

УДК 541.6 : 542.952.6

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ *

В. А. Кабанов

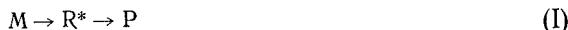
ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| 1. Введение | 217 |
| 2. Внутримолекулярный эффект | 218 |
| 3. Межмолекулярный эффект | 225 |
| 4. Совместное проявление внутри- и межмолекулярного эффектов. Макромолекулярные «матрицы» | 227 |
| 5. Химическая активация при радикальной полимеризации | 237 |

В недавно опубликованной статье Қаргина и Қабанова¹ обсуждалась проблема полимеризации комплексно-связанных и организованных мономеров, которую можно рассматривать как одно из новых направлений в области синтеза макромолекул. В настоящей работе сделана попытка подробнее обосновать и развить некоторые из положений, высказанных в упомянутой статье.

1. ВВЕДЕНИЕ

Превращение мономера M в полимер P можно представить схемой:



где R^* — активные промежуточные продукты (растущие цепи). Эта схема, однако, не отражает взаимодействия M , R^* и P со средой, которое в реальных системах всегда имеет место. Поэтому, обобщая схему (I), следует записать:



где X символизирует частицы среды, взаимодействующие с молекулами мономера, с активными центрами растущих цепей и со звеньями образующегося полимера, i , j и $k \geq 0$.

Если химическое взаимодействие мономера с частицами среды приводит к увеличению абсолютной скорости превращения или при нескольких возможных путях полимеризации — к относительному возрастанию скорости превращения по некоторому пути, то его называют *химической активацией*, а соответствующий мономер *химически активированным*.

Химическая активация мономера может быть обусловлена: 1) перераспределением электронной плотности на внутримолекулярных связях, вызванным взаимодействием между M и X , назовем это *внутримолекулярным эффектом*; 2) изменением характера межмолекулярных связей

* Содержание статьи доложено на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Токио — Киото, сентябрь 1966 г.

реагирующих частиц, сопровождающимся изменением их распределения и взаимной ориентации (например, созданием в системе организованных агрегатов, благоприятствующих росту цепей). Назовем это *межмолекулярным эффектом*.

Присутствие в системе частиц X, взаимодействующих с мономером, часто влияет не только на его реакционность. Присоединение к исходному активному центру молекулы мономера, связанной с частицей X, может привести к образованию нового активного центра, также способного удерживать частицу X. Отсюда возникает возможность изменения реакционности (например, активация) растущих цепей и даже осуществления таких механизмов полимеризации, которые не свойственны данному мономеру в относительно инертных средах.

Наконец взаимодействие между частицами X, исходным мономером и звеньями образующегося полимера может заметно изменить свободную энергию полимеризации. Действительно, если химический потенциал звеньев макромолекулы и молекул мономера в присутствии X — соответственно μ_{px} и μ_{mx} , то изменение химического потенциала при полимеризации:

$$\Delta\mu = \mu_{px} - \mu_{mx} = \mu_p - \mu_m + \overline{\Delta G}_x = \Delta\mu_0 + \overline{\Delta G}_x \quad (1)$$

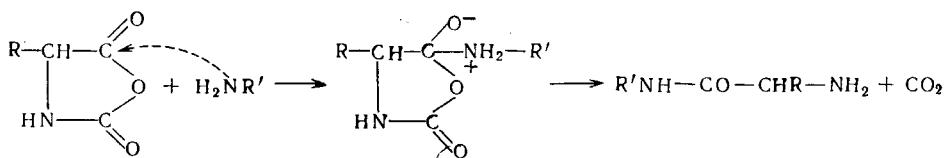
где μ_p , μ_m и $\Delta\mu_0$ — соответственно химические потенциалы полимера, мономера и изменение химического потенциала при полимеризации в инертной среде. $\overline{\Delta G}_x$ — разность свободных энергий взаимодействия X со звеньями полимера и с мономером.

Таким образом, «химическая активация» открывает широкие возможности воздействия на механизм и термодинамику полимеризационных превращений. Приведенные выше соображения лежат в основе подхода, сформулированного и развивающегося в последние годы В. А. Каргинским и его учениками.

Ниже рассматриваются некоторые примеры, призванные продемонстрировать ряд важных аспектов полимеризации химически активированных мономеров.

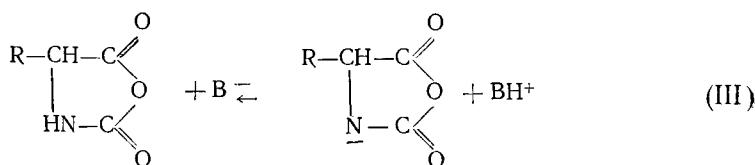
2. Внутримолекулярный эффект

Классическим примером можно считать полимеризацию N-карбоксиангидридов (NCA), приводящую к образованию полипептидов. Механизм этой реакции подробно рассмотрен в обзоре Шварца². Известно, что NCA легко полимеризуется в присутствии оснований (амины, щелочи, алкоголяты щелочных металлов и др.). При использовании в качестве возбудителей первичных аминов инициирование осуществляется в результате нуклеофильной атаки атома углерода карбонильной группы мономера, находящейся в положении 5, аминогруппой:

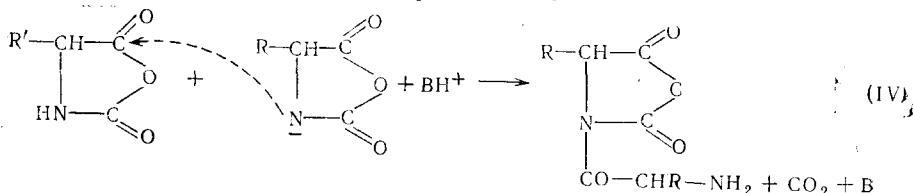


Рост цепи происходит аналогичным образом, но с участием концевой аминогруппы образующейся цепи. Этот механизм, однако, не объясняет экспериментальных данных, если полимеризация инициируется вторичными аминами или сильными основаниями. Несколько лет назад Бэм-

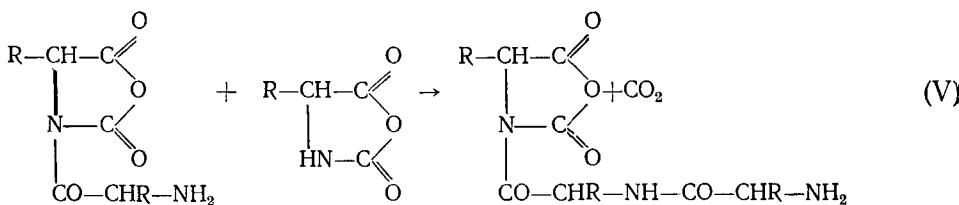
форд и Блок³ предложили другой механизм полимеризации NKA, основанный на предположении, что в присутствии достаточно сильного основания мономер существует в двух формах согласно равновесию:



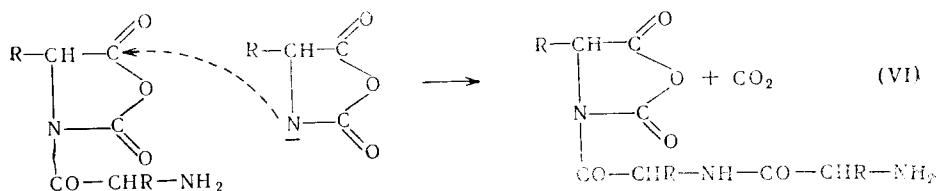
Инициирование осуществляется в результате взаимодействия «нормальной» и ионизированной молекул мономера:



В результате образуется бифункциональный димер, концевая аминогруппа которого может обычным образом атаковать и присоединить «обычную» молекулу NKA по схеме:



Наряду с этим концевая циклическая группировка может быть атакована ионизированной молекулой мономера:

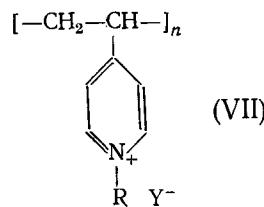


Гудман с сотрудниками⁴ и Скоффоне с сотрудниками⁴, использовав инициаторы, меченные Cl^4 , подтвердили этот механизм и показали, что в присутствии третичных аминов и сильных оснований (в частности, CH_3ONa) рост цепей в основном протекает по схеме (VI), т. е. путем присоединения ионизированных молекул NKA, которые реагируют существенно быстрее, чем исходные. Таким образом, взаимодействие NKA с сильными основаниями приводит к его химической активации (резкому повышению нуклеофильности) по схеме (III). Сложный механизм полимеризации NKA в плане рассматриваемой проблемы следует отнести к одному из простейших предельных случаев, так как активатор (основание) взаимодействует только с молекулами мономера и не взаимодействует с растущими цепями [в схеме (II) $i=1$; $j, k=0$]. Аналогичным

образом происходит щелочная полимеризация капролактама, подробно изученная Вихтерле и сотрудниками⁵.

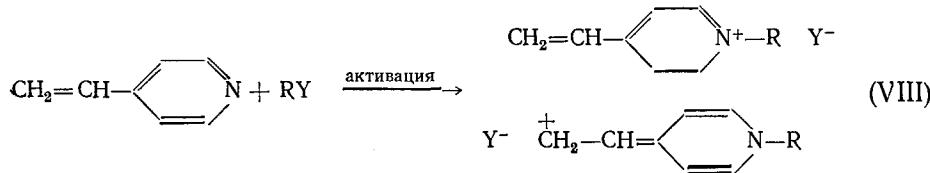
В только что рассмотренном примере активация обусловлена химическим изменением отдельных молекул мономера, а не межмономерных связей, т. е. в соответствии с принятой выше классификацией должна быть приписана внутримолекулярному эффекту.

