

УДК 541.64:542.952

## МЕХАНИЗМ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ (обзор)

© 1994 г. В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 26.07.93 г.

Методом спиновой ловушки показано, что при сополимеризации электронодонорных мономеров различной природы с  $\text{SO}_2$  и малеиновым ангидридом единственным активным центром процесса является радикал электроноакцепторного мономера; сополимеризация протекает по комплексному механизму. Исключение составляют донорные мономеры с активной двойной связью (стирол, N-винилпирролидон); при сополимеризации этих мономеров с  $\text{SO}_2$  и малеиновым ангидридом удается наблюдать реакции перекрестного роста цепи, в которых участвуют радикалы как акцепторного, так и донорного мономеров. С единых позиций разные случаи чередующейся сополимеризации рассмотрены на основе представлений об определяющей роли донорно-акцепторных взаимодействий мономеров с радикалами роста цепи (механизм Праведникова-Хироока). Рассмотрены механизм и кинетика процессов спонтанного инициирования, ингибиции и передачи цепи при чередующейся сополимеризации.

Реакции с участием донорно-акцепторных комплексов занимают особое место в процессах радикальной сополимеризации. Важнейшей особенностью таких процессов является образование сополимеров регулярного строения, состав которых остается постоянным (обычно эквимолярным) при любых составах смеси мономеров, что является аномальным с точки зрения классической теории радикальной полимеризации. С 1935 г., когда Г. Штаудингер впервые описал образование чередующихся полисульфонов [1], найдены сотни мономерных пар, способных к образованию сополимеров с правильным чередованием мономерных звеньев; в некоторых системах эффект чередования возникает только в присутствии специальных добавок (модификаторов) – обычно кислот Льюиса.

В обзорной литературе традиционно принято выделять некоторые общие черты,ственные чередующейся сополимеризации и отличающие ее от обычной радикальной сополимеризации (см., например, работы [2, 3]).

1. Хотя состав сополимера не зависит от состава смеси мономеров, скорость сополимеризации, а часто и ММ, максимальны при определенном (в огромном большинстве случаев – близком к эквимолярному) составе смеси.

2. В чередующуюся сополимеризацию вступают даже такие мономеры, которые практически не способны к гомополимеризации по радикальному механизму ( $\alpha$ -олефины, аллиловые мономеры, сернистый ангидрид и другие мономеры).

3. Для ряда процессов чередующейся сополимеризации характерно спонтанное инициирование, т.е. возможность осуществления процесса без участия специально введенного радикального инициатора.

4. Во многих случаях показано слабое действие на чередующуюся сополимеризацию классических радикальных ингибиторов – хинонов. В отдельных случаях это отмечено и для других радикальных ингибиторов.

5. Для чередующейся сополимеризации нехарактерны реакции передачи цепи.

6. Важной отличительной чертой чередующейся сополимеризации является влияние на этот процесс электронодонорных растворителей; введение таких растворителей, как правило, резко снижает скорость сополимеризации или делает ее невозможной.

Эти особенности, не характерные для радикальных процессов, вызвали к жизни гипотезы, основанные на представлениях о нерадикальном характере активных центров чередующейся сополимеризации [4, 5].

Исследования механизма этого процесса на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ были начаты в конце 60-х г. по инициативе и при непосредственном участии В.А. Каргина и В.А. Кабанова [6 - 8]. В основу этих работ были положены представления о том, что образование сополимера с правильным чередованием мономерных звеньев – цепной радикальный процесс и, следовательно, все его "аномалии" должны иметь естественное объяснение в рамках обычного радикального механизма. Это обстоятельство определило основные средства исследования механизма чередующейся сополимеризации – использование метода ЭПР для прямого анализа природы активных центров в сочетании с детальным изучением кинетики процесса. Анализ результатов этих работ проведен В.А. Кабановым [2, 9 - 14].

В настоящее время для исследования механизма чередующейся сополимеризации с успехом применяется метод спиновой ловушки [15, 16]. Он позволяет не только изучать природу радикалов при полимеризации [17], но получать незаменимую информацию о кинетике элементарных реакций.

В настоящей работе мы попытались по возможности всесторонне рассмотреть механизм элементарных актов чередующейся сополимеризации на основе результатов, полученных на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ за последние годы.

Количество электронодонорных мономеров очень велико. В нашей работе мы использовали соединения разных классов — олефины, циклоолефины, сопряженные и несопряженные диены, простые и сложные виниловые эфиры, аллиловые мономеры, стирол, N-винилпирролидон.

Выбор электроноакцепторных мономеров существенно более ограничен. В настоящей работе использованы  $\text{SO}_2$  и малеиновый ангидрид. В качестве сомономеров, способных к образованию чередующихся сополимеров, они применяются существенно чаще других: на их долю приходится свыше 90% всех публикаций.

### МЕХАНИЗМ СПОНТАННОГО ИНИЦИРОВАНИЯ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Спонтанное инициирование считается одним из характерных свойств чередующейся сополимеризации: полимер может образовываться без специального введения вещественного инициатора или без каких-либо воздействий на систему, способных вызвать образование активных центров [2, 3].

При объяснении этого явления обычно исходят из факта существования комплекса мономеров, который может образовывать первичные активные центры путем перехода в би- или ион-радикальное состояние. Последовательное развитие такого подхода привело некоторых авторов к представлению о нерадикальном или нецепном механизме чередующейся сополимеризации (см. обзоры [2, 3, 9, 10]).

Распространенность этого явления, по-видимому, несколько преувеличена, однако есть большой класс систем, спонтанное инициирование для которых действительно характерно. Это системы, содержащие в качестве электроноакцепторного мономера сернистый ангидрид.

Полисульфоны образуются практически мгновенно при простом смешении мономеров при 180 К. Проведение процесса в присутствии спиновой ловушки 2-метил-2-нитрозопропана (Т) позволяет зафиксировать методом ЭПР актив-

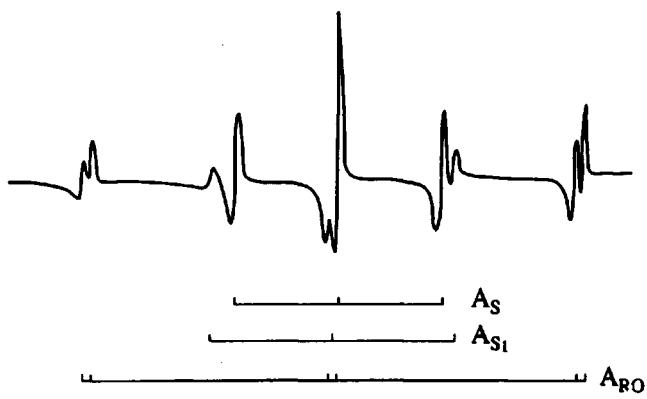
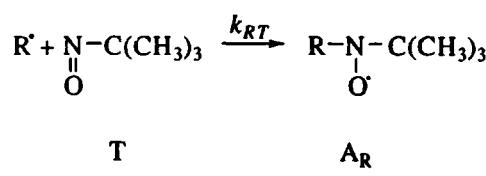


Рис. 1. Спектр ЭПР системы  $\text{SO}_2$  ( $1 \times 10^{-3}$  моль/л) — циклопентен ( $11.4$  моль/л). Аддукты ловушки с радикалами  $\text{SO}_2$  —  $A_N$ ,  $\text{HO}\dot{\text{S}}\text{O}_2$  —  $A_{S_1}$ ,  $\text{RO}^\cdot$  —  $A_{\text{RO}}$ .

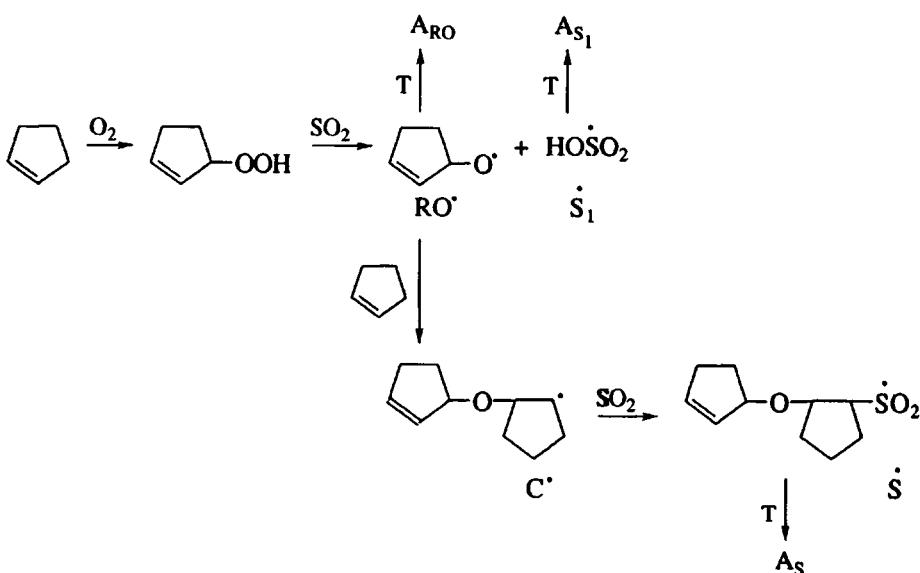
ные радикалы  $R^\cdot$ , возникающие в ходе процесса, в виде относительно стабильных нитроксильных радикалов — спиновых аддуктов  $A_R$ . Они образуются при реакции  $R^\cdot$  с Т:



Механизм образования инициирующих радикалов рассмотрим на примере системы  $\text{SO}_2$ —цикlopентен [18, 19]. При смешении циклопентена с  $\text{SO}_2$  (200 К) в присутствии Т методом ЭПР наблюдается наложение трех сигналов (рис. 1). Триплет дублетов ( $a_N = 29.7$ ,  $a_{H_1} = 0.9$  Гц) однозначно относится к аддукту  $A_{\text{RO}}$  ловушки Т с алcoxильным радикалом  $\text{RO}^\cdot$ , имеющим фрагмент  $\text{HC}-\text{O}^\cdot$  [16]. Триплет ( $a_N = 12.5$  Гц) однозначно относится к аддукту  $A_S$  ловушки Т с сульфонильным радикалом  $S^\cdot$  [20].

Триплет ( $a_N = 14.5$  Гц) мы относим к аддукту  $A_{S_1}$  ловушки с радикалом  $\text{HO}\dot{\text{S}}\text{O}_2$  ( $S_1^\cdot$ ). Все аддукты выше 230 К, в согласии с работой [16], неустойчивы.

Появление в системе алcoxильного радикала в чистом циклопентене (С) невозможно. Наиболее естественным является предположение о присутствии в нем следов гидропероксида. В таком случае образование радикалов происходит по известной [21] окислительно-восстановительной реакции гидропероксида с  $\text{SO}_2$ . Полная схема процесса в присутствии Т может быть представлена следующим образом:



По спектрам ЭПР зафиксировать алкильный радикал  $C^\cdot$  не удается, так как константы скорости реакции алкильных радикалов с  $\text{SO}_2$  очень высоки ( $\approx 10^9 \text{ л}/(\text{моль с})$ ) [22, 23] и эти реакции в условиях опыта много быстрее, чем спиновый захват. В результате образуется сульфонильный радикал  $S^\cdot$ , который по существу является радикалом роста цепи полисульфона [15].

Проверка правильности приведенной интерпретации на модельных реакциях [18, 19] полностью подтвердила вывод о механизме спонтанного инициирования в системе  $\text{SO}_2$ -цикlopентен. Аналогичная картина спонтанного инициирования наблюдалась для гексена-1 и 2-метилпентена-1, аллиловых мономеров (аллилового спирта и аллилбутилового эфира [24, 25]) и 2,3-диметилбутадиена [18].

Общность механизма спонтанного инициирования определяет главные черты процесса спонтанного образования различных полисульфонов.

1. Спонтанное инициирование происходит с очень высокой скоростью (практически со скоростью смешения компонентов) даже при низких температурах (иногда, например, в системе  $\text{SO}_2$ -диметилбутадиен процесс носит взрывной характер). Реакция несколько замедляется лишь при резком уменьшении концентраций компонентов. В таких условиях нам удалось оценить значение константы скорости реакции  $\text{SO}_2$  с гидропероксидом аллилбутилового эфира. Оно оказалось равным  $0.27 \text{ л}/(\text{моль с})$  при  $183 \text{ K}$ .

2. Обычная перегонка не освобождает мономеры от примеси гидропероксида. Очистить их удается нагреванием ( $350 \text{ K}$ ) со стеаратом кобальта в запаянной ампуле в течение 1 ч с последующей перегонкой на вакуумной установке без контакта с воздухом. После такой очистки никаких радикалов в смеси мономеров зафиксировать не удается и спонтанного инициирования в ней не

наблюдается. Если в такую систему ввести гидропероксид кумола, то картина спонтанного инициирования полностью моделируется.

3. При контакте очищенного мономера с воздухом в течение 5 - 30 мин (в зависимости от природы мономера) спонтанное инициирование возобновляется. Количество гидропероксида, определяемое по числу образующихся радикалов, линейно зависит от продолжительности контакта мономера с кислородом [19]. Энергичное перемешивание мономера многократно ускоряет процесс образования гидропероксида.

4. Выход "спонтанного" сополимера, во всяком случае при гетерогенной полимеризации, примерно пропорционален корню квадратному из времени контакта мономера с воздухом, т.е. количеству инициатора – гидропероксида.

5. Спонтанное образование полисульфонов – процесс принципиально нестационарный. В обычных условиях реакция заканчивается за доли секунды, т.е. раньше, чем успевают перемещаться компоненты реакционной системы. За это же время концентрация инициатора изменяется от максимальной до нуля. Естественно, что в данных условиях образуются полисульфоны с очень широким ММР. Гель-хроматограммы таких полисульфонов иногда вообще не имеют ярко выраженного максимума. Формальная обработка гель-хроматограмм приводит к значениям  $M_w/M_n > 10$ .

