

ЛИТЕРАТУРА

1. Разумовский Л. П., Родригес Б. Х., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. Б., 1980, т. 22, № 8, с. 587.
2. Markin V. S., Razumovskii L. P., Artsis M. I., Zaikov G. E. Kunststoffe Fortschrittsberichte, 1980, B, 5, № 1, S. 38.
3. Разумовский Л. П., Родригес Б. Х., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1357.
4. Мягков В. А., Пакшвер А. Б. Ж. прикл. химии, 1956, т. 29, № 8, с. 1242.
5. Marshall J. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 6, p. 1583.
6. Iijima T., Ikeda S. Angew. Makromolek. Chemie, 1970, B, 614, № 187, S. 177.
7. Разумовский Л. П., Родригес Б. Х., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1732.
8. Peters L. A. J. Text. Inst., 1960, v. 51, № 12, p. T1290.
9. Lück W. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1968, B, 223, № 2, S. 110.
10. Mathieson A. R., Whewell C. S. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 8, № 8, p. 2029.
11. McGregor R., Harris P. W. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 2, p. 513.
12. Rusznak I., Lepenye G. Kolorizst. Ert., 1967, v. 9, № 9–10, p. 243.
13. Crespo R., Tomas J. Ann. Quim., 1975, v. 71, № 2, p. 238.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7.IV.1982

УДК 541.64:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПИНОВОЙ ЛОВУШКИ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА НА АКТИВНОСТЬ БУТИЛАКРИЛАТА В РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Мун Г. А., Голубев В. Б., Василева В. В.,
Зубов В. П.

Известно, что реакционная способность мономеров в полимеризации может изменяться при введении в систему комплексообразователей типа кислот Льюиса. Так, бутилакрилат, дающий со стиролом сополимер со слабо выраженной тенденцией к чередованию, в присутствии хлористого цинка образует строго чередующийся сополимер [1]. Это можно объяснить тем, что в результате комплексообразования бутилакрилата и его радикала с хлористым цинком энергия сопряжения и акцепторные свойства мономера возрастают и соответственно резко увеличиваются значения констант перекрестного роста цепи.

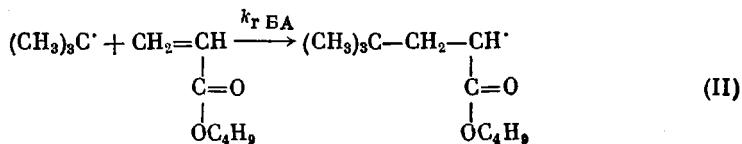
В настоящей работе мы попытались непосредственно обнаружить изменение реакционной способности бутилакрилата (БА) в результате комплексообразования с хлористым цинком, используя в качестве модельной реакции присоединения *трет*-бутильного радикала к БА в присутствии спиновой ловушки [2] — 2-метил-2-нитрозопропана (МНП).

МНП синтезировали по методике работы [3]. БА, стирол и ацетон после обычной очистки выдерживали над гидридом кальция. Хлористый цинк дважды перегоняли под вакуумом. Образцы готовили смешением растворов МНП в БА и хлористого цинка в ацетоне. Все операции проводили в камере, заполненной сухим азотом, при слабом зеленом свете (светофильтр ЗС-2). После приготовления образцы тщательно дегазировали.

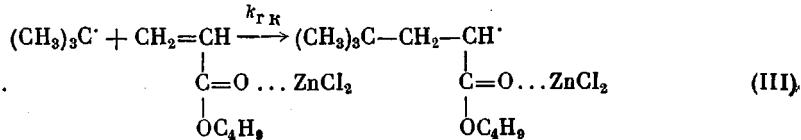
Трет-бутильный радикал g^{\cdot} образовывался при фотолизе растворов МНП видимым светом ($\lambda > 600$ нм), не вызывающим никаких других фотохимических процессов в данной системе.



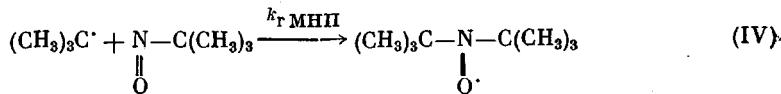
В следующем акте радикал g^{\cdot} может присоединиться к молекуле БА



В присутствии хлористого цинка наряду с присоединением к свободному БА может происходить присоединение радикала r^\cdot к БА, связанному в комплекс



Кроме того, *трет*-бутильный радикал может захватываться спиновой ловушкой (МНП) с образованием аддукта — ди-*трет*-бутилнитроксила a_r^\cdot .



Образующиеся в ходе реакций (II) и (III) радикалы роста БА также захватываются ловушкой с образованием соответствующих спиновых аддуктов a_{BA}^\cdot .

