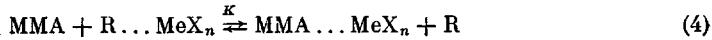
$$r_1^{\alpha\Phi} = \frac{k_{11}(1-\alpha)(1-\beta) + k_{c11}(1-\alpha)\beta + k_{c11}\alpha(1-\beta) + k_{cc1}\alpha\beta}{k_{12}(1-\alpha) + k_{c12}\alpha} \quad (3')$$

$$r_2^{\alpha\Phi} = \frac{k_{22}}{k_{21}(1-\beta) + k_{2c1}\beta} \quad (3'')$$

Идентичное по форме уравнение было получено независимо от нас в работе [31] для описания сополимеризации стирола и акрилонитрила в присутствии  $ZnCl_2$ .

Если известны кинетические параметры гомополимеризации (зависимость  $k_p^{\alpha\Phi}$  от содержания KO), то можно, используя уравнения (2'), определить мольную долю комплексносвязанных радикалов  $\alpha$  в зависимости от концентрации KO или его мольного содержания  $\beta$ .

В простейшем виде связь  $\alpha$  и  $\beta$  можно выразить через константу равновесия



$$\alpha = \frac{\beta}{\beta + K(1-\beta)} \quad (5)$$

Используем для определения  $K$  экспериментальные данные о зависимости величины  $r_1^{\alpha\Phi}$  при сополимеризации MMA с MA от концентрации  $ZnCl_2$  и  $AlBr_3$ . Величина  $r_1^{\alpha\Phi}$  выражается уравнением (2'). Так как существенные изменения  $r_1^{\alpha\Phi}$  происходят только в области  $\beta$ , соответствующей возрастанию  $k_{11}^{\alpha\Phi}$ , то можно пренебречь членом  $k_{cc1}\alpha\beta$ .

$$r_1^{\alpha\Phi} = \frac{k_{11}(1-\alpha)(1-\beta) + k_{c1}\alpha(1-\beta) + k_{c1}(1-\alpha)\beta}{k_{12}(1-\alpha)(1-\beta) + k_{c1}\alpha(1-\beta) + k_{c1}(1-\alpha)\beta} \quad (6)$$

Считая, что  $k_{c1} = \theta \cdot k_{11}$ , и выразив  $\alpha$  через  $\beta$ , согласно зависимости (5) получим

$$r_1^{\alpha\Phi} = \frac{1 + \theta \left( 1 + \frac{1}{K} \right) \frac{\beta}{1-\beta}}{1 + \theta \left( 1 + \frac{1}{K} \right) r_1^0 \frac{\beta}{1-\beta}} \cdot r_1^0 \quad (6')$$

Полагая  $\theta = 2,1$  в случае  $ZnCl_2$  и  $\theta = 4$  в случае  $AlBr_3$ , легко получим, что в обоих случаях экспериментальные данные (табл. 1) удовлетворительно описываются уравнением (6') при  $K = 0,2 - 0,3$ . Это подтверждает сделанный ранее вывод о большей прочности связи KO с радикалом. Близость полученных значений  $K$  со значением, определенным ранее методом ЭПР в системе MMA — ПММА —  $GaCl_3$  ( $K = 0,33$ ) [28], по-видимому, свидетельствует о сравнительно малой зависимости этой величины от природы KO.

Зависимость  $\alpha$  от содержания KO может быть получена и из данных о величине  $k_{12}^{\alpha\Phi}$  при сополимеризации с мономерами, не образующими комплексы. Согласно (3')

$$k_{12}^{\alpha\Phi} = k_{12}(1-\alpha) + k_{c12}\alpha = k_{12} \left[ 1 + \frac{\beta(k_{c12}/k_{12} - 1)}{\beta + K(1-\beta)} \right] \quad (7)$$

В системе MMA — ВДХ —  $ZnCl_2$  нетрудно показать, что  $K \approx 0,1$ , это также соответствует более высокой относительной прочности связи радикала с KO по сравнению с мономером и довольно близко к значению  $K$ , полученному по данным сополимеризации MMA с MA, в то время как в системе MMA — Ст —  $ZnCl_2$  (в предположении, что предельное значение  $r_1^{\alpha\Phi} = 0,05$ )  $K \sim 1$ , т. е. упрочнения связи с радикалом практически нет. Эти различия выходят за пределы экспериментальных ошибок, и для их объяснения были рассмотрены две возможные причины.