6. Источником гидропероксидов могут быть растворители, многие из которых (алканы, аралканы, спирты, эфиры и т.д.) способны образовывать гидропероксиды при контакте с воздухом [26]. Поэтому для исключения неконтролируемого процесса появления спонтанного сополимера растворители требуют столь же тщательной очистки, как и мономеры.

Как известно, возникновение гидропероксидов при контакте с воздухом возможно для соединений, содержащих аллильный атом водорода [26]. В соответствии с этим стирол не может образовывать гидропероксиды по обычному механизму. Действительно, ни появления инициирующих радикалов, ни спонтанного инициирования в системе  $\text{SO}_2$ -стирол не наблюдается.

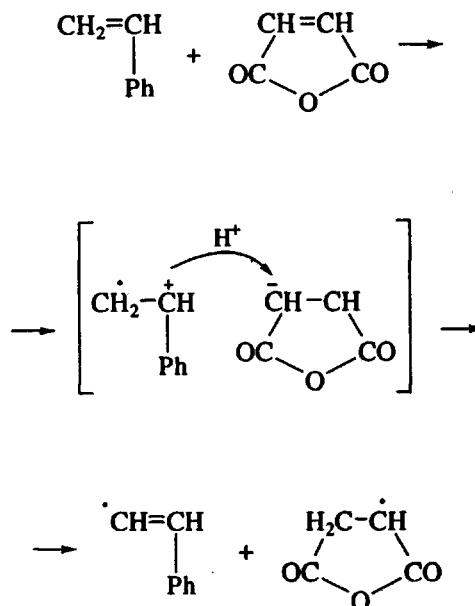
Полученные результаты показывают, что спонтанное инициирование образования полисульфонов во всех изученных системах протекает практически одинаково. Отличия связаны лишь с разницей в скоростях образования гидропероксидов соответствующих мономеров.

Как и в других исследованных нами системах, при смешении тщательно очищенного диметилбутадиена и  $\text{SO}_2$  образования спонтанного сополимера (при комнатной температуре) не наблюдается в течение многих суток, однако в системе появляется мелкокристаллический осадок аддукта Дильса-Альдера, хорошо растворимый в метаноле в отличие от полисульфона. Данный факт свидетельствует о том, что образование полисульфона и аддукта Дильса-Альдера – параллельные процессы, не связанные друг с другом. Это обстоятельство существенно в связи с тем, что в некоторых системах [17] спонтанное инициирование приписывается радикальному распаду аддуктов Дильса-Альдера в присутствии мономера.

Таким образом, спонтанное образование полисульфонов не связано с наличием в системе комплексов мономеров и с процессами образования аддуктов Дильса-Альдера. Единственной причиной спонтанного инициирования является окисительно-восстановительная реакция  $\text{SO}_2$  с примесями гидропероксидов, содержащимися в мономерах.

В системах, где в качестве акцепторного мономера использован малеиновый ангидрид (МА), реакция, аналогичная реакции с  $\text{SO}_2$ , невозможна. В соответствии с этим спонтанное инициирование для таких систем существенно менее характерно. Если оно в некоторых случаях и наблюдалось, то это – медленный процесс, по своему характеру близкий к привычным процессам "спонтанной" полимеризации очищенных мономеров при их хранении. Указанные процессы родният и то обстоятельство, что их механизм остается до конца не доказанным.

Т. Сато и Т. Отсу, исследовавшие спонтанное инициирование методом спиновой ловушки в системах, содержащих МА [17], предлагают в качестве основного пути образования инициирующих радикалов распад комплекса мономеров с переносом протона, например



К сожалению, предложенный механизм нельзя считать надежно установленным. Малая эффективность процессов спонтанного инициирования в таких системах требует для получения наблюдаемого количества спиновых аддуктов либо нагревания образцов, либо их длительной выдержки. В таких условиях резко возрастает вероятность побочных реакций; при этом ловушка может не просто фиксировать реально образующиеся радикалы, но и провоцировать их образование [16]. Остается также весьма сомнительной интерпретация спектров аддуктов образующихся радикалов, в частности винильного.

Прямая связь спонтанного инициирования с наличием комплекса мономеров в системе существует далеко не всегда. Раствор МА в винилфениловом эфире в отсутствие инициаторов устойчив, тогда как в растворе МА в винилбутиловом эфире наблюдается медленное образование чередующегося сополимера, хотя комплексообразование в последнем случае несколько слабее [2, 27].

Таким образом, считать доказанным механизм спонтанного инициирования за счет распада комплекса мономеров, как бы ни была привлекательна универсальность такого объяснения, пока еще явно преждевременно. Вполне возможно, что общего объяснения этого явления не существует, так как в зависимости от природы мономеров к спонтанному инициированию приводят разные процессы, которые объединяются только общим результатом – образованием радикалов, способных начать цепную реакцию роста макромолекул.

В существовании таких "спонтанных" процессов на самом деле нет ничего необычного. Химик всегда считается с возможностью появления примесей в веществе при его даже тщательном, но длительном хранении. Для систем, способных к полимеризации, эти процессы существенно более

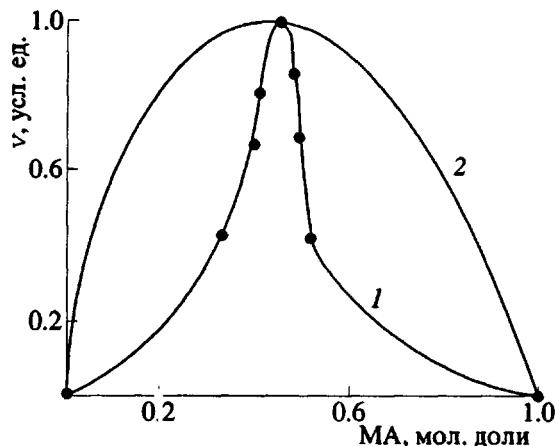


Рис. 2. Пример экспериментальной (1) и расчетной (2) кривых зависимости скорости сополимеризации от состава смеси мономеров. Система винилфениловый эфир–малеиновый ангирид [27].

заметны из-за огромного “коэффициента усиления”, равного длине кинетической цепи, которая в условиях крайне медленного инициирования может быть огромной. Тем более вероятны такие процессы для систем, способных к чередующейся сополимеризации, компоненты которых являются достаточно реакционноспособными веществами.

### ПРОЦЕССЫ РОСТА ЦЕПИ ПРИ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Основной проблемой чередующейся сополимеризации является объяснение самого факта образования сополимера с правильным, практически Сезошибочным чередованием мономерных звеньев. Если оба сомономера не способны к гомополимеризации, то их смесь либо также не полимеризуется, либо в ней может образоваться только строго чередующийся сополимер (например  $\text{SO}_2$ -аллиловый спирт). Но компонентами чередующихся сополимеров являются стирол, N-винилпирролидон, винилацетат, акрилаты и метакрилаты (последние – в присутствии кислот Льюиса) и ряд других мономеров, активных и в гомополимеризации. Хотя этот факт ничего не говорит о самом механизме роста цепи, ясно, что скорость процессов роста, обеспечивающих чередование звеньев, должна быть много выше, чем скорость гомополимеризации.

Основные механизмы, которые могут приводить к образованию чередующихся сополимеров, были подробно рассмотрены в работах В.А. Кабанова и соавторов [2, 9 - 14]. В основе предложенных механизмов лежит главное свойство мономерных пар, образующих чередующиеся сополимеры: один из сомономеров пары является электронодонором, другой – достаточно сильным электроноакцептором. Образующийся между этими мономерами донорно-акцепторный ком-

плекс может играть роль нового мономера; в данном случае согомополимеризация по существу является гомополимеризацией комплекса мономеров (“комплексный механизм”). Поскольку значения констант комплексообразования в таких системах как правило невелики ( $1 - 0.01 \text{ л/моль}$ ), концентрация комплекса мономеров тоже невелика, следовательно, реакционная способность по крайней мере одного из мономеров при входении его в комплекс должна резко увеличиваться. В неявном виде возможность комплексного механизма предполагалась еще Штаудингером в 1935 г. [1].

Второй – альтернативный – механизм, был предложен Уоллингом и Майо в 1948 г. [28]. Предполагалось, что донорно-акцепторные взаимодействия между радикалом и мономером противоположной природы приводят к резкому увеличению констант перекрестного роста цепи по сравнению с константами гомополимеризации. Действительно, полярный эффект в таких реакциях может быть очень велик. Например, разница в значениях констант присоединения электронодонорного *трет*-бутильного радикала к мономерам-акцепторам ( $\text{SO}_2$ , малеиновый ангидрид, акрилонитрил) и мономерам-донорам (олефины, простые виниловые эфиры и т.п.) может составлять более 8 порядков [22]. Такой механизм обычно называют механизмом последовательного присоединения мономеров или последовательным механизмом.

Была рассмотрена также возможность сочетания этих механизмов (“смешанный механизм”) [29, 30].

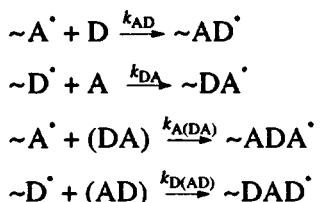
### Кинетические методы анализа механизма чередующейся сополимеризации

Выбор того или иного подхода для описания процессов в конкретных системах осуществляется на основании экспериментальных данных, полученных различными методами [2]. Считается, что наиболее полную информацию о механизме процесса дают результаты кинетических исследований [29, 30, 36]. Действительно, в результате анализа кинетики сополимеризации для смеси мономеров различного состава можно получить полный набор элементарных констант не только для случаев простейшей бинарной сополимеризации, но и для более сложных случаев – сополимеризации в присутствии комплексообразователей [31], тройной сополимеризации [32], сополимеризации бифункциональных мономеров [33, 34] и т.п. Основная часть количественной информации на уровне констант скорости элементарных реакций получена именно кинетическим методом.

Из оригинальных статей может создаться впечатление, что кинетический подход полностью исчерпал проблему механизма роста цепи и дальнейшие поиски в этом направлении излишни.

Мы провели критический анализ литературных данных, полученных кинетическим методом, и картина оказалась далеко не утешительной [24, 35].

Кинетические методы анализа механизма, предложенные в работах Широта [29], а также в наших ранних работах [2, 30, 36], основаны на наиболее общем – смешанном механизме. Предполагается, что рост цепи бинарного чередующегося сополимера можно описать, опираясь на 4 элементарные реакции:



(здесь  $(DA) = (AD)$  – комплекс мономеров).

Кинетический анализ позволил получить общее уравнение для зависимости скорости сополимеризации от состава смеси мономеров, решение которого тем или иным методом после подстановки конкретных кинетических данных позволяет получить значения (точнее – отношения значений) всех элементарных констант, т.е. полностью описать процесс (предполагается, что константа комплексообразования мономеров известна заранее). Используя значения параметров (т.е. отношений кинетических констант элементарных реакций), найденные авторами оригинальных работ, мы с помощью ЭВМ проанализировали все известные нам из литературы зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси. Оказалось, что ни в одном случае реальные кривые не описываются предложенными уравнениями. В большинстве случаев экспериментальные кривые оказываются кривыми существенно более высокого порядка, чем расчетные (рис. 2). В таком случае анализ экспериментальных результатов разработанными методами позволяет формально получить значения параметров, но физический смысл отношения констант элементарных реакций они полностью утрачивают. В этом легко убедиться, если проанализировать экспериментальные результаты разными (но на самом деле – математически эквивалентными) методами или сделать это в нескольких точках экспериментальных кривых.

Алгоритм обработки кинетической информации разработанными методами [29, 30, 36] таков, что в проверке совпадения экспериментальных и расчетных кривых нет внутренней необходимости. Как показал анализ, расхождение между этими кривыми на 5 - 10%, т.е. существенно меньшее, чем на рис. 1<sup>1</sup>, уже может привести к ошибочным выводам о механизме роста цепи. Практически во

всех случаях авторы приходят к выводу о реализации смешанного механизма, что вполне закономерно. Для чисто комплексного механизма, например, кривая должна быть точной параболой. Малейшее отклонение экспериментальной кривой от параболы (например, смещение максимума с 0.5 на 0.45) окажется автоматически подкорректированным введением нового параметра. Его появление будет неизбежно интерпретировано, как наличие вклада последовательного механизма. Малое значение этого корректирующего параметра означает не малый вклад соответствующего нового механизма, а малое значение отношения констант скорости элементарных реакций; в результате такого исследования будет сделан вывод о реакционной способности мономеров и радикалов в рассматриваемом процессе, не имеющий реальной основы. В определенных условиях (естественно чисто расчетным путем) несуществующий процесс может стать полностью доминирующим.

Можно назвать ряд причин, по которым экспериментальные кривые могут отличаться от теоретических [35]. Не останавливаясь на этом подробно, отметим здесь одну.

Проведение кинетического исследования механизма чередующейся сополимеризации предполагает изменение концентрации каждого из мономеров от 0 до 100%; кроме того, необходимо провести серию измерений с различной суммарной концентрацией мономеров, т.е. в присутствии растворителя. Таким образом, процесс проводится в трехкомпонентной системе (не считая инициатора и сополимера) с широким изменением концентрации всех компонентов системы. Изменение реакционной среды может решающим образом влиять на состояние макромолекулярного клубка, и, следовательно, на величину константы обрыва. Возможно и специфическое влияние растворителя на скорость роста цепей как за счет изменения условий комплексообразования в системе, так и вследствие избирательной сольватации радикала роста цепи; приведенные факторы должны влиять на величину константы роста цепи. Наконец, состав растворителя, как известно, может оказываться и на скорости инициирования. Все эти обстоятельства вместе с целым рядом других, не учтенных при выводе кинетических уравнений, вызывают отклонение экспериментальных кривых от расчетных и искажают (иногда полностью) реальную картину процесса при кинетическом анализе.