К другому предельному случаю можно отнести системы, в которых активатор образует достаточно прочные связи с молекулами мономера, активными центрами растущих цепей и звеньями макромолекул, т. е. оказывается составной частью полимера. Недавно показано,⁶⁻¹⁰ что при взаимодействии 4-винилпиридины (4-ВП) с галоидалкилами (реакция Меншуткина) в органических средах (бензол, нитробензол, ацетонитрил, диметилсульфоксид, пропиленкарбонат, метанол) при температурах -5° и выше вместо мономерных четвертичных солей выделяются высокомолекулярные вещества общей формулы:



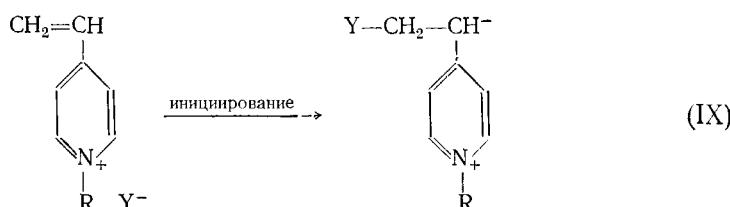
которые не содержат свободных пиридиновых оснований, т. е. происходит спонтанная полимеризация. При избытке 4-ВП образование полимера прекращается одновременно с израсходованием галоидалкила: в системе остается непрореагировавший 4-ВП. Это свидетельствует о тесной связи между солеобразованием и полимеризацией и указывает на то, что в полимеризации участвуют только молекулы 4-ВП, вступившие в реакцию Меншуткина. Сильные ингибиторы радикальной полимеризации (бензоинон, дифенилпироксазил, N-окиси) не тормозят реакцию и не влияют на характеристическую вязкость полимеров. Это позволяет исключить радикальный механизм полимеризации. При проведении реакции между 4-ВП и этилбромидом в среде акрилонитрила и в среде стирола образуются полимеры, не содержащие соответственно нитрильных и стирольных звеньев, т. е. в условиях реакции и стирол, и акрилонитрил ведут себя как растворители и не сополимеризуются с 4-ВП. Это позволяет исключить обычные анионный и катионный механизмы. Перечисленные факты заставили предположить, что полимеризация происходит по специальному механизму, обеспечивающему отбор в полимер только молекул винилпиридиневой соли, образовавшихся в реакции Меншуткина. Предложенный механизм был подтвержден детальными кинетическими измерениями (Алиев, Кабанов, Каргин)⁸⁻¹⁰.

Первой стадией, лимитирующей скорость всего процесса, является реакция Меншуткина:

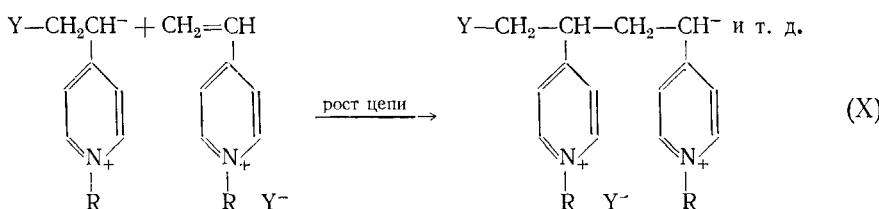


В образовавшейся молекуле мономерной соли, благодаря появлению положительного заряда на атоме азота, происходит значительное сме-

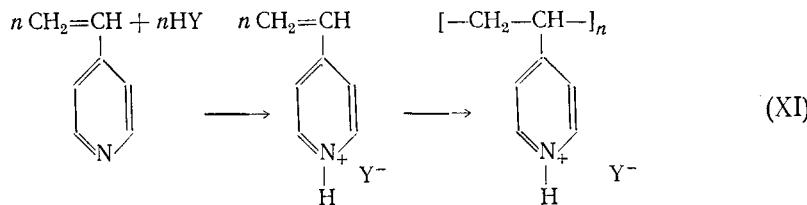
щение π -электронов двойной связи в направлении пиридинового цикла, сопровождающееся резким возрастанием электрофильности двойной связи. Активированный мономер теперь легко присоединяет даже слабые нуклеофильные реагенты. Роль такого реагента в реакции инициирования выполняет анион Y^- :



(Следует отметить, что реакция (IX) имеет глубокие аналогии с хорошо известными процессами пиридинилэтилирования)^{11, 12}. Образовавшийся цвтер-ион начинает реакцию роста цепи, присоединяя следующую молекулу химически активированного мономера:



Молекулы 4-ВП и других мономеров не могут конкурировать с молекулами винилпиридиниевой соли прежде всего потому, что при присоединении любого другого мономера к активному центру должно было бы произойти разделение зарядов противоположного знака, которые в исходном активном центре взаимодействуют через систему π -связей пиридинового цикла, т. е. существенное возрастание энергии системы (потеря сопряжения в цвтер-ионе и электростатический эффект). В рассмотренном примере активатор сам претерпевает химическое превращение, образует прочную связь с мономером, входит в состав полимерной цепи [в схеме (II) $i=1, j$ и k равны степени полимеризации] и не может быть удален из полимера по окончании реакции. Однако химическая активация 4-ВП (равно как и 2-винилпиридина) достигается также действием сильных протонных кислот^{6, 10, 13}. При смешении 4-ВП с серной, азотной, толуолсульфо- и другими кислотами в бензole, диэтиловом эфире и других растворителях при комнатных температурах образуются соответствующие соли поли-4-ВП:

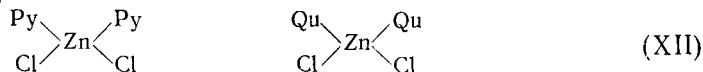


Механизм полимеризации, по-видимому, в основном аналогичен только что описанному, но последующая обработка системы разбавленной щелочью переводит поливинилпиридиний в поливинилпиридин, т. е. активатор легко удаляется из полимера. Замечательно, что при добавлении сильных кислот (в частности, серной) к растворам 4-ВП в стиро-

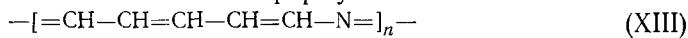
ле полимеризуется только образующаяся соль 4-ВП. Ни избыток 4-ВП, ни стирол в реакцию не вовлекаются.

Таким образом, превращение 4-ВП в четвертичные соли приводит к генерированию активных центров, обладающих исключительно высокой химической селективностью. Растущие цепи в силу особой природы активных центров способны «выбирать» в реакционной системе и присоединять N-алкилированные или протонизованные молекулы мономера.

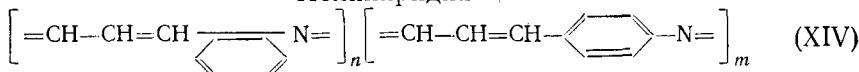
Принципиально близким случаем можно считать полимеризацию и сополимеризацию комплексно-связанных ароматических гетероциклов (пиридина и хинолина) с раскрытием цикла¹⁴⁻¹⁹. Подробно изучена полимеризация стехиометрических комплексов пиридина и хинолина с хлористым цинком:



в интервале температур 250—370°. Нагревание расплавов комплексов пиридина выше 330° и хинолина выше 250° в присутствии протонодержащих возбудителей (HPO₃, H₂O, хлоргидраты пиридина или хинолина) приводит к образованию высокомолекулярных термостойких парамагнитных веществ, растворимых в концентрированных минеральных кислотах, строение которых может быть описано формулами:

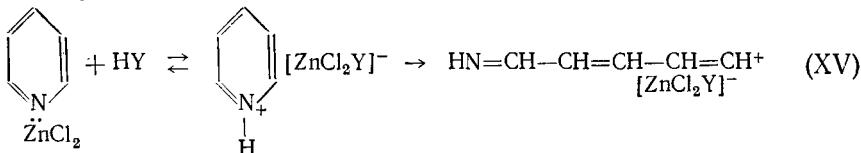


Полипиридин

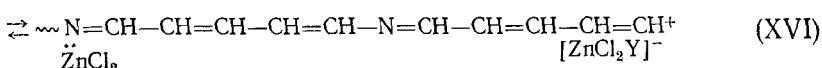
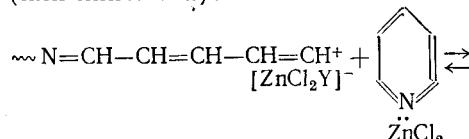


Полихинолин

Кинетическая роль комплексообразователя, по-видимому, сводится к поляризации связи азот — углерод в ароматическом гетероцикле, что облегчает его гетеролитическое расщепление при атаке электрофильным реагентом. Подробные кинетические исследования^{10, 15-17} позволили в качестве наиболее вероятного предложить следующий механизм полимеризации. Инициирование при участии доноров протонов можно представить схемой:



(здесь и далее для простоты изображена только одна из двух молекул пиридина, связанных с каждой молекулой хлористого цинка). Рост цепи осуществляется в результате атаки катионом карбония комплексно-связанного пиридина (или хинолина):

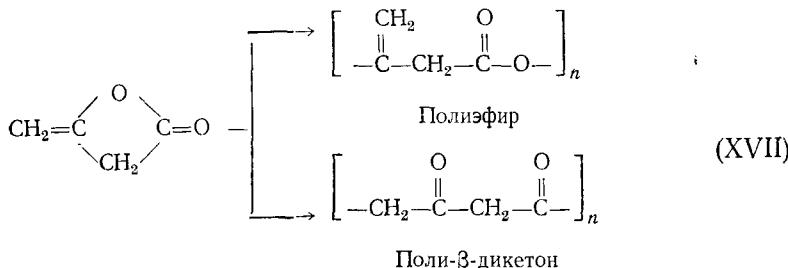


По окончании реакции полимер может быть отделен от комплексообразователя переосаждением водой из концентрированных минеральных кислот.