Первая причина может заключаться в нарушении равновесия (4) за счет расхода комплексносвязанных радикалов ПММА, быстро реагирующих с углеводородным мономером ( $k_{c12}$  велико). Рассмотрим следующие реакции, учитывающие появление и расход  $R_1$  и  $R_{1c}$ :



Обработка этой схемы в стационарном приближении приводит к следующему

выражению:

$$a = \frac{\beta \left\{ k_{21}(1-\beta) + k_{2c1}\beta + \frac{k_{12}k_{2c1}}{k_1} \frac{[M_2]}{[M_{01}]} \right\}}{k_{2c1}\beta \left\{ \beta + K(1-\beta) + \frac{k_{12}}{k_1} \frac{[M_2]}{[M_{01}]} \right\} + k_{21}(1-\beta) \left\{ \beta + K(1-\beta) + \frac{k_{c12}}{k_1} \frac{[M_2]}{[M_{01}]} \right\}} \quad (8)$$

Легко показать, что при  $k_1 \gg k_{12}$  и  $k_{c12} \ll \beta / (K + K(1-\beta))$ , т. е. превращается в выражение, ранее полученное в равновесном приближении. Видно, что неравновесное значение  $a$  является функцией состава мономерной смеси, а это значит, что зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси в этом случае не должна подчиняться уравнению Майо — Льюиса, что противоречит экспериментальным результатам. Получение зависимости состава сополимера уравнению Майо — Льюиса доказывает, таким образом, наличие быстрого обмена КО между мономером и радикалом.

Другая возможная причина наблюдаемых различий в кажущихся значениях  $K'$  может заключаться в том, что концентрация  $ZnCl_2$  и комплексно связанный MMA внутри клубков растущих макрорадикалов, содержащих в данном случае около половины углеводородных стирольных звеньев, может заметно отличаться от средней концентрации в растворе.

Для проверки этого предположения было изучено распределение  $ZnCl_2$  между растворителем и полимерной «фазой» на примере систем MMA — ПММА —  $ZnCl_2$  и чередующегося сополимера MMA — Ст (состава 1 : 1) —  $ZnCl_2$  в смеси Ст и MMA. В первом случае в MMA, содержащем 8,2 вес. %  $ZnCl_2$ , растворили ПММА ( $M = 6,0 \cdot 10^5$ ) (2 вес. %). Во втором случае готовили 2%-ный раствор сополимера ( $M = 7,1 \cdot 10^5$ ) в смеси MMA : Ст (2 : 1), содержащий 6,2 вес. %  $ZnCl_2$ . После полного растворения полимеров растворы подвергали центрифугированию на препаративной центрифуге Spinco L-50 в течение 8 час. при 50 000 об/мин. При этом полимер оседал на дно в виде очень сильно набухшего геля, который отделяли от раствора и определяли в нем концентрацию  $ZnCl_2$ . Оказалось, что в случае ПММА концентрация  $ZnCl_2$  в геле близка к средней концентрации  $ZnCl_2$ . Однако в случае сополимера MMA с Ст концентрация  $ZnCl_2$  в геле сополимера оказалась на порядок ниже, чем его средняя концентрация в исходном растворе.

Покажем, что недонасыщенность клубков КО приводит к завышению определенных значений  $K'$ . Пусть распределение КО между радикалом и мономером описывается тем же равновесием (4), но внутри клубка  $M_{1c} = \mu M_{1c\text{сред}}$  ( $\mu < 1$ ). Тогда зависимость  $a$  от  $\beta_{\text{сред}}$  запишется в виде

$$a = \frac{\mu \beta_{\text{сред}}}{\mu \beta_{\text{сред}} + K(1 - \mu \beta_{\text{сред}})} \quad (9)$$

Если, согласно полученным данным,  $\mu \approx 0,1$  и не зависит от  $\beta_{\text{сред}}$ , то, подставив  $a$  в уравнение (5), получим, что  $K \approx 0,1$ , т. е. то же значение, что и в опытах по сополимеризации MMA с ВДХ. Сополимеры MMA с ВДХ, полученные в наших опытах, содержат относительно небольшой процент звеньев ВДХ, и  $ZnCl_2$ , по-видимому, распределяется практически равномерно между растворителем и полимерной «фазой».

Отмеченный выше значительно более сильный эффект  $Al(C_2H_5)_2Cl$  на сополимеризацию MMA с Ст по сравнению с  $ZnCl_2$  несмотря на более сильную поляризующую способность  $ZnCl_2$ , по-видимому, связан со значительно лучшей растворимостью  $Al(C_2H_5)_2Cl$  в клубках растущих радикалов сополимера.

Влияние растворимости субстрата на характер протекания реакций на растворимых полимерных катализаторах неоднократно отмечалось в ряде работ [35—37]. В данной работе нам удалось обнаружить подобный эффект в радикальной сополимеризации в присутствии КО.

## Выводы

1. Изучено влияние комплексообразователей (КО) — хлористого цинка, хлористого и бромистого алюминия и диэтилалюминийхлорида на сополимеризацию метилметакрилата (ММА), инициируемую радикальными возбудителями.

2. Показано, что при сополимеризации MMA с мономером, образующими однотипные комплексы с вводимыми КО, относительные активности мономеров стремятся к единице. При сополимеризации MMA с мономерами, не образующими комплекс с вводимыми КО, в зависимости от поляризации двойной связи сопономера и природы КО наблюдается либо обогащение сополимеров звеньями MMA, либо появление сильной тенденции к чередованию звеньев в сополимерах.