В качестве примера рассмотрим результаты выполненной недавно обстоятельной работы по исследованию сополимеризации аллилакрилата с малеиновым ангидридом [33, 34].

В согласии с тем, что можно было априори ожидать от этой системы, было показано, что процесс чередующейся сополимеризации происходит за счет взаимодействия малеинового ангидрида

<sup>1</sup> Необходимо отметить, что "совпадение" кривых в максимуме является чисто расчетным, так как параметры уравнения вычислялись по этой точке. "Совпадение" в крайних точках заложено при выводе кинетических уравнений.

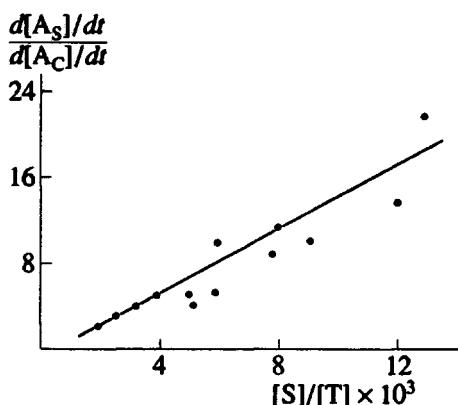


Рис. 3. Зависимость отношения скоростей наращивания аддуктов ловушки с сульфонильным ( $A_S$ ) и циклопентильным ( $A_C$ ) радикалами от отношения концентраций  $SO_2$  [ $S$ ] и ловушки [ $T$ ] при радиолизе хлорцикlopентана (облучение и запись спектра ЭПР при 210 К).

рида с аллильным фрагментом донорного мономера. Максимум скорости соответствует эквимолярному составу смеси и не смещается при разбавлении. В этом случае экспериментальная зависимость должна быть параболой. Реальная кривая – существенно более острая<sup>2</sup>. Поправку можно сделать только за счет введения подгоночных параметров и, следовательно, неизбежного появления смешанного механизма. В результате оказывается, что наряду с присоединением комплекса мономеров в системе происходят и акты последовательного присоединения, причем отношение констант перекрестного роста  $k_{12}/k_{21} = 1.395$ . Если отбросить невероятную точность приводимого значения, то константы перекрестного роста оказываются величинами одного порядка. Реальные значения констант скорости присоединения алкильных и замещенных алкильных радикалов, какими и являются радикалы роста цепи аллиловых мономеров, к малеиновому ангидриду очень высоки ( $k \approx 10^7 - 10^8$  л/(моль с), см. ниже). Наоборот, радикал малеинового ангидрида крайне малоактивен, значение константы скорости его присоединения к аллильной двойной связи  $k \ll 10^2$  л/(моль с). Таким образом, можно утверждать, что константы перекрестного роста не только не близки, но отличались бы в  $10^5 - 10^6$  раз, если бы механизм последовательного присоединения имел место [37].

Проведенный нами [35] анализ литературных данных о механизме чередующейся сополимери-

зации, полученных кинетическими методами, показал, что такой подход не обеспечивает получения надежной информации. Чаще всего таким путем выявляется смешанный механизм процесса, что является следствием плохого согласия эксперимента и его теоретического описания.

Сказанное не означает, что кинетический подход к анализу механизма чередующейся сополимеризации неприменим. Наоборот, кинетические исследования для этого совершенно необходимы, но они должны дополняться данными других методов, в частности данными о природе активных центров. Без такого дополнения второстепенные факторы могут полностью деформировать картину процесса.

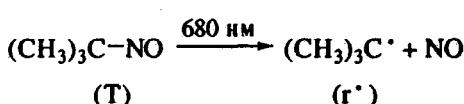
#### Механизм чередующейся сополимеризации: исследование методом спиновой ловушки

Наиболее доступным способом получения информации о природе радикалов роста цепи и кинетике их элементарных реакций является метод спиновой ловушки. Хотя точность оценок кинетических констант этим методом невелика (в лучшем случае речь может идти о порядке их величины), это искупается непосредственным характером информации. Обычно удается построить эксперимент так, что необходимая кинетическая константа может быть получена путем прямого сравнения с другой – известной, обычно константой скорости спинового захвата радикала, т.е. его реакции с ловушкой, приводящей к образованию спинового аддукта.

В этом случае груз неизбежных, особенно связанных с применением метода ЭПР больших экспериментальных ошибок, отягощенный как правило низкой (или неизвестной) точностью эталонных констант, ложится только на значение определяемой константы, но не порождает фиктивных значений, как это происходит при кинетическом анализе механизма чередующейся сополимеризации.

Общий подход к анализу механизма и кинетики чередующейся сополимеризации этим методом рассмотрим на примере синтеза полисульфона циклопентена [15, 18].

При исследовании механизма роста цепи методом спиновой ловушки в качестве инициирующего удобно использовать *трет*-бутильный радикал  $r$ ; образующийся при фотолизе спиновой ловушки – 2-метил-2-нитрозопропана ( $T$ ) красным светом:



В этих экспериментах 2-метил-2-нитрозопропан выполняет одновременно две независимые функции – фотоинициатора и спиновой ловушки.

<sup>2</sup> Из работы неясно, пытались ли авторы описать экспериментальные кривые по рассчитанным ими параметрам. Использование бифункционального мономера определяет необходимость учета существенно большего числа кинетических констант, т.е. параметров кинетического уравнения, а это значительно облегчает возможности формальной подгонки.

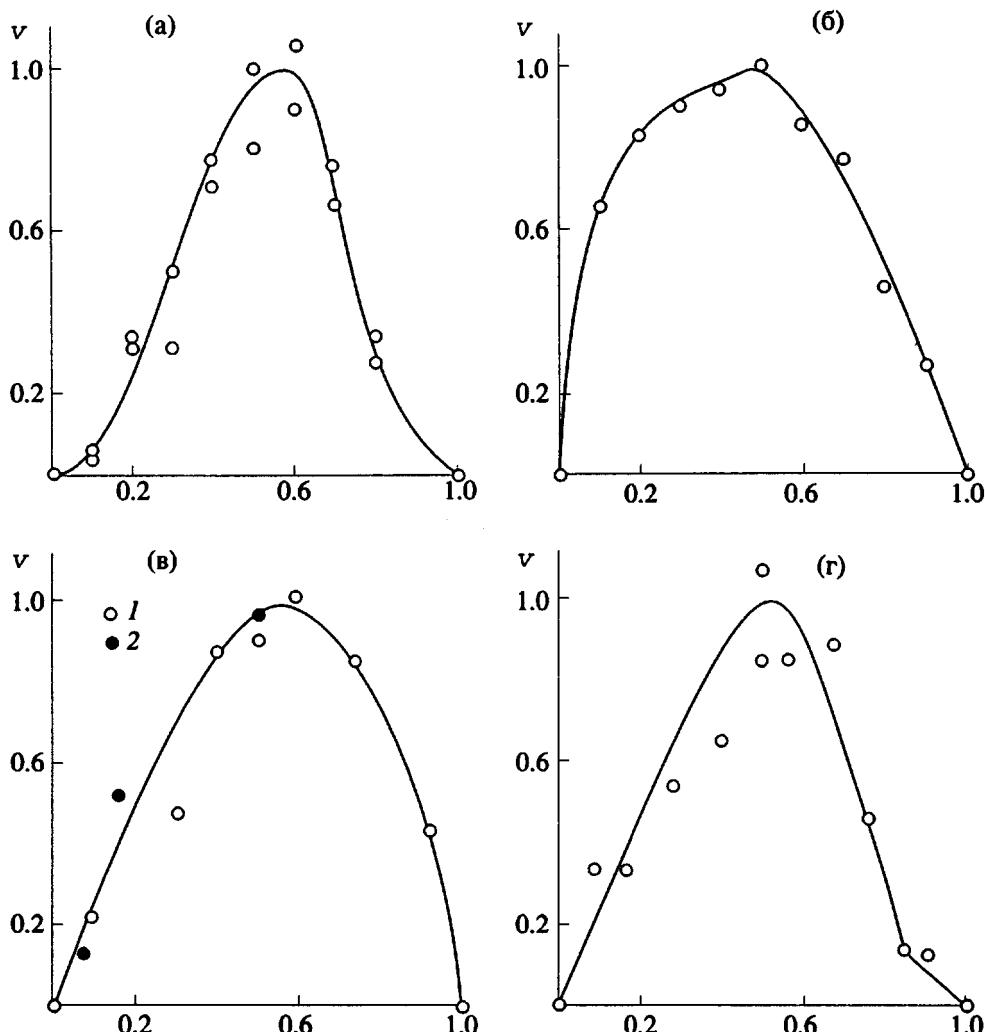


Рис. 4. Зависимость начальной скорости  $v$  сополимеризации  $SO_2$  в условных единицах с электронодонорными мономерами от состава смеси ( $[SO_2]$ , мол. доли). а – цис-бутен-2 в массе (ди-*трет*-бутилпероксилат  $10^{-2}$  моль/л, 298 К). б – циклопентен в хлороформе ( $[SO_2] = 0 - 2$  моль/л, [ДАК] =  $10^{-2}$  моль/л, 313 К). в – аллиловый спирт: 1 – в массе, ([ДАК] =  $10^{-2}$  моль/л, 333 К), 2 – в гексане ( $[SO_2] = 0 - 0.5$  моль/л, фотоиницирование, 233 К); г – аллилбутиловый эфир в хлороформе ( $[SO_2] = 0 - 3$  моль/л, [ДАК] =  $10^{-2}$  моль/л, 318 К).

Основной результат, полученный при изучении данной системы, состоит в том, что при любых концентрациях мономеров в спектрах ЭПР наблюдается только триплет с  $a_N = 12.5$  Э, который однозначно относится к аддукту  $A_S$  ловушки Т с сульфонильным радикалом роста цепи  $-\dot{S}O_2$ . При  $[\dot{S}O_2] < 10^{-4}$  моль/л наблюдается также спектр аддукта Т с инициирующим *трет*-бутильным радикалом  $r^{\cdot}$ . Аддукт  $A_C$  ловушки с радикалом  $C^{\cdot}$  циклопентена ни в каких условиях обнаружить не удается.

Этот результат подтверждается и прямым исследованием сополимера методом ЭПР. При эквимолярном составе смеси мономеров или избытке циклопентена сополимеризация протекает гетерогенно, сополимер выпадает в осадок; часть

радикалов роста при этом сохраняется. Спектр радикалов роста представляет собой характерный анизотропный синглет [38] и принадлежит сульфонильным радикалам роста.

Скорость присоединения электронодонорного радикала  $r^{\cdot}$  к мономерам характеризуется очень сильным полярным эффектом. Значение константы  $k_{rS}$  скорости присоединения  $r^{\cdot}$  к электроноакцепторной молекуле  $SO_2$   $k_{rS} = 1.3 \times 10^9$  л/(моль с); константы скорости присоединения к электронодонорным мономерам на 5 - 9 порядков ниже [22]. Поэтому первичной реакцией инициирующего радикала, приводящей к появлению в системе сульфонильного радикала  $S^{\cdot}$ , является реакция  $r^{\cdot}$  с  $SO_2(S)$

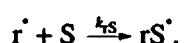
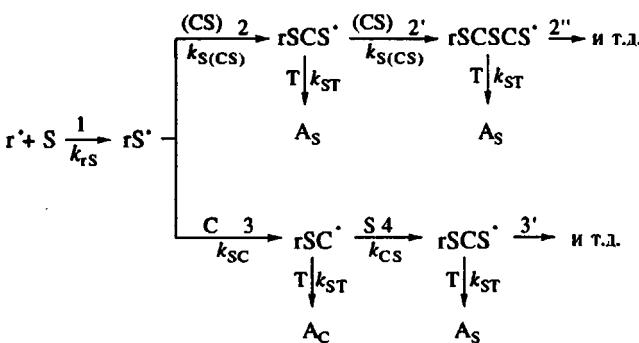


Таблица 1. Значения констант скорости присоединения радикалов к  $\text{SO}_2$  и малеиновому ангидриду (26 - 40°C)

Радикал	$k_{DS}$ , л/(моль с)	$k_{DM}$ , л/(моль с)
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\cdot$	$1.3 \times 10^9$ [22]	$1.5 \times 10^8$ [22]
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$	$1.0^* \times 10^9$ [40]	-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-	$\gg 6 \times 10^5$ [37]
$\text{C}_5\text{H}_9^\cdot$	$8 \times 10^9$ [18]	-
$\text{R}\dot{\text{C}}\text{HOH}$ (R = H, $\text{CH}_3$ , $\text{HC}_3\text{H}_7$ )	-	$> 3 \times 10^8$ [42]
$\text{CH}_3-\dot{\text{C}}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_5$	-	$> 3 \times 10^8$ [42]
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOOC}_2\text{H}_5$	-	$> 3 \times 10^8$ [42]
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOOC}_6\text{H}_5$	-	$> 3 \times 10^8$ [42]
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOOCOC}_2\text{H}_5$	-	$> 3 \times 10^8$ [42]
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CN}$	-	$1 \times 10^2$ [43]

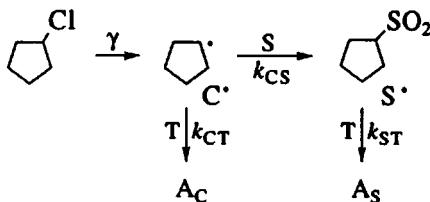
\* В работе [2] ошибочно приведено значение  $10^5$  л/(моль с).