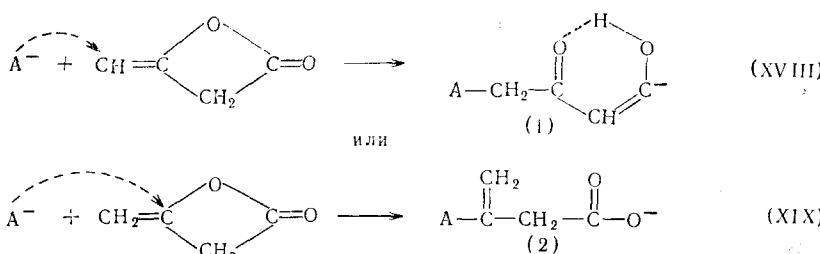
Реакция роста цепи при полимеризации ароматических гетероциклов обратима. Поэтому при данной температуре в системе устанавливается предельная степень конверсии, определяемая равновесной концентрацией мономерного комплекса. Изучение температурной зависимости предельной конверсии показало, что полимеризация комплексов пиридина и хинолина характеризуется *нижней* предельной температурой (для комплекса пиридина $T_{\text{пп}} \approx 300^\circ$, $\Delta H \approx 13$ ккал/моль, $\Delta S \approx 19$ э. е.; для комплекса хинолина $T_{\text{пп}} \approx 240^\circ$, $\Delta H \approx 12$ ккал/моль, $\Delta S \approx 19$ э. е.). Эти термодинамические величины, как было показано выше, включают соответственно разности энталпий и энтропий комплексообразования активатора с полимером и активатора с мономером.

Полимеризацию пиридина и хинолина с раскрытием цикла в отсутствие комплексообразователей осуществить не удается. Таким образом, химическая активация этих мономеров позволяет получить новые полимеры, не доступные при использовании обычных путей синтеза. Несколько лет назад аналогичным приемом удалось получить продукты полимеризации нитрилов по связи $\text{C} \equiv \text{N}$ ^{10, 14, 20-26 *}. В качестве исходных веществ были использованы комплексы нитрилов с координационно-ненасыщенными галогенидами металлов.

Химическое взаимодействие мономеров и растущих цепей с частицами среды может влиять на строение звеньев образующегося полимера. Возможно, что именно этот эффект имеет место при полимеризации дикетена, инициируемой металлическим магнием²⁷. Известно, что в зависимости от природы возбудителя и условий проведения реакции дикетен способен полимеризоваться в полиэфир²⁸ или в поли- β -дикетон²⁹:

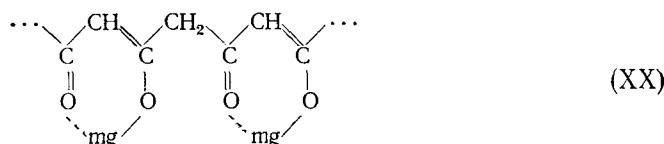


При взаимодействии дикетена с магнием образуются вещества, инициирующие анионную полимеризацию дикетена (механизм инициирования рассмотрен в работе²⁷). При этом получается сополимер, в котором соотношение полиэфирных и поли- β -дикетонных звеньев составляет примерно 1:1. Строение каждого очередного звена определяется направлением нуклеофильной атаки винильной группы мономера растущим анионом:

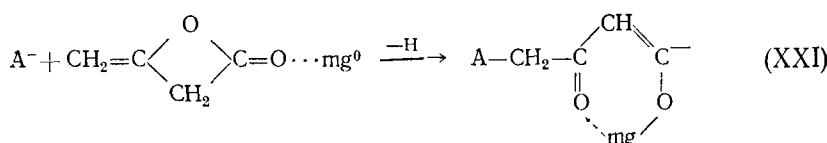


* Приведенные в работе²⁰ термодинамические соображения о полимеризации комплексно-связанных нитрилов ошибочны.

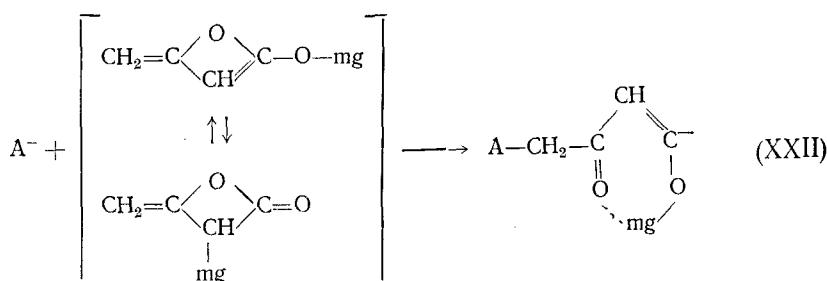
Однако в том случае, если полимеризацию осуществляют в присутствии избытка высокодисперсного металлического магния, диспергированного в реакционной системе, в ходе реакции происходит выделение водорода и образуется полихелат, не содержащий сложноэфирных звеньев:



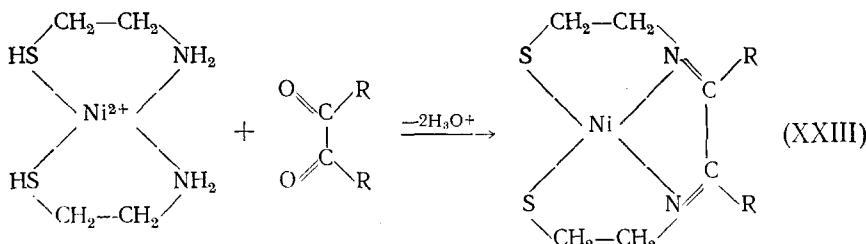
который после обработки кислотой превращается в поли- β -дикетон (mg соответствует эквиваленту магния). Можно предположить, что в последнем случае в полимеризацию вступают молекулы мономера, связанные с магнием, и реакция происходит по одной из следующих схем:



или



Образующийся хелатный анион стабильнее, чем анион (1) в схеме (XVIII) и анион (2) в схеме (XIX). Поэтому реакция направляется исключительно в сторону образования β -дикетонных звеньев. Иными словами, новый мономер, который получается при взаимодействии дикетена и магния, химически активирован для формирования поли- β -дикетона. Следует отметить, что в химии низкомолекулярных соединений известен ряд примеров, когда вещества, способные координировать исходные и конечные продукты, оказывают решающее влияние на направление химического превращения (см., например,³⁰). В качестве одного из многочисленных примеров можно привести синтез шиффовых оснований из β -меркаптоэтилена и α -дикетонов в присутствии ионов двухвалентного никеля (Томпсон и Буш³¹):



В результате реакции образуется соединение с существенно более прочным хелатным узлом, чем исходное. В отсутствие комплексообразователя вместо шиффова основания получаются тиазолины и меркаптали. Использование подобного принципа при синтезе полимеров может представить значительный интерес.

3. Межмолекулярный эффект

Во всех рассмотренных до сих пор системах химическую активацию следует рассматривать как проявление внутримолекулярного эффекта. Однако химическое взаимодействие мономера с частицами среды отнюдь не всегда вызывает перераспределение электронной плотности, затрагивающее реакционные центры мономерных молекул, ответственные за полимеризацию. Тем не менее такое взаимодействие может привести к

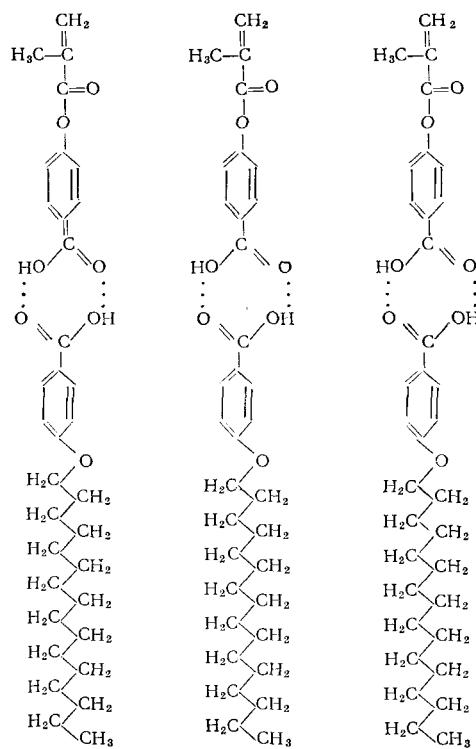


Рис. 1. Структура смектического слоя жидкого кристалла комплекса *p*-метакрилилоксибензойной и *p*-цетилюксобензойной кислот ³²

значительному ускорению полимеризации, т. е. к активации мономера в широком смысле этого слова, если в результате происходит изменение распределения реагирующих частиц и (или) ориентация реакционных центров, благоприятствующие росту цепей (межмолекулярный эффект).

Превосходным примером служит инициированная перекисью бензоила полимеризация *p*-метакрилилоксибензойной кислоты (МОБК) в присутствии *p*-цетилюксобензойной кислоты (ЦОБК), изученная недавно Америком, Константиновым и Кренцелем ³². В растворе диметилформами-

да МОБК полимеризуется в соответствии с закономерностями, характерными для обычных радикальных процессов (порядок по инициатору 0,5; порядок по мономеру 1,1). Эквимолекулярная смесь МОБК и ЦОБК в интервале температур 87—133° образует смектические жидкые кристаллы. Строение смектического слоя такого кристалла представлено на рис. 1. Скорость полимеризации и молекулярный вес полимера, образующегося в жидких кристаллах, оказываются существенно выше, чем в растворе (при одинаковых концентрациях мономера молекулярный вес меняется от $5 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^5$). Порядок реакции по мономеру приближается к 0. Совершенно очевидно, что возникновение водородных связей между МОБК и ЦОБК не может оказывать *непосредственного* влияния на реакционность винильных групп мономера. Ускорение полимеризации и возрастание молекулярного веса, видимо, обусловлено существованием в системе лабильных мономерных «заготовок», которые, как было показано ранее³³⁻³⁵, благоприятствуют росту полимерных цепей. Не исключено, что «организованное» расположение двойных связей в смектических слоях влияет и на механизм элементарного акта роста цепи. В этом смысле значительный интерес представляют обнаруженные различия в температурном ходе микротактичности полимеров, образующихся в растворе и в жидком кристалле (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Температурная зависимость микротактичности поли-*p*-метилоксибензойной кислоты (поли-МОБК)³², измеренная методом ЯМР после превращения поли-МОБК в полиметилметакрилат

| Температура полимеризации, °С | В растворе | | | В жидком кристалле | | |
|-------------------------------|------------|----------|----------|--------------------|----------|----------|
| | <i>i</i> | <i>h</i> | <i>s</i> | <i>i</i> | <i>h</i> | <i>s</i> |
| 0 | 6,2 | 18,8 | 75,0 | | | |
| 40 | 7,0 | 23,3 | 69,7 | | | |
| 90 | 8,2 | 28,8 | 63,0 | 8,0 | 44,0 | 48,0 |
| 110 | 8,7 | 30,1 | 61,2 | 8,0 | 45,0 | 47,0 |
| 130 | | | | 8,0 | 45,0 | 47,0 |