3. Предложены механизм и кинетические схемы сополимеризации в присутствии КО, основанные на влиянии КО на эффективные активности комплексно связанных мономеров и радикалов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
8 IX 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. R Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
2. C. C. Price, J. G. Walsh, J. Polymer Sci., **6**, 239, 1951.
3. F. F. O'Driscoll, J. Macromolec. Sci., **A3**, 307, 1969.
4. R. D. Burkhart, N. L. Zutty, J. Polymer Sci., **57**, 793, 1962.
5. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Proc. Roy. Soc., **A241**, 364, 1957; J. Polymer Sci., **20**, 355, 1958.
6. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., **2**, 765, 1960.
7. J. Parrod, H. Monteiro, Compt. rend., **251**, 2026, 1960.
8. M. Imoto, T. Otsu, Makromolek. Chem., **65**, 174, 180, 194, 1963.
9. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. А. Кабанов, В. А. Каагин, Высокомолек. соед., **B9**, 667, 1967.
10. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев, В. Ф. Куликова, Л. С. Поляк, В. А. Кабанов, В. А. Каагин, J. Polymer Sci., **C23**, 147, 1968.
11. М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **B12**, 4, 1970.
12. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каагин, Докл. АН СССР, **185**, 342, 1969.
13. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A13**, 1305, 1971.
14. В. П. Зубов, Л. И. Валуев, В. А. Кабанов, В. А. Каагин, J. Polymer Sci., **9**, A-1, 833, 1971.
15. М. Б. Лачинов, Б. М. Абу Эль Хайр, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A15**, 504, 1973.
16. W. S. Shoniger, Mikrochim. acta, 1955, 123; 1959, 670.
17. A. Kotera, M. Shima, K. Akiyama, M. Kume, M. Miyakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 758, 1966.
18. H. Grassie, B. J. D. Tarrance, J. D. Fortune, J. D. Gemmel, Polymer, **6**, 653, 1965.
19. H. I. Harwood, W. W. Rithey, J. Polymer Sci., **B3**, 419, 1965.
20. M. Finemann, S. D. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 269, 1950.
21. А. И. Езрилев, Е. Л. Брохина, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., **A11**, 1670, 1969.
22. Polymer Handbook, Interscience publishers a division of John Wiley and Sons, N. Y., 1967.
23. C. S. Marvel, G. E. Inskeep, R. Deanin, C. H. Schroeder, M. M. Goff, Industr. and Engng Chem., **39**, 1486, 1947.
24. Г. С. Георгиев, В. И. Пергушов, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, Высокомолек. соед., **B12**, 568, 1970.
25. Э. С. Ганкина, И. А. Барановская, Л. И. Валуев, В. П. Зубов, Б. Г. Беленъкий, В. А. Кабанов, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **B12**, 497, 1970.
26. N. G. Gaylord, H. Antropiusova, Macromolecules, **2**, 442, 1969.
27. N. G. Gaylord, A. Takahashi, J. Polymer Sci., **B6**, 743, 749, 1968; **B7**, 443, 1969.
28. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Г. С. Наумов, Л. И. Валуев, В. А. Кабанов, В. А. Каагин, Высокомолек. соед., **A11**, 2689, 1969.
29. S. Tasuke, S. Okamura, J. Polymer Sci., **B5**, 95, 1967.
30. M. Hirooka, H. Yabuuchi, S. Morita, S. Kawasumi, K. Nakayuchi, J. Polymer Sci., **B5**, 47, 1967.
31. S. Yabumoto, K. Ishii, K. Arita, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 1577, 1969.
32. R. M. Thomas, G. E. Serniuk, Пат. США 3183217, 3278503, 1966.
33. K. Nakaguchi, M. Hirooka, S. Morita, Пат. США 3326870, 1967.
34. K. J. Verjard, Англ. пат. 946052, 1966.
35. Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, В. А. Каагин, Докл. АН СССР, **177**, 112, 1967; Высокомолек. соед., **A10**, 349, 1968.
36. С. К. Плужнов, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, В. А. Каагин, Докл. АН СССР, **185**, 843, 1969.
37. В. С. Пшежецкий, И. Массух, В. А. Кабанов, J. Polymer Sci., **C23**, 309, 1969.

RADICAL COPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS  
IN THE PRESENCE OF COMPLEXING AGENTS

*L. I. Valuev, V. P. Zubov, S. Yu. Fedorova,  
V. A. Kabanov, V. A. Kargin*

S u m m a r y

A study has been made of the effect of complexing agents (CA) zinc chloride, aluminium chloride and bromide, diethylaluminium chloride — on the radical copolymerization of methyl methacrylate (MMA). It has been found that in the copolymerization of MMA with monomers which form with CA complexes of the same type (methyl acrylate and butyl acrylate), the reactivity ratios of monomers tend to 1, irrespective of the CA nature. In the case of MMA copolymerization with comonomers not forming complexes with CA the formation of copolymers enriched in MMA units or a strong tendency towards alternation of units in copolymers is observed depending on the polarizability of the comonomer double bond and the CA nature. Vinylidene chloride, styrene, *p*-chlorostyrene and 2,6-dichlorostyrene have been used as comonomers of this group. A mechanism and kinetic schemes of copolymerization in the presence of CA are suggested. They are based on the influence of CA on the apparent activities of the complexed monomers and radicals.