Если в соответствии с традиционными представлениями рассматривать два возможных механизма роста цепи – последовательный и комплексный, то последующие реакции можно изобразить схемой



Обнаружение по спектрам ЭПР только сульфонильного радикала роста может означать: 1) процесс происходит путем присоединения комплекса (CS) мономеров к радикалу  $\text{S}^\cdot$  (реакции (2), (2') и т.д.); 2) процесс происходит путем последовательного присоединения мономеров, но  $k_{CS} \gg k_{SC}$ , поэтому  $[\text{C}^\cdot] \ll [\text{S}^\cdot]$  и соответственно  $[\text{A}_C] \ll [\text{A}_S]$ .

Значение  $k_{CS}$  мы оценили [18] на модельной реакции цикlopентильного радикала, полученного радиолизом хлорцикlopентана, с  $\text{SO}_2$  в присутствии T:



Кинетический анализ этой схемы приводит к простому уравнению для линейных начальных участков кривых накопления аддуктов  $\text{A}_C$  и  $\text{A}_S$ :

$$\frac{d[\text{A}_S]/dt}{d[\text{A}_C]/dt} = \frac{k_{CS} [\text{S}]}{k_{CT} [\text{T}]},$$

где  $[\text{S}]$  – концентрация  $\text{SO}_2$ . В соответствии с этим уравнением в эксперименте наблюдается линейная зависимость между соотношением скоростей накопления аддуктов  $\text{A}_S$  и  $\text{A}_C$  и отношением концентраций  $\text{SO}_2$  ( $[\text{S}]$ ) и ловушки  $[\text{T}]$  (рис. 3). Для константы  $k_{CT}$  принято известное [16] значение константы захвата вторичных алкильных радикалов  $k_{CT} = 6.1 \times 10^6$  л/(моль с). По результатам этого эксперимента <sup>3</sup>  $k_{CS} = 8 \times 10^9$  л/(моль с).

Оценку значения верхней границы второй константы  $k_{SC}$  перекрестного роста можно провести, опираясь на тот факт, что в спектре ЭПР системы цикlopентен– $\text{SO}_2$  аддукт с радикалом  $\text{C}^\cdot$  цикlopентена наблюдать не удается

$$\frac{d[\text{A}_C]/dt}{d[\text{A}_S]/dt} = \frac{k_{SC} [\text{C}]}{k_{ST} [\text{T}]} < 20.$$

Для  $[\text{C}] = 12$  моль/л,  $[\text{T}] = 10^{-4}$  моль/л,  $k_{ST} = 6 \times 10^5$  л/(моль с) [39] получим  $k_{SC} < 10^2$  л/(моль с). Реальное значение константы, по-видимому, много меньше этой граничной величины.

Таким образом, полученные результаты оставляют альтернативу: либо процесс идет по комплексному механизму (пути 2, 2' и т.д.), либо по последовательному (пути 3, 4), но  $k_{CS} \gg k_{SC}$ .

Выбор между этими возможностями проще всего сделать на основании исследования кинетики сополимеризации. Если реализуется комплексный механизм, то скорость сополимеризации должна быть максимальной при максимальной концентрации комплекса (CS), т.е. при эквимолярном составе смеси. При реализации последовательного механизма скорость будет определяться наиболее медленной стадией, т.е. реакцией  $\sim\text{S}^\cdot + \text{C} \xrightarrow{k_{SC}} \sim\text{SC}^\cdot$ , максимальная скорость должна наблюдаться при избытке цикlopентена  $([\text{C}]/[\text{S}])_{\max} = (k_{CS}/k_{SC})^{1/2}$  [30]. Эксперимент показал, что скорость полимеризации максимальна при эквимолярном составе смеси (рис. 4б). Следовательно, если оставаться в рамках представлений о двух основных возможных путях роста цепи при чер-

<sup>3</sup> Численные значения констант относительно слабо зависят от температуры, так как энергия активации этих реакций не превышает нескольких ккал/моль. Значения констант, как правило, приведены к комнатной температуре.

дующейся сополимеризации, то необходимо принять, что процесс идет по комплексному механизму. Определение числа звеньев олигомера, образующегося в присутствии Т, по данным калориметрии [18] или прямого анализа выделенного олигомера [40] позволяет, зная значение константы комплексообразования для этой системы  $K = 0.038$  [41], оценить константу  $k_{S(CS)}$  скорости присоединения комплекса мономеров (CS) к сульфонильному радикалу  $S^{\cdot}$ , т.е. константу комплексного роста цепи  $k_{S(CS)} \approx 3 \times 10^2$  л/(моль с) ( $26^{\circ}\text{C}$ ).

Результаты, полностью аналогичные полученным для системы  $\text{SO}_2$ -цикlopентен, были получены нами для процессов сополимеризации  $\text{SO}_2$  с *цис*-бутеном-2 [40], аллиловым спиртом и простыми аллиловыми эфирами (метиловым, бутиловым, циклогексиловым), малеинового ангидрида с аллиловым спиртом (рис. 5) и аллиловыми эфирами [37, 42]. Во всех этих случаях максимум скорости сополимеризации близок к эквимолярному составу смеси мономеров (рис. 4); определенные на модельных реакциях значения констант скорости перекрестного роста цепи, если бы эти процессы имели место при сополимеризации в указанных системах, составляют для *цис*-2-бутена с  $\text{SO}_2$   $k_{DA} = 1 \times 10^9$  л/(моль с),  $k_{AD} \ll \ll 10^4$  л/(моль с), для аллиловых мономеров с  $\text{SO}_2$   $k_{DA} \gg 4 \times 10^6$  л/(моль с),  $k_{AD} < 60$  л/(моль с), аллиловых мономеров с МА —  $k_{DA} > 10^6$  л/(моль с),  $k_{AD} < 80$  л/(моль с)<sup>4</sup>.

Во всех этих системах единственным активным центром роста цепи являются радикалы акцепторных мономеров ( $\text{SO}_2$  или МА, рис. 5а, 5в), реакционная способность которых по отношению к свободным мономерам весьма низка. Наоборот, реакционная способность радикалов донорных мономеров по отношению к акцепторным мономерам очень велика, но эти реакции перекрестного роста в системе не реализуются, а рост цепи происходит по комплексному механизму.

Количество электронодонорных мономеров, образующих с  $\text{SO}_2$  и МА чередующиеся сополимеры, очень велико. По-видимому, нет никакой необходимости расширять круг исследованных систем, чтобы сделать вывод о том, что в подавляющем большинстве случаев (за редкими, но логичными исключениями, см. ниже) сополимеризация может идти только по комплексному механизму.

Радикалами роста большинства донорных мономеров являются алкильные или замещенные алкильные радикалы. Значения констант скоро-

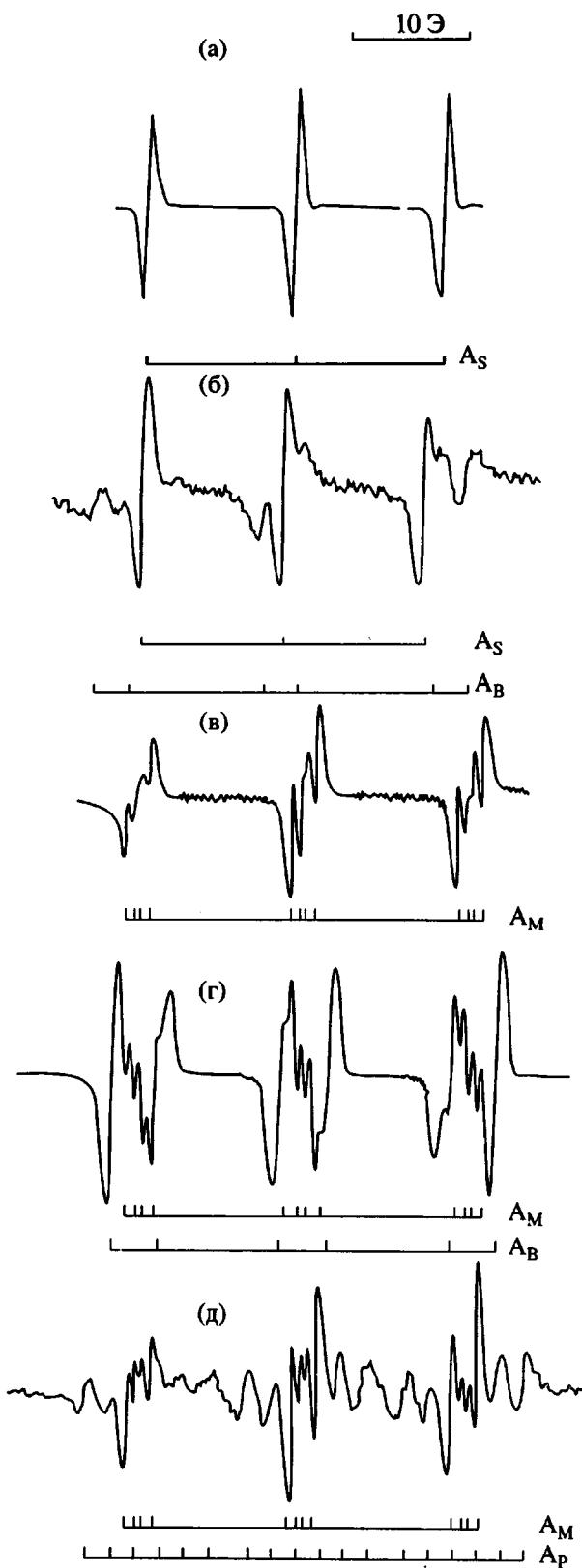


Рис. 5. Спектры ЭПР фотолизированных  $\lambda=680$  нм систем: а —  $\text{SO}_2$ -аллиловый спирт; б —  $\text{SO}_2$ -стирол; в — МА-аллиловый спирт; г — МА-стирол; д — МА-*N*-винилпирролидон. Аддукты ловушки с радикалами  $\text{SO}_2-\text{A}_S$ , МА- $\text{A}_M$ , стирола- $\text{A}_B$ , *N*-винилпирролидона- $\text{A}_P$ .

<sup>4</sup> В работе были получены лишь нижние граничные значения констант  $k_{DA}$ ; этого вполне достаточно для суждения о механизме процесса, но экспериментально это существенно менее трудоемко, чем получение истинных значений. Значения констант  $k_{AD}$  очень малы и лежат за пределами возможностей метода спиновой ловушки; этим методом могут быть определены только верхние границы этих значений.

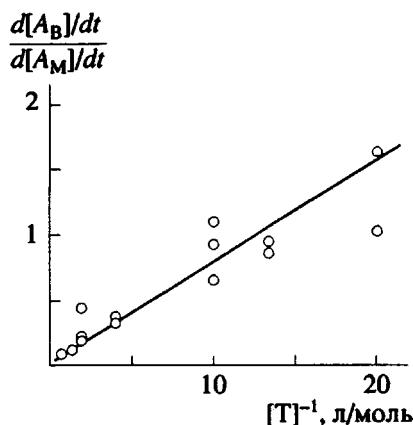


Рис. 6. Зависимость отношения скорости накопления аддуктов ловушки с радикалами стирола ( $A_B$ ) и радикалами МА ( $A_M$ ) от обратной концентрации ловушки.  $[MA] = 0.37$  моль/л в стироле.

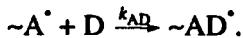
сти присоединения таких радикалов к  $\text{SO}_2$  и МА приведены в табл. 1.

Несмотря на неполноту этой таблицы, очевидно, что различные по природе алкильные и замещенные алкильные радикалы присоединяются к акцепторным мономерам с очень высокими скоростями ( $k_{DA} = 10^6 - 10^9$  л/(моль с)). При этом безразлично число заместителей (вторичные и третичные углеводородные радикалы), их длина (вторичные бутильные, гексильные и децильные радикалы) и даже появление в заместителе кислородного атома ( $\alpha$ -радикалы спиртов, простых и сложных эфиров). Эти радикалы моделируют радикалы роста большинства электронодонорных мономеров. Появление акцепторного заместителя CN, как и следовало ожидать, сразу резко меняет картину: из-за уменьшения полярного эффекта значение константы  $k_{DA}$  падает на несколько порядков.

Вместе с тем активность радикалов акцепторных мономеров по отношению к двойной связи большинства донорных мономеров оказывается крайне низкой. Методом спиновой ловушки не удалось обнаружить заметного присоединения сульфонильного радикала к олефинам и циклоолефинам, винилацетату, аллиловым мономерам; радикала малеинового ангидрида к олефинам, циклоолефинам, винилацетату, аллиловому спирту и простым аллиловым эфирам, простым виниловым эфирам, несопряженным диенам. Таким образом, константы скорости гипотетических реакций перекрестного роста цепи в таких системах различались бы в  $10^5 - 10^8$  раз.