При полимеризации МОБК в растворе процентное содержание изотактических (*i*), гетеротактических (*h*) и синдиотактических (*s*) триад в полимере меняется «нормальным» образом ($\Delta(\Delta H^+) = 1025$ ккал/моль; $\Delta(\Delta S^+) = 0,5$ э. е.). При полимеризации в жидком кристалле изомерный состав полимера существенно отличается и вообще не зависит от температуры ($\Delta(\Delta H^+) \approx 0$; $\Delta(\Delta S^+) = 0,8$ э. е.). Приведенные данные по меньшей мере указывают на различие в энергетике переходных состояний в растворе и в жидком кристалле.

Следует отметить также, что в отсутствие ЦОБК при температурах выше 100° скорость деполимеризации поли-МОБК соизмерима со скоростью его образования. Поэтому при проведении реакции в растворе устанавливается полимеризационно-деполимеризационное равновесие, и выход полимера не достигает 100 %. Полимеризация в жидкокристаллическом состоянии вплоть до температуры плавления жидких кристаллов приводит к полному превращению мономера в полимер. Таким образом, активатор в данном случае оказывает влияние не только на кинетику, но и на термодинамику полимеризации.

Межмолекулярный эффект «в чистом виде» проявляется при полимеризации в соединениях включения^{36, 37}. Известно, что мочевина и тиомочевина в присутствии некоторых органических веществ образуют тетрагональные кристаллы с трубчатыми каналами молекулярного диаметра, которые заполняются молекулами органического вещества. Некоторые виниловые соединения и диены, располагаясь в таких каналах, выстраиваются в линейные последовательности и могут быть быстро заполимеризованы под действием ускоренных электронов, γ -или рентгеновых лучей. При облучении электронами соединений включения 1,3-бутадиена с мочевиной и 2,3-диметилбутадиена с тиомочевиной образуются соответствующие кристаллические 1,4-транс-полидиены^{36, 37}, хотя радиационная полимеризация этих мономеров в блоке или в растворе, как известно, всегда приводит к нерегулярным полимерам смешанного строения. Слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие со стенками каналов не может вызвать ощутимого перераспределения электронной плотности в отдельных молекулах мономера. Поэтому химические следствия, проявляющиеся при полимеризации в соединениях включения, в частности резкое возрастание относительной скорости 1,4-транс-присоединения диенов, следует в первую очередь приписать благоприятной взаимной ориентации двойных связей исходных мономерных последовательностей, т. е. межмолекулярному эффекту. Строго говоря, термин «химическая активация» если и применим к описанному явлению, то лишь с теми же оговорками, с которыми термин «химическое соединение» применим к соединениям включения.

Продолжая эту линию, можно сослаться на известное явление резкого увеличения скорости полимеризации при кристаллизации жидких и стеклообразных мономеров^{33-35, 38}. Показано, что ускорение тесно связано с возникновением на границе кристаллической и аморфной фаз подвижных упорядоченных агрегатов из мономерных молекул — «лабильных заготовок»³⁸, т. е. также обусловлено межмолекулярным эффектом. Однако в данном случае факторы, приводящие к возникновению «лабильных заготовок», имеют не химическую, а физическую природу: понятие «химическая активация» вырождается.

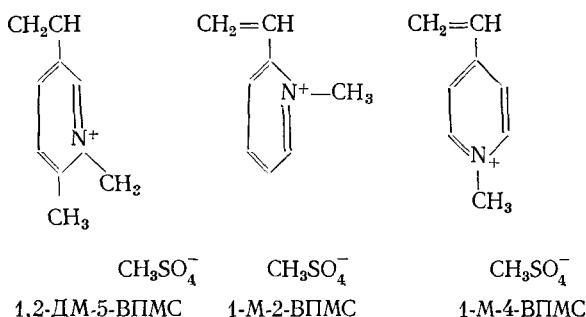
4. Совместное проявление внутри- и межмолекулярного эффектов. Макромолекулярные «матрицы»

В ряде случаев внутримолекулярный и межмолекулярный эффект при химической активации проявляются совместно.