По спектрам ЭПР различий между аддуктами МНП с радикалами роста БА, связанными с хлористым цинком и свободным от него, не наблюдали, поэтому в эксперименте определяли суммарную концентрацию этих аддуктов. Спектр ЭПР исследуемой системы приведен на рис. 1.

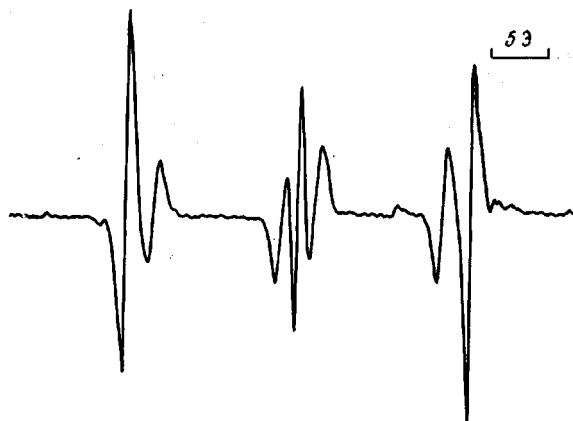


Рис. 1. Спектр ЭПР аддуктов МНП с *трет*-бутильным радикалом a_r^\cdot и радикалом бутилакрилата a_{BA}^\cdot в системе БА — МНП — ZnCl₂ — ацетон (-20°).
 $[BA]=5,90$; $[MNP]=0,36$; $[ZnCl_2]=0,29$ моль/л

Он состоит из триплета дублетов с $a_N=14,5$ Гц и $a_{H^6}=3,1$ Гц, принадлежащего аддуктам МНП с радикалом БА, и триплета с $a_N=15,7$ Гц, принадлежащего аддукту a_r^\cdot .

Если введение хлористого цинка повышает реакционную способность БА в реакции присоединения электронодонорного *трет*-бутильного радикала r^\cdot ($k_{r, K} > k_{r, BA}$), то с ростом концентрации хлористого цинка будет расти доля радикалов r^\cdot вступающих в реакцию (III), а следовательно, должно увеличиваться отношение концентраций аддуктов $[a_{BA}^\cdot]/[a_r^\cdot]$, что и наблюдали на опыте (рис. 2). Кинетический анализ, проведенный в предположении, что константы комплексообразования хлористого цинка с БА и ацетоном (A) одинаковы, позволяет получить уравнение

$$\frac{[a_{BA}^{\cdot}]}{[a_r^{\cdot}]} = \frac{[BA]}{k_r \text{МНП} [MNP]} \left(k_{r, BA} + \frac{k_{r, K}}{[BA] + [A]} [ZnCl_2] \right),$$

которое описывает наблюдаемую линейную зависимость соотношения аддуктов от концентрации хлористого цинка при постоянстве концентраций других компонентов данной системы.

Так как значение константы $k_{r, MNP}$ известно [4] и равно $3,3 \cdot 10^6$ л/моль·с при 26° , то по этому уравнению можно найти $k_{r, BA} = 2,1 \cdot 10^5$ л/моль·с и $k_{r, K} = 8,3 \cdot 10^6$ л/моль·с. Таким образом, по этим данным комплексообразование BA с хлористым цинком действительно повышает реакционную способность мономера в реакции присоединения трет-бутильного радикала в ~ 40 раз.

Приведенное выше численное значение константы $k_{r, K}$ скорости присоединения трет-бутильного радикала к BA, связанному в комплекс с хлористым цинком, является лишь нижней границей этой величины, так как константа комплексообра-

Рис. 2. Зависимость отношения концентраций аддуктов a_{BA}^{\cdot} и a_r^{\cdot} от концентрации $ZnCl_2$ в системе BA – МНП – $ZnCl_2$ – ацетон

зования хлористого цинка с ацетоном, использованным в качестве общего растворителя, должна быть больше, чем с BA. Кроме того, спиновая ловушка МНП также способна связываться с хлористым цинком, что должно привести к изменению скорости спинового захвата. По аналогии с BA можно предположить, что она должна возрасти. Проверка подтверждает такое предположение.

В частности, эксперимент показал, что при концентрации хлористого цинка 0,2 моль/л в стироле скорость спинового захвата трет-бутильного радикала ловушкой МНП возрастает более чем в 3 раза.

На основании полученных данных можно утверждать, что комплексообразование BA с хлористым цинком повышает реакционную способность этого мономера по отношению к трет-бутильному радикалу на ~ 2 порядка.

ЛИТЕРАТУРА

- Семичков Ю. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Горьковский: Горьковск. ун-т, 1974. 148 с.
- Зубарев В. Е., Беляевский В. Н., Бугаенко Л. Т. Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 8, с. 1361.
- Stowell J. C. J. Organ. Chem., 1971, v. 36, № 20, p. 3055.
- Doba T., Ichikawa T., Yoshida H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, № 12, p. 3158.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.IV.1982