Очевидно, что эта картина является общей. Столь же общей является и другая сторона сополимеризации в рассмотренных системах. Десятки работ по кинетическому анализу механизма чередующейся сополимеризации независимо от конкретных выводов, к которым пришли их авторы,

объективно показали, что максимум скорости сополимеризации практически всегда недалек от эквимолярного соотношения мономеров. Это может означать, что либо процесс идет по механизму последовательного присоединения, но константы перекрестного роста близки, либо процесс идет по комплексному механизму. Очевидно, что близкими константы абсолютно разных реакций могут быть лишь случайно, а не как правило. Реально они, как показано выше, действительно существенно различаются. Остается принять, как единственно возможный, вывод о протекании сополимеризации по комплексному механизму; активным центром процесса при этом является радикал акцепторного мономера. Если вследствие кинетической "ошибки" в системе образуется радикал донорного мономера, то к нему сразу присоединяется молекула мономера-акцептора и система возвращается на законный путь. Кинетическая причина, по которой система выбирает путь комплексного механизма роста, состоит в том, что низкая реакционная способность радикалов электроноакцепторных мономеров в сочетании с невысокой реакционной способностью двойной связи большинства донорных мономеров приводит к крайне низкой скорости одной из двух реакций перекрестного роста цепи

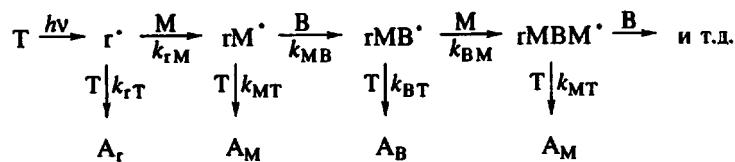


Напомним, что значения констант  $k_{AD}$ , приведенные выше, это только оценки верхней границы ( $k_{AD} < 10^2$  л/(моль с)), поскольку наблюдать эти реакции методом спиновой ловушки вообще не удается. Путь комплексного роста цепи оказывается кинетически более выгодным.

Чтобы реакция перекрестного роста цепи (присоединение свободного донорного мономера к радикалу акцепторного мономера) стала возможной, донорный мономер должен иметь существенно более активную двойную связь. Действительно, появление актов последовательного присоединения удалось наблюдать при использовании в качестве электронодонорных мономеров стирол и N-винилпирролидона, у которых активность двойной связи повышена за счет сопряжения с заместителем.

При фотолизе красным светом ( $\lambda = 680$  нм) растворов МА и 2-метил-2-нитрозопропана (Т) в стироле по спектрам ЭПР наблюдаются аддукты Т как с радикалами МА, так и с радикалами стирола (триплет дублетов  $a_N = 14.5$  Э,  $a_{H_3} = 3.3$  Э, рис. 5г). Это принципиально отличает систему стирол-МА от рассмотренных выше, где аддукт Т с радикалами донорного мономера при фотолизе не наблюдается ни при каких условиях.

Появление радикала стирола свидетельствует о возможности в этом случае реакции радикала МА со стиролом (В), т.е. об эффективности реакции перекрестного роста цепи  $\sim M^\cdot + V \xrightarrow{k_{MB}} \sim MB^\cdot$ .



Полную схему реакций в этом случае можно записать следующим образом:

Здесь  $M$  и  $M'$  – малеиновый ангидрид и его радикал соответственно.

В спектрах ЭПР могут появиться компоненты триплета ( $a_N = 15.7$  Э) аддукта  $A_r$ , однако можно подобрать условия, когда его вклад невелик и он не мешает раздельному определению концентрации  $A_M$  и  $A_B$ .

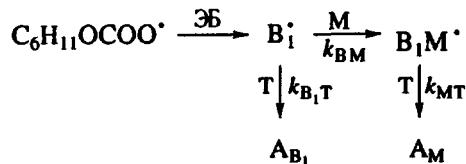
При достаточно высоких концентрациях ловушки Т можно ограничиться рассмотрением первых актов, в результате которых образуются первые радикалы М и В. Для этого случая на начальных линейных участках кривых накопления аддуктов  $A_B$  и  $A_M$  при фотолизе получим

$$\frac{d[A_B]/dt}{d[A_M]/dt} = \frac{k_{MB}[B]}{k_{MT}[T]}.$$

Таким образом, если реакции перекрестного роста реально происходят (т.е. рост цепи идет по механизму последовательного присоединения мономеров), то при больших  $[T]$  должна наблюдаться линейная зависимость отношения скоростей накопления аддуктов  $A_B$  и  $A_M$  от  $1/[T]$ . Это и наблюдается на опыте (рис. 6). По углу наклона начального участка кривой можно найти величину отношения константы  $k_{MB}$  перекрестного роста к константе захвата  $k_{MT}$  радикала MA,  $k_{MB}/k_{MT} = 8.6 \times 10^{-3}$ . Если для константы  $k_{MT}$  захвата принять значение для вторичных алкильных радикалов ( $k_{MT} = 6 \times 10^6$  л/(моль с) [16]), то  $k_{MB} = 5.2 \times 10^4$  л/(моль с). Другая оценка константы захвата [24] приводит к несколько меньшему значению  $k_{MT} = 7 \times 10^5$  л/(моль с); тогда  $k_{MB} = 6.0 \times 10^3$  л/(моль с). Несмотря на некоторую неопределенность полученного значения, ясно, что константа  $k_{MB}$  скорости присоединения радикала MA к стиролу – вполне измеримая величина порядка  $10^3 - 10^4$  л/(моль с), характеризующая реально протекающую в этой системе реакцию перекрестного роста цепи.

Значение второй константы  $k_{\text{ВМ}}$  перекрестного роста можно оценить (правда, достаточно грубо) из предельного значения отношения  $(d[A_B]/dt)/(d[A_M]/dt)$  при низких ( $\approx 10^{-3} - 10^{-4}$  моль/л) концентрациях ловушки. Такой расчет дает для этой константы значение  $k_{\text{ВМ}} = 2.6 \times 10^3$  л/(моль с). Полученное значение мы независимо проверили на модельной реакции присоединения к МА  $\alpha$ -радикала этилбензола  $B^\cdot$ , близкого к радикалу

роста стирола. Радикал  $\text{B}'_1$  легко получить реакцией отрыва  $\alpha$ -водородного атома от этилбензола (ЭБ) циклогексилоксикарбоксильным радикалом  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCOO}'$  (I), который образуется при термопаде дициклогексилпероксидикарбоната



Кинетический анализ этой схемы приводит к уравнению

$$\frac{d[A_M]/dt}{d[A_{B_1}]/dt} = \frac{k_{B_1 M} [M]}{k_{B_1 T} [T]}$$

В предположении  $k_{B_1T} = k_{BT} = 4.6 \times 10^4$  л/(моль с) [44] для константы перекрестного роста  $k_{BM} \approx k_{B_1M}$  получено значение  $k_{BM} = 2.3 \times 10^3$  л/(моль с) [42].

Необходимо отметить, что найденные нами методом спиновой ловушки значения констант перекрестного роста цепи по порядку величина согласуются со значениями, цитируемыми в работе [2] и полученными ранее Б. Сандером из чисто кинетических данных:  $k_{\text{ВМ}} = 5.08 \times 10^3 \text{ л}/(\text{моль с})$ ,  $k_{\text{МВ}} = 1.09 \times 10^4 \text{ л}/(\text{моль с})$ .

Для системы N-винилпирролидон–МА результаты оказываются не только качественно, но даже количественно аналогичными. В спектре ЭПР облученного красным светом раствора ловушки и МА в винилпирролидоне наряду с аддуктом Т с радикалом МА наблюдается аддукт с радикалом винилпирролидона ( $3 \times 3 \times 2 = 18$  линий,  $a_{N_a} = 14.4$  Э,  $a_{N_b} = 2.0$  Э,  $a_{H_p} = 6.0$  Э, рис. 5).

Для значений констант перекрестного роста цепи в этой системе найдено  $k_{AD} \approx k_{DA} \approx 10^3 - 10^4$  л/(моль с). При сополимеризации стирола с  $\text{SO}_2$  (рис. 5б) ранее нами были найдены значения  $k_{SB} = 3 \times 10^3$  л/(моль с),  $k_{BS} = 4 \times 10^3$  л/(моль с) [39].

Таким образом, только в том случае, когда партнерами акцепторных мономеров являются донорные мономеры с высокой реакционной способностью двойной связи, оказывается возможной реализация обеих реакций перекрестного роста цепи. Константа скорости присоединения донорного мономера становится вполне заметной величиной ( $10^3$  -  $10^4$  л/(моль с)), а константа присоединения акцепторного мономера за счет снижения реакцион-

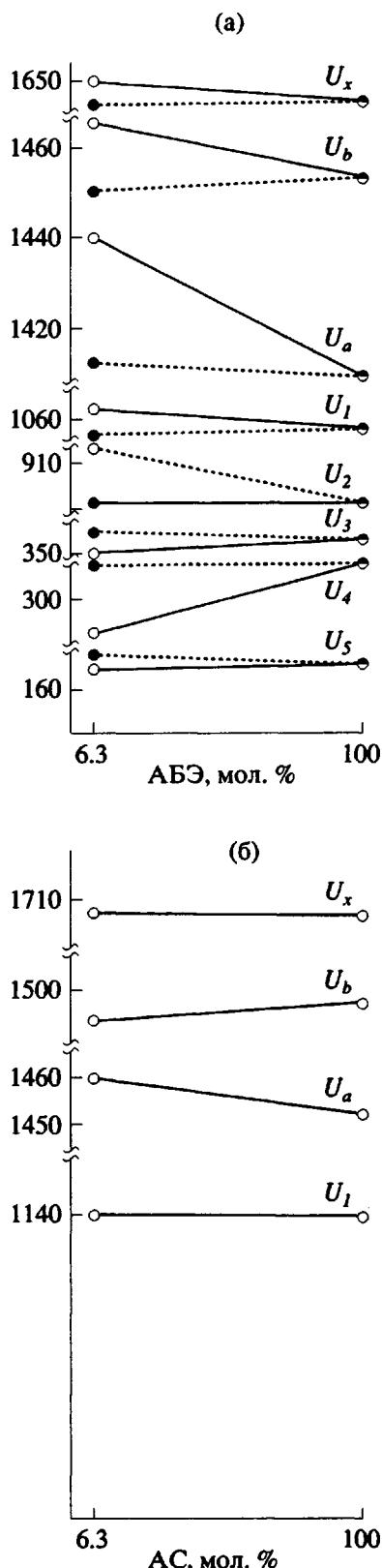


Рис. 7. Диаграмма изменения хим. сдвигов (Гц) в спектрах ПМР (300 мГц) при растворении в  $\text{SO}_2$ : а – аллилбутиловый эфир; б – аллиловый спирт. Штриховыми линиями показано изменение хим. сдвигов в растворе аллилбутилового эфира во фреоне.

ной способности радикала падает от значений  $10^6 - 10^9 \text{ л}/(\text{моль с})$  до значений  $10^3 - 10^4 \text{ л}/(\text{моль с})$ . Константы перекрестного роста цепи оказываются выровненными и достаточно высокими, чтобы обеспечить эффективный рост цепи путем последовательного присоединения мономерных звеньев.

Необходимо отметить, что значения констант перекрестного роста цепи при сополимеризации стирола с  $\text{SO}_2$  и МА практически одинаковы. Это не случайное совпадение. Обращает на себя внимание удивительная общность всех деталей процесса сополимеризации донорных мономеров с  $\text{SO}_2$  и МА. Действительно:

- максимум скорости сополимеризации наблюдается при составах смеси, близких к эквимолярному;

- радикалами роста цепи в огромном большинстве случаев являются радикалы акцепторных мономеров;

- реакционная способность этих радикалов по отношению к двойной связи донорных мономеров очень мала;

- радикалы донорных мономеров при сополимеризации вообще не наблюдаются;

- измеренные на модельных реакциях константы скорости присоединения радикалов донорных мономеров к  $\text{SO}_2$  и МА очень высоки, т.е. разница в значениях констант перекрестного роста цепи, если бы такие реакции происходили, составляет много порядков;

- элементарные акты последовательного присоединения мономеров к концу растущей цепи не могут играть сколько-нибудь заметной роли в процессе сополимеризации;

- логичное исключение из этих правил (и тоже общее) – мономеры и радикалы с заметной делокализацией электронов по молекуле.

При сополимеризации в этих системах, естественно, наблюдаются и некоторые различия:

- системы, содержащие  $\text{SO}_2$ , чрезвычайно склонны к спонтанному инициированию, что, как было показано выше, связано с протеканием окислительно-восстановительной реакции  $\text{SO}_2$  со следами гидроперекисей;

- полисульфоны характеризуются низкими предельными температурами сополимеризации – следствие гетероцепного характера сополимера;

- некоторые растворители и мономеры вступают в специфические реакции с  $\text{SO}_2$  и МА, например амины, спирты, вода.

Нетрудно видеть, что различия связаны с частными, специфическим свойствами  $\text{SO}_2$  и МА и не являются принципиальными. Вместе с тем общие свойства касаются определяющих факторов и свидетельствуют о глубокой общности механизма сополимеризации в системах, содержащих столь разные электроноакцепторные моно-

меры – ангидрид малеиновой кислоты и неорганический оксид  $\text{SO}_2$ .

#### *О комплексном механизме роста цепи при чередующейся сополимеризации*

Полученные нами результаты исследования механизма чередующейся сополимеризации далеко не исчерпывают эту проблему. Остается нерешенным важнейший вопрос: что такое комплексный механизм роста цепи, являющийся основным (а в большинстве случаев, по-видимому, и единственным) процессом чередующейся сополимеризации? Какие элементарные акты отвечают за прирастание полимерной цепи на пару звеньев?

В 1978 г. на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии [13] В.А. Кабанов сформулировал этот вопрос, как вопрос о форме энергетического профиля реакции. “Раскрытие сразу двух двойных связей при атаке радикалом мономерного комплекса за время порядка  $10^{-13}$  с путем одновременной перестройки электронных облаков обоих мономеров, составляющих комплекс” соответствует обычной “одногорбой” форме энергетического профиля реакции. Возможен и другой вариант – “кривая с промежуточным минимумом, соответствующим состоянию, при котором одна из двойных связей комплекса уже прореагировала, а другая еще нет”; этот случай соответствует двустадийному процессу присоединения комплекса [2]. Крайним случаем такой “двугорбой” кривой энергетического профиля является распадение ее на две “одногорбых”, т.е. на две самостоятельные элементарные реакции. Таким механизмом является, например, диссоциативная модель присоединения комплекса [45] или модель Праведникова–Хироока [46, 47]. В процессах, которые характеризуются “двугорбой” кривой энергетического профиля, четкого различия между механизмом последовательного присоединения и присоединения комплекса вообще не существует.

В настоящее время, по-видимому, нет оснований для того, чтобы сделать окончательный выбор между этими моделями. Однако полученные недавно результаты могут, как нам кажется, служить основой для дальнейших поисков в этом направлении.

Выше уже было отмечено, что константы комплексообразования в системах донорный мономер– $\text{SO}_2$  (или MA), как правило, невелики (см., например, работу [48]) и, следовательно, концентрация комплексов мономеров даже при сополимеризации в массе много меньше концентрации свободных мономеров. Поэтому необходимо постулировать, что реакционная способность мономеров при комплексообразовании резко возрастает. Как было показано выше, при реали-

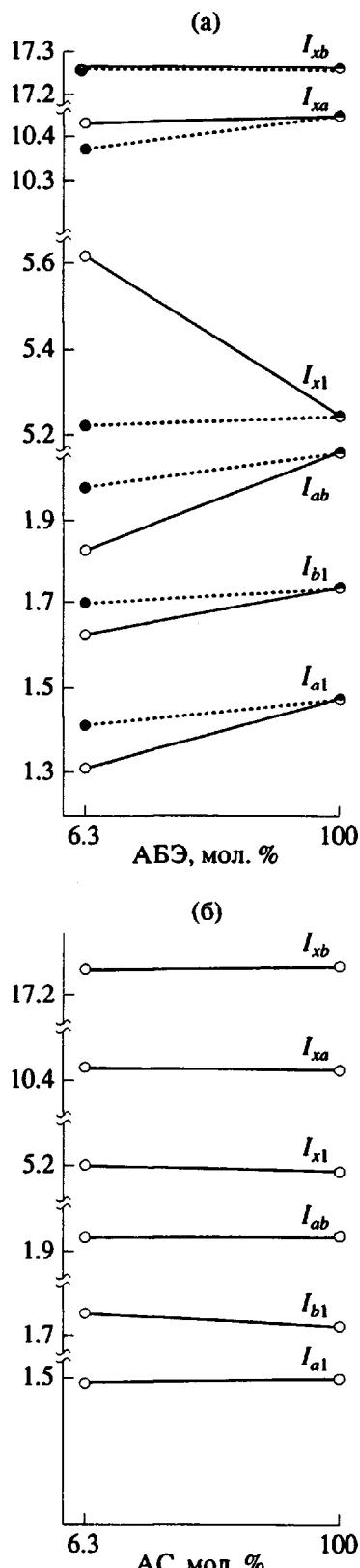
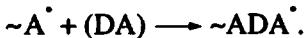


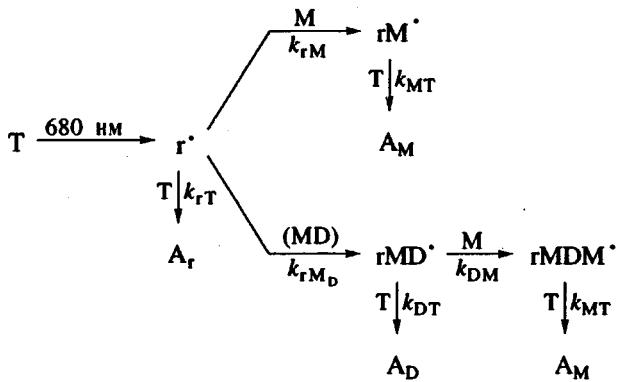
Рис. 8. Диаграмма изменения констант расщепления ( $\Gamma_{\text{ц}}$ ) в спектрах ПМР при растворении в  $\text{SO}_2$ : а – аллилбутиловый эфир; б – аллиловый спирт. Штриховая кривая – изменение констант расщепления в растворе аллилбутилового эфира во фреоне.

зации комплексного механизма роста цепи активным центром роста является радикал акцепторного мономера. Следовательно, комплекс присоединяется к активному центру донорной "стороной":



Значит, активируется при комплексообразовании донорный мономер. Реакционная способность акцепторного мономера при образовании комплекса электронодонорами либо не меняется, либо даже несколько уменьшается. Это удалось прямо показать методом спиновой ловушки.

Были изучены реакции электронодонорного *трет*-бутильного радикала  $r^\cdot$  с  $\text{SO}_2$  и МА в разных растворителях, среди которых были донорные мономеры D. В присутствии спиновой ловушки T (как и раньше, она также играет роль фотоинициатора) в таких системах возможны следующие реакции:



Как было показано выше, реакции  $M^\cdot$  с D в огромном большинстве случаев очень медленны и наблюдать их не удается. Концентрация M была подобрана так, чтобы часть инициирующих радикалов  $r^\cdot$  захватывалась ловушкой с образованием аддукта  $A_r$ . Если в качестве растворителя используется какое-либо нейтральное вещество (в наших опытах – циклогексан, четыреххlorистый углерод, декан, бутиловый спирт, дибутиловый эфир), то радикал  $r^\cdot$  реагирует только с M и T; отношение концентраций аддуктов  $A_M$  и  $A_r$  (или, что то же самое, отношение скоростей их накопления на линейных участках кинетических кривых) характеризует соотношение скоростей реакций донорного радикала  $r^\cdot$  с акцепторным мономером M и ловушкой T (конкурирующая реакция). При замене инертного растворителя на электронодонорный растворитель или мономер (цикlopентен, гептен-1, винилфениловый, винилбутиловый, аллилбутиловый эфиры) значительная часть молекул акцепторного мономера (от 40 до 80%) в этих условиях будет связана в комплекс ( $[M] = 10^{-4}$  моль/л,  $[D] \approx 10$  моль/л). Если реакционная способность акцепторного мономера изменится, то изменится и соотношение концентраций

аддуктов  $A_M$  и  $A_r$ . Оказалось, что в пределах ошибки опыта величина  $[A_M]/[A_r]$  для растворителей, образующих и не образующих комплексы с M, остается постоянной: в указанных условиях для первой группы растворителей  $[A_M]/[A_r] = 2.1 \pm 0.4$ , для второй группы  $[A_M]/[A_r] = 2.3 \pm 0.5$ . При введении таких сильных электронодоноров, как диметиланилин и пиридин, мы наблюдали заметный эффект снижения реакционной способности акцепторных мономеров –  $\text{SO}_2$  в 6–7 раз, МА примерно 10 раз [49]. И в этом также проявляется отмеченное выше сходство акцепторных мономеров  $\text{SO}_2$  и МА.

Таким образом, реакционная способность акцепторных мономеров при комплексообразовании с электронодонорами во всяком случае не увеличивается, значит должна активироваться двойная связь донорного мономера. К сожалению, предложить эксперимент, который позволил бы прямо подтвердить этот вывод, пока не удается. Однако здесь можно попытаться провести косвенную проверку.

Сополимеризация аллилового спирта с  $\text{SO}_2$  и МА протекает полностью аналогично тому, как это показано для цикlopентена, *цис*-2-бутена и других мономеров. Скорость сополимеризации максимальна при эквимолярном составе смеси мономеров (т.е. при максимальной концентрации комплекса мономеров, рис. 4в), значения гипотетических констант перекрестного роста различаются по крайней мере на 5 порядков, активным центром сополимеризации является только радикал  $\text{SO}_2$  или МА. Таким образом, в этих системах реализуется типичный комплексный механизм [37]. За исключением одной детали – комплексы мономеров, во всяком случае в концентрациях, которые можно обнаружить современными методами ЯМР- и УФ-спектроскопии, в этих системах не обнаруживаются. На рис. 7 показано изменение хим. сдвигов спектров ПМР аллилового спирта (АС) и аллилбутилового эфира (АБЭ) при переходе от чистых мономеров к их растворам в сернистом ангидриде с концентрацией 6.3 мол. %.

Из рис. 7а видно, что в растворе АБЭ в  $\text{SO}_2$  наблюдается заметное изменение хим. сдвигов, в основном затрагивающее протоны а и б у двойной связи. Наблюдаются также изменение хим. сдвигов некоторых протонов алкильного заместителя. Это связано, по-видимому, со свернутой конформационной структурой молекулы АБЭ. Штриховой линией на той же диаграмме нанесено изменение хим. сдвигов при растворении АБЭ в инертном растворителе – фреоне. При растворении АС в  $\text{SO}_2$  (рис. 7б) изменения существенно меньше; для протона б – они противоположны тем, которые имеются в случае АБЭ, но полностью аналогичны изменениям хим. сдвигов про-

тонов АБЭ при растворении последнего в инертном фреоне.

Очень сильно при растворении АС в  $\text{SO}_2$  или фреоне меняется положение сигнала гидроксильного протона (на рис. 7б не показано). Но это смещение никакого отношения к комплексообразованию не имеет и связано с образованием водородных связей при концентрировании спирта. Еще ярче разница в поведении констант расщепления в спектрах ПМР этих двух мономеров в смесях с  $\text{SO}_2$  (рис. 8).

Таким образом, данные ПМР позволяют говорить об образовании слабого комплекса между АБЭ и  $\text{SO}_2$ , но в системе АС– $\text{SO}_2$  комплексообразования зафиксировать не удается.

Для системы АС–МА отсутствие заметного комплексования было показано в работе [48]<sup>5</sup>.

Следовательно, рост цепи при сополимеризации аллилового спирта с  $\text{SO}_2$  и МА происходит в отсутствие комплексов мономеров по комплексному механизму. Заметим, что и в этом случае  $\text{SO}_2$  и МА ведут себя одинаково.

Этот факт позволяет сделать по необходимости грубую, но очень важную оценку. Можно считать, что отсутствие комплекса в системе  $\text{SO}_2$ –АС означает, что количество этого комплекса – не более нескольких процентов. Если при концентрации мономеров 0,5 моль/л сохраняется комплексный механизм (рис. 4), т.е. процесс идет только за счет присоединения комплекса мономеров, то для того, чтобы комплексный механизм полностью доминировал, реакционная способность аллилового спирта в комплексе с акцепторным мономером должна возрасти в  $10^3$ – $10^4$  раз.

Маловероятно, чтобы образование слабого межмолекулярного комплекса, который не удается зарегистрировать методами УФ- и ЯМР-спектроскопии, могло настолько сильно изменить электронную плотность двойных связей аллилового спирта, чтобы обеспечить рост реакционной способности более чем на 3 порядка.

Имеется прямое экспериментальное исследование случая, антисимметричного рассматриваемому, – изменение реакционной способности метилакрилата (акцепторного мономера) по отношению к *трет*-бутильному радикалу при образовании комплекса метилакрилата с кислотой Льюиса [51]. В этом случае имеется несомненное влияние комплексообразователя на электронную структуру мономера, заметно изменяются ИК-, УФ- и ЯМР-спектры мономера. В этом крайнем случае реакционная способность метилакрилата возрастает в 40 раз.

Если бы комплексообразование резко меняло реакционную способность донорного мономера,

<sup>5</sup> Ранее комплексы мономеров в системе аллиловый спирт–МА были обнаружены в работе [50]. Автор [48] показал, что интерпретация результатов в [50] ошибочна.

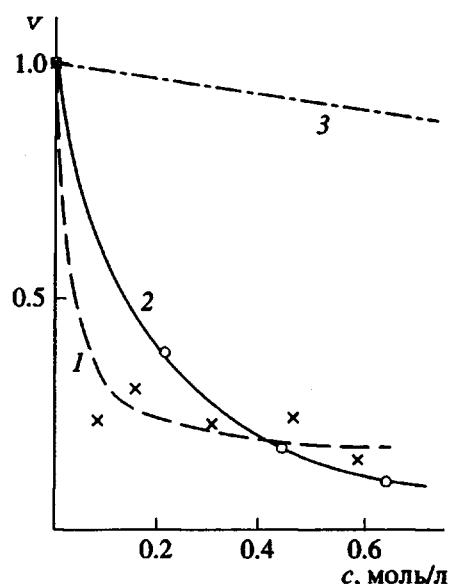


Рис. 9. Изменение начальной скорости  $v$  сополимеризации  $\text{SO}_2$ : 1 – с 2,3-диметилбутадиеном; 2 – с аллилбутиловым эфиром от концентрации диметиланилина; 3 – расчетная зависимость в предположении взаимодействия добавок только с мономером  $\text{SO}_2$ .

то введение акцепторных растворителей должно было бы заметно влиять на скорость (и даже механизм) чередующейся сополимеризации. Однако этого не отмечается: например, кинетические параметры сополимеризации индена с МА в бензole и ацетонитриле практически одинаковы [52]. Донорные растворители, наоборот, сильно влияют на полимеризацию, что легко понять, если учесть природу радикала роста цепи.

Наконец, в отличие от аллилового спирта, аллилбутиловый эфир образует, хотя и слабые, комплексы с  $\text{SO}_2$ . Кинетическая картина сополимеризации в этом случае полностью аналогична картине сополимеризации  $\text{SO}_2$  с аллиловым спиртом. В сопоставимых условиях скорость сополимеризации аллилбутилового эфира с  $\text{SO}_2$  оказывается даже несколько ниже [37].

Все сказанное заставляет предполагать, что комплексы мономеров не играют определяющей роли в процессах роста цепи. Нам кажется, что многие противоречия можно снять, если последовательно применить идею о комплексообразовании радикала роста.

#### Комплексно-радикальный механизм роста цепи при чередующейся сополимеризации

Можно допустить, что комплексообразующие свойства радикала могут быть много сильнее, чем у мономера. Выше было показано, что реакционная способность радикалов акцепторных мономеров низка. Эти радикалы могут образовывать об-

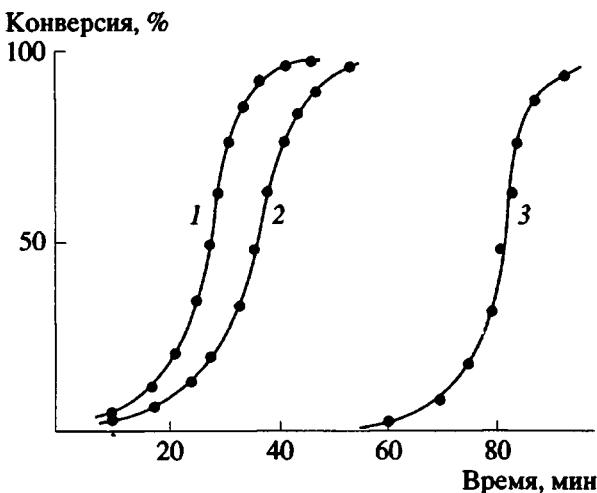
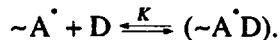


Рис. 10. Кинетика накопления полисульфона циклопентена по данным калориметрии: 1 – без ингибитора; 2 – в присутствии бензохинона  $1.8 \times 10^{-4}$  моль/л; 3 – в присутствии 2-метил-2-нитрозопропана  $1.5 \times 10^{-4}$  моль/л.

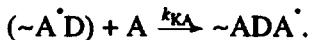
ратимый комплекс с донорным мономером. В.А. Кабанов рассматривал такую возможность, как крайний случай двугорбой кривой энергетического профиля: “Можно даже допустить, что ... за время жизни комплексно-связанного электроноакцепторного радикала ... успеет произойти многократный обмен молекул электронодонорного мономера в его координационной сфере” [2].



Реакция роста цепи происходит только при образовании тройного комплекса

Таблица 2. Значение констант  $k_{RQ}$  присоединения различных радикалов  $\text{R}^\cdot$  к *n*-бензохинону Q

R	T, °C	$k_{RQ}$ , л/(моль с)	Литература
H <sup>·</sup>	25	$1.2 \times 10^9$	[57]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·CHCH <sub>3</sub>	26	$3.7 \times 10^7$	[2, 55]
цикло-·C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	26	$6.0 \times 10^7$	[58]
трет-·C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	26	$4.1 \times 10^7$	[22]
·CH <sub>2</sub> -·CH-Ph	60	$6.3 \times 10^4$	[59]
·CH <sub>2</sub> -·C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	44	$2.1 \times 10^3$	[57]
·CH <sub>2</sub> -·CH-COOCH <sub>3</sub>	44	$1.2 \times 10^3$	[59]
·CH <sub>2</sub> -·CH-CN	50	$9.1 \times 10^2$	[59]
CH <sub>3</sub> -·C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CN	26	$6.1 \times 10^2$	[60]



Скорость роста при таком механизме определяется выражением, полностью эквивалентным выражению для скорости роста при комплексном механизме (при  $[\sim(\text{AD})] \ll [\sim\text{A}^\cdot]$ ):

$$v_p = k_{KA} K \sqrt{\frac{v}{k_0}} [\text{A}] [\text{D}]; \quad v_{max} \text{ при } [\text{A}] = [\text{D}]$$

Таким образом, гипотеза об определяющей роли комплексообразования радикала роста акцепторного мономера объясняет как факт наличия только одного радикала роста, так и положение максимума на кривой зависимости скорости сополимеризации от состава смеси.

Идея такого механизма была ранее предложена Праведниковым [46] и Хироока [47]. Экспериментальные результаты, изложенные в настоящей работе, независимо от данных работ [46, 47], потребовали привлечения представлений о роли донорно-акцепторного взаимодействия между радикалом роста цепи и мономером.

Тот факт, что радикал может быть существенно более сильным комплексообразователем, чем исходная молекула (правда, на примере стабильных радикалов), был показан в работах школы Праведникова [53].

Принципиальная возможность более сильного комплексообразования электронодонорной молекулы с радикалом  $\dot{\text{S}}\text{O}_2$  роста цепи вытекает из следующего наблюдения. Известно, что некоторые соединения, не будучи радикальными ингибиторами, существенно уменьшают скорость чредующейся сополимеризации. К ним относятся, в частности, электронодонорные органические основания – амины и пиридин [18, 24, 27, 54, 64]. Зависимость скорости сополимеризации (и ММ полимера) от количества введенного основания имеет характерный вид – резкое уменьшение при малых концентрациях добавки, и затем почти полная независимость скорости при дальнейшем увеличении ее концентрации (рис. 9а, 9б). Единственным возможным объяснением такого хода кривых является предположение о том, что основание образует комплекс с радикалом роста и снижает тем самым активность данного радикала. При этом комплекс с радикалом роста  $\dot{\text{S}}\text{O}_2$  должен быть много прочнее, чем с мономером  $\text{SO}_2$ , в противном случае изменение было бы существенно слабее (рис. 9в).

Отметим и еще одну особенность рассматриваемого механизма. Если к активному центру роста цепи – радикалу акцепторного мономера присоединяется комплекс мономеров, то, как уже отмечалось, это означает, что реакционная способность донорного мономера в комплексе должна возрастать в сотни и тысячи раз. Но при переходе к таким мономерам, как стирол, N-винил-пирролидон и, возможно, сопряженные диены, рост цепи происходит путем последовательного

присоединения мономерных звеньев, и, следовательно, в этих случаях реакционная способность донорных мономеров в комплексе уже не возрастает?

В рамках предлагаемого механизма это противоречие естественно снимается. Если партнером акцепторных мономеров в сополимеризации является активный донорный мономер (например, стирол), то в этом случае реакция присоединения может произойти уже в парном комплексе радикал-мономер



и в системе существуют радикалы обоих мономеров; этот случай эквивалентен появлению вклада механизма последовательного присоединения мономерных звеньев.

Таким образом, предлагаемая схема с единых позиций может описать процесс роста цепи при чередующейся сополимеризации. Этот механизм в соответствии с работой [47] можно назвать комплексно-радикальным.

Мы не считаем этот механизм однозначно установленным. Постулаты, на которых строились классические механизмы, здесь заменяются другими, но также (пока еще) недоказанными утверждениями. Многие детали комплексно-радикального механизма роста цепи, естественно, потребуют уточнения. В настоящее время можно с определенностью утверждать, что любым схемам, которые могут появиться в дальнейшем, придется столкнуться с объяснением двух фактов: 1) активным центром сополимеризации является радикал акцепторного мономера; радикал донорного мономера появляется лишь в тех единичных случаях, когда в сополимеризации участвуют донорные мономеры с активной двойной связью; 2) максимальная скорость процесса соответствует составу смеси мономеров, близкому к эквимолярному.

Эти факты можно считать однозначно установленными.

### ПРОЦЕССЫ ИНГИБИРОВАНИЯ И ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПРИ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Слабое действие радикальных ингибиторов на чередующуюся сополимеризацию традиционно рассматривается как одна из аномалий этого процесса [3]. Живучесть этого утверждения основана не столько на распространении самого феномена (специальный анализ литературы [58] показал, что фактические сообщения такого рода единичны), сколько тем, что такое утверждение хорошо вписывалось в распространенную в свое время концепцию нерадикального механизма образования чередующихся сополимеров.

Возможность исследования механизма процесса чередующейся сополимеризации методом

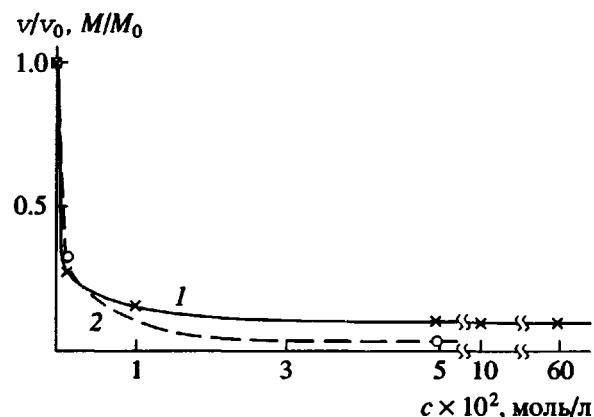


Рис. 11. Изменение начальной скорости  $v$  и соотношения  $M/M_0$  полисульфона (1) и цикlopентена (2) в присутствии бензохинона [Q];  $v_0$  и  $M_0$  – значения в отсутствие бензохинона.

спиновой ловушки основана на взаимодействии радикалов, ведущих процесс, с сильными радикальными ингибиторами – нитрозосоединениями, нитронами и нитроксильными радикалами. Никакой специфики в протекании этих реакций по сравнению с соответствующими реакциями обычной гомо- и сополимеризации, как и любыми другими радикальными реакциями, никогда не отмечалось.

Вместе с тем некоторые "аномалии" в действии радикальных ингибиторов действительно существуют.

Образование полисульфонов, что составляет около 40% всех известных процессов чередующейся сополимеризации, практически не ингибируется сильнейшим радикальным ингибитором  $\alpha,\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразилом (ДФПГ, см. например, работу [54]). Исследование методом ЭПР показало [55], что ингибитор в присутствии  $SO_2$  неустойчив и при 20°C за несколько минут полностью исчезает из реакционной смеси из-за побочных окислительно-восстановительных реакций. При нагревании и под УФ-светом процесс гибели ДФПГ заметно ускоряется. Поэтому при термо- и фотополимеризации ингибитор присутствует в системе лишь в первые секунды. Незначительное снижение скорости сополимеризации [54] связано по аналогии с работой [56] с некоторым торможением реакции продуктами разложения ДФПГ. Если провести быстрое (например, окислительно-восстановительное) инициирование сополимеризации при низкой температуре, когда ДФПГ в присутствии  $SO_2$  кинетически более стабилен, то удается наблюдать его сильный ингибирующий эффект.

Кажущееся отсутствие ингибиования может наблюдаться при спонтанном образовании полисульфона, когда количество ингибитора оказывается меньше, чем количество гидроперекисей в

системе. Поскольку скорость спонтанного инициирования очень велика, индукционный период в этом случае заметить невозможно. Естественно, что по окончании процесса ингибитор в системе отсутствует. Однако при высокой концентрации мономеров и гидропероксидов реакция протекает еще до полного перемешивания компонентов смеси гетерогенно; в одних точках объема ингибитор успевает прореагировать и образуется полимер, в других он остается до конца процесса неизрасходованным. В этом случае создается полная иллюзия протекания сополимеризации в присутствии избытка ингибитора. Часть макрорадикалов при этом гибнет не путем квадратичного обрыва, а на молекулах ингибитора. Если в качестве ингибитора была использована спиновая ловушка, то при таком процессе частично образуется спин-меченный полимер.

Хиноны действительно не являются сильными ингибиторами чередующейся сополимеризации. Они лишь несколько замедляют ее, не вызывая индукционного периода (рис. 10).

Само по себе это обстоятельство представляется вполне естественным. Хиноны являются сильными электроноакцепторами и кинетика их радикальных реакций в значительной степени определяется полярными эффектами (табл. 2). Активные электронодонорные радикалы реагируют с хинонами с очень высокими скоростями. Появление в радикале электроноакцепторного заместителя даже при сохранении высокой идеальной реакционной способности снижает скорость радикального присоединения даже сильнее, чем резкое снижение активности радикала из-за делокализации неспаренного электрона.

Нетрудно предсказать, в каком месте табл. 2 должны находиться малоактивные радикалы сильных электроноакцепторных мономеров  $\text{SO}_2$  и МА. Прямое измерение значения константы скорости реакции сульфонильного радикала с бензохиноном методом спиновой ловушки показало, что это значение очень мало и лежит за пределами возможностей метода ( $k_{\text{SQ}} < 10 \text{ л}/(\text{моль с})$ ) [55]. Таким образом, два фактора – неблагоприятный полярный эффект в реакции с электроноакцепторным ингибитором и низкая идеальная реакционная способность радикалов акцепторных мономеров, являющихся активными центрами чередующейся сополимеризации, определяют слабое ингибирующее действие хинонов на этот процесс.

Казалось бы, картина должна измениться в тех случаях, когда процесс роста цепи идет с участием радикалов электронодонорных мономеров. Известно, что гомополимеризация стирола, например, полностью ингибируется бензохиноном [56]. Однако при сополимеризации стирола с  $\text{SO}_2$ , как и в других случаях чередующейся сополимеризации, бензохинон лишь несколько снижает скорость процесса.

Для проявления эффекта ингибирования существенна не сама величина константы скорости реакции радикала роста с ингибитором, а соотношение скоростей роста и ограничения цепей. Эффективное ингибирование означает, что скорости этих двух процессов соизмеримы. Так как обычно концентрация ингибитора по крайней мере в 100 раз меньше концентрации мономера, значение констант скорости реакции эффективного ингибитора с радикалом роста должно на ~2 порядка превосходить значение константы роста цепи. Для гомополимеризации стирола в присутствии бензохинона отношение значений констант ингибирования и роста составляет около 500, хинон является сильным ингибитором для данного процесса. Для метилметакрилата указанная величина составляет около 5; этого мало для проявления эффекта сильного ингибирования, и хинон лишь замедляет процесс гомополимеризации  $\text{MMA}$  [56]. При сополимеризации стирола (В) с  $\text{SO}_2$  или МА с реакцией ингибирования конкурирует реакция перекрестного роста цепи



Значения констант  $k_{\text{BA}}$ , как было показано выше, для  $\text{SO}_2$  и МА имеют порядок  $10^3 - 10^4 \text{ л}/(\text{моль с})$ . Константа ингибирования гомополимеризации стирола для тех же температур ( $20 - 25^\circ\text{C}$ ) составляет также  $(2 - 10) \times 10^3 \text{ л}/(\text{моль с})$  (оценка по работе [59]). Иными словами, отношение констант ингибирования и роста цепей для чередующейся сополимеризации стирола с  $\text{SO}_2$  и МА ( $k_{\text{BQ}}/k_{\text{BA}} \approx 1$ ).

Таким образом, независимо от механизма роста цепи хиноны не могут быть сильными ингибиторами процесса чередующейся сополимеризации.

Высказанные соображения на качественном уровне хорошо описывают картину ингибирующего действия хинонов. Однако истинный механизм взаимодействия хинонов с радикалами роста, по-видимому, не укладывается в рамки простой схемы слабого ингибирования. Значения констант скорости ингибирования, рассчитанные по такой схеме, оказываются зависящими от концентрации хинона. На рис. 11 приведена зависимость скорости сополимеризации  $\text{SO}_2$  с циклопентеном. Видно, что заметно снижают скорость лишь малые количества хинона, тогда как большие его количества на скорость уже почти не влияют. Аналогичные результаты были получены нами при исследовании сополимеризации  $\text{SO}_2$  с 2,3-диметилбутадиеном [64] и стиролом. В работе [54] подобный

<sup>6</sup> Хиноны являются бифункциональными ингибиторами, способными к присоединению радикалов как по связи  $\text{C}=\text{O}$ , так и по связи  $\text{C}=\text{C}$ . Образующийся С-радикал в ряде случаев способен к продолжению цепи, а хинон, соответственно – к сополимеризации с некоторыми мономерами. Здесь это обстоятельство несущественно. Подробнее см. работу [60].

характер кривых также наблюдался для фотоинициированной сополимеризации  $\text{SO}_2$  с циклопентеном, однако в этом случае процесс оказывается еще сложнее, поскольку хинон явно участвует в процессе фотоиницирования.

Обращает на себя внимание тот факт, что скорость сополимеризации и ММ сopolимера при введении хинонов изменяется качественно точно так же, как и при введении аминов. Характер этих кривых свидетельствует о том, что хинон не столько присоединяется с определенной вероятностью к радикалам роста цепи, сколько блокирует их, образуя с ними комплекс. Реакционная способность этого комплекса в актах роста цепи (полностью аналогично тому, как это было при введении аминов) в 4 - 7 раз ниже, чем не связанного в комплекс радикала. Если при достижении определенной концентрации хиона скорость перестает меняться, значит практически все радикалы роста цепи связаны в комплекс при наличии огромного избытка свободного мономера. Следовательно, и в этом случае необходимо принять, что радикал роста является более сильным комплексообразователем, чем мономер. Возможно, что в таком комплексе роль донора играет хинон. Было показано [61], что хиноны с сильными акцепторами пары электронов (кислотами Льюиса) образуют парамагнитные комплексы; в этом они по своим свойствам приближаются к таким сильным электронодонорам, как многоядерные углеводороды.

Более подробное исследование этого вопроса может дать интересную информацию о комплексообразующих свойствах радикалов роста цепи при чередующейся сополимеризации.

Таким образом, каких-либо аномалий в действии радикальных ингибиторов нам обнаружить не удалось; не подтвердил их наличия и специальный анализ опубликованных сообщений. Хиноны в чередующейся сополимеризации, как и во многих случаях гомополимеризации, являются слабыми ингибиторами.

Реакции передачи цепи для чередующейся сополимеризации не характерны. Причина этого — та же самая: низкая реакционная способность радикалов роста цепи.

Отсутствие процессов передачи наглядно проявляется на примере сополимеризации  $\text{SO}_2$  и МА с аллиловыми мономерами. При гомополимеризации аллиловых мономеров (например, АС) активные замещенные алкильные радикалы роста цепи легко отрывают алкильные атомы водорода; при этом образуются малоактивные алкильные радикалы, которые не могут продолжить цепь. В результате образуются лишь олигомерные продукты.

Малоактивные радикалы роста акцепторных мономеров при чередующейся сополимеризации не могут оторвать алкильный атом водорода, но

эффективно ведут рост цепи. Деградационная передача цепи в этом случае отсутствует и в результате получаются сополимеры со степенью полимеризации  $10^4$  -  $10^5$ . Аналогичная ситуация возникает при использовании специальных передатчиков цепи, например меркаптанов; однако бромиды, являющиеся очень активными передатчиками, по-видимому, могут достаточно эффективно передавать цепь и при чередующейся сополимеризации. Оказалось, например, что аллилбромид в отличие от многих других аллиловых мономеров не способен к сополимеризации с  $\text{SO}_2$ ; будучи введенным в сополимеризующуюся систему  $\text{SO}_2$ -2-метилпентен-1, он относительно мало меняет скорость сополимеризации, но резко (до 10 раз) уменьшает ММ полисульфона [62]. Для уменьшения ММ полисульфонов использовали также  $\text{CHBr}_3$ . Эти факты свидетельствуют о том, что сульфонильные радикалы достаточно эффективно реагируют с бромсодержащими соединениями с образованием сульфобромидов. Четырехбромистый углерод оказался эффективным передатчиком цепи при сополимеризации стирола и MMA в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  [63].

В известной мере роль регуляторов ММ чередующихся сополимеров могут играть электроно-донорные соединения, способные сольватировать радикалы роста цепи — ДМФА, ДМСО, пиридин, амины, хиноны. Однако возможности регулирования длины цепей таким путем достаточно ограничены, так как в отличие от передатчиков цепи изменение кинетических параметров сополимеризации происходит в относительно узком интервале концентраций вводимых регуляторов.

Совокупность экспериментальных данных, полученных к настоящему времени, позволяет утверждать, что чередующаяся сополимеризация — обычный цепной радикальный процесс. Применение современных методов исследования позволяет раскрыть механизм элементарных актов этого процесса в конкретных системах и дать естественное объяснение его аномалиям. Эти результаты являются хорошей основой для создания общей теории чередующейся сополимеризации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Standinger H., Ritzenthaler B. // Ber. 1935. B. 68. S. 455.
2. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. С. 254.
3. Зубов В.П., Голубев Б.В., Стояченко И.А. Новое в чередующейся сополимеризации / Под ред. Кренцеля Б.А. М.: Наука, 1983. С. 9.
4. Gaylord N., Stolka M., Patniak B. // J. Macromol. Sci., Chem. 1972. V. 6. P. 1435.
5. Patniak B., Takahashi A., Gaylord N. // J. Macromol. Sci., Chem. 1970. V. 4. P. 143.

6. Валуев Л.И., Зубов В.П., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 2. С. 342.
7. Zubov V.P., Valuev L.I., Kabanov V.A., Kargin V.A. // J. Polym. Sci. A-1. 1971. V. 9. № 9. P. 833.
8. Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1305.
9. Golybev V.B., Zubov V.P., Georgiev G.S., Stoyachenko I.L., Kabanov V.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 10. P. 2463.
10. Kabanov V.A. // Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae. 1974. V. 81. P. 129.
11. Kabanov V.A. // IUPAC Int. Symposium on Macromol. Chem. Budapest. 1969. P. 435.
12. Kabanov V.A. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1980. № 67. P. 17.
13. Кабанов В.А. // Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978. Т. 1. С. 18.
14. Kabanov V.A. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. V. 10/11. P. 193.
15. Голубев В.Б., Булгакова Л.М., Лунина А.В. Радикальная полимеризация. Межвуз. сб. / Под ред. Семчикова Ю.Д. Н. Новгород, 1990. С. 4.
16. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. М.: МГУ, 1984. С. 186.
17. Sato T. // Plaste und Kautschuk. 1982. В. 29. № 6. S. 317.
18. Булгакова Л.М., Голубев В.Б. М., 1988. 19 с. – Деп. в ВИНИТИ 11.04.88, № 3829.
19. Голубев В.Б., Булгакова Л.М., Лунина А.В., Громов Д.Г., Везенов Д.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1134.
20. Фрейдлина Р.Х., Кандор Р.И., Гасанов Р.Г. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 3. С. 528.
21. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982. С. 228.
22. Мун Г.А., Голубев В.Б., Скорикова Е.Е., Зубов В.П. // Вестн. МГУ. Сер. 2. 1983. Т. 24. № 3. С. 280.
23. Голубев В.Б., Семенихина И.В., Стояченко И.Л., Зубов В.П. М., 1984. 18 с. – Деп. в ВИНИТИ 14.06.84, № 3929.
24. Лунина А.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1992.
25. Булгакова Л.М., Лунина А.В., Громов Д.Г. // Тез. докл. Всесоюз. конф. Радикальная полимеризация. Горький, 1989. С. 8.
26. Антоновский В.Л., Бузланова М.И. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978.
27. Смирнов А.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1979.
28. Walling C., Briggs E.R., Wolfstrin K.B., Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 1537.
29. Yoshimura M., Mikawa H., Shirota Y. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1085.
30. Георгиев Г.С., Голубев В.Б., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1608.
31. Игнатова Е.Б., Георгиев Г.С., Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1994.
32. Аракелян Г.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1990.
33. Мамедов А.С. Дис. ... канд. хим. наук. Баку: ВНИИОлефин, 1992.
34. Мамедова С.Г., Мамедов А.С., Медякова Д.С., Рзаев З.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2074.
35. Голубев В.Б., Дадаева Ю.С., Королев Б.А., Лунина А.В. М., 1993. 37 с. – Деп. в ВИНИТИ 29.04.93. № 1164.
36. Стояченко И.Л., Голубев В.Б., Зубов В.П. М., 1979. 23 с. - Деп. в ВИНИТИ 20.04.79, № 1559.
37. Голубев В.Б., Дадаева Ю.С., Лунина А.В., М., 1992. 27. с. – Деп. в ВИНИТИ 4.04.92, № 873.
38. Zutty N.L., Wilson C.W., Potter G.H., Priest D.C., Whitworth C.J. // J. Polym. Sci. A-1. 1965. V. 3. № 8. P. 2781.
39. Голубев В.Б., Семенихина И.В., Стояченко И.Л., Патра Б.Б., Косицына Е.Ю., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1230.
40. Голубев В.Б., Семенихина И.В., Стояченко И.Л., Зубов В.П. М., 1984. 25 с. – Деп. в ВИНИТИ 14.06.84, № 3929.
41. Booth D., Dainton F., Ivin K. // Trans Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 1293.
42. Голубев В.Б., Лунина А.В., Дадаева Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1994 (в печати).
43. Голубев В.Б. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1987.
44. Голубев В.Б., Патра Б.Б., Петрухина О.О., Зубов В.П. М., 1980. 12 с. - Деп. в ВИНИТИ 26.02.81. № 1268.
45. Hill D.J. T., O'Donnell J.H., O'Sullivan P.W. // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1295.
46. Праведников А.Н., Новиков С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1404.
47. Hirooka M. // J. Polym. Sci. B. 1972. V. 10. № 3. P. 171.
48. Петрова Т.Л. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1988.
49. Голубев В.Б., Булгакова Л.М. М., 1988. 19 с. – Деп. в ВИНИТИ 11.04.88, № 3828.
50. Рзаев З.М., Джадаров Р.В., Ибрагимова Д.С., Мастерова М.Н., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 728.
51. Мун Г.А., Голубев В.Б., Васляева В.В., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 360.
52. Kim L.F., Stotskaya L.L., Krentsel V.A., Zubov V.P., Golubev V.B., Stoyachenko I.L. // J. Macromol. Sci., Chem. 1978. V. 12. № 8. P. 1197.
53. Кузнецов А.А., Новиков С.Н., Праведников А.М. Новое в чередующейся сополимеризации / Под ред. Кренцеля Б.А. М.: Наука, 1983. С. 40.
54. Ratzsch M., Borman G. // Plaste und Kautschuk. 1975. V. 22. № 22. S. 937; 1976. V. 23. № 3. P. 173.

55. Голубев В.Б., Семенихина И.В., Гуртова М.Б., Стояченко И.Л., Зубов В.П. М., 1984. 15 с. – Деп в ВИНИТИ 10.02.84. № 3930.
56. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во Иностр. лит., 1961.
57. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. С. 367.
58. Булгакова Л.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989.
59. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. С. 536.
60. Голубев В.Б., Мун Г.А., Зубов В.П. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 3. С. 585.
61. Лунина Е.В., Курганова М.Н., Голубев В.Б. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 8. С. 2006.
62. Чихачева И.П. Частное сообщение.
63. Лачинов М.Б., Асламазова Т.Р., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 5. С. 1146.
64. Стояченко И.Л., Бондарева А.П., Голубев В.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2482.

## Mechanism of Alternating Copolymerization

V. B. Golubev

*Moscow State University  
Moscow, 119899 Russia*

**Abstract** — In the studies using the spin-trap method, it was demonstrated that during the copolymerization of various electron donor monomers with  $\text{SO}_2$  or maleic anhydride, the radical of electron-accepting monomer is the only active center in the process; the copolymerization proceeds via the mechanism involving complex formation. The donor monomers with an active double bond (styrene, N-vinylpyrrolidone) present an exception; copolymerization of these monomers with  $\text{SO}_2$  and maleic anhydride reveals the occurrence of cross-propagation reactions, which involve radicals of both acceptor and donor monomers. Various cases of alternating copolymerization are treated from the uniform grounds on the basis of the concepts assuming the decisive role of donor-acceptor interactions between the monomers and the chain propagation radicals (the mechanism of Pravednikov and Hirooka). The mechanism and kinetics of spontaneous initiation and of inhibition and chain transfer in alternating copolymerization are discussed.