Выше отмечалось, что четвертичные соли 4-ВП и галоидалкилов спонтанно полимеризуются в органических средах *in statu nascendi*. В соответствии с рассмотренным механизмом полимеризации следует ожидать, что четвертичные соли винилпиридинов, у которых двойная связь находится в положении 5 или 3 и, следовательно, поляризована слабее, должны быть менее склонны к спонтанной полимеризации. Действительно, при взаимодействии 2-метил-5-винилпиридина (МВП) с этилбромидом, метилиодидом, диметилсульфатом и др. в органических растворителях (ацетон, этилацетат и пр.) полимеризация не происходит: в осадок выпадают кристаллические мономерные соли. Соли 4-ВП и 2-ВП, анионы которых обладают относительно малой нуклеофильностью, при пониженных температурах в органических растворителях также удается получить в мономерной форме. Все эти мономеры, однако, спонтанно полимеризуются в концентрированных водных растворах.

Каргиним, Кабановым и Патрикеевой^{7, 8, 10, 39-41} изучена спонтанная полимеризация 1,2-диметил-5-винилпиридинийметильсульфата (1,2-

ДМ-5-ВПМС) 1-метил-2-винилпиридинийметилсульфата (1-М-2-ВПМС) и 1-метил-4-винилпиридинийметилсульфата (1-М-4-ВПМС) в воде:

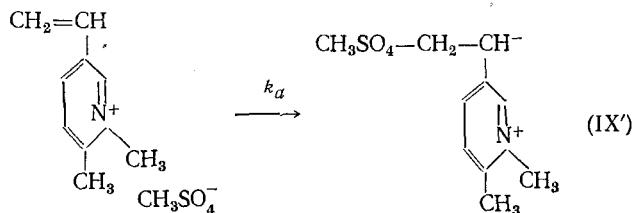


Было установлено, что CO₂, NaHCO₃ (находящийся в равновесии с CO₂) и SO₂ являются сильными ингибиторами спонтанной полимеризации. Этот факт исключает предположение Шайлака⁴² о радикальном инициировании и хорошо согласуется с предложенным выше специфическим анионным механизмом полимеризации солей 4-ВП в органических средах. Тогда ингибирование можно считать результатом присоединения CO₂ или SO₂ к карбаниону активного центра.

Присутствие или специальное добавление этих ингибиторов приводит к возникновению индукционных периодов на кинетических кривых. На примере 1,2-ДМ-5-ВПМС показано, что продолжительность индукционного периода τ связана со скоростью генерирования активных центров v_a простым соотношением, характерным для сильных ингибиторов:

$$\tau = [\text{ингибитор}] / v_a \quad (2)$$

Отсюда возможность прямого измерения v_a . Можно ожидать, что скорость образования активных центров по реакции типа (IX) (стр. 221) будет тем выше, чем сильнее поляризована двойная связь в молекуле четвертичной соли. Действительно величины v_a , определенные по экспериментальным значениям τ и вычисленные с помощью уравнения (2), в случае 1-М-2-ВПМС и 1-М-4-ВПМС оказались на 3,5—4 порядка выше, чем в случае 1,2-ДМ-5-ВПМС (для 1,2-ДМ-5-ВПМС в интервале температур 10—35° k_a меняется от $2,8 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-7}$ мин.⁻¹). На примере 1,2-ДМ-5-ВПМС установлен первый порядок реакции инициирования по мономеру, что находится в полном согласии со схемой типа (IX), т. е.:



Вместе с тем кинетические кривые полимеризации в концентрированных водных растворах (2,5 моль/л и выше) вплоть до значений глубины превращения (q), близких к 1, хорошо спроямляются в координатах первого порядка (рис. 2). Это означает, что суммарная реакция также имеет первый порядок по мономеру. Однако начальная скорость превращения (dg/dt)₀ резко падает при понижении исходной концентрации мономеров [M]₀ (рис. 3), хотя для обычной реакции первого порядка эта величина вообще не должна быть функцией [M]₀. Одновременно наблюдается

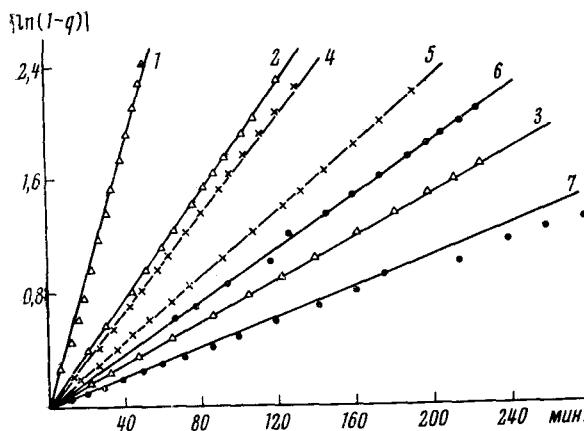


Рис. 2. Кинетические кривые спонтанной полимеризации винилпиридиниевых солей, построенные в координатах первого порядка: 1, 2, 3 — 1-метил-4-винилпиридинийметилсульфат; 4, 5 — 1-метил-2-винилпиридинийметилсульфат; 6, 7 — 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат. Концентрации мономеров: 1, 2, 3 — 3,5 моль/л; 4, 5 — 4 моль/л; 6 — 3 моль/л; 7 — 2,5 моль/л. Температуры полимеризации: 1 — 40°; 2, 6, 7 — 25°; 3, 5 — 35°; 4 — 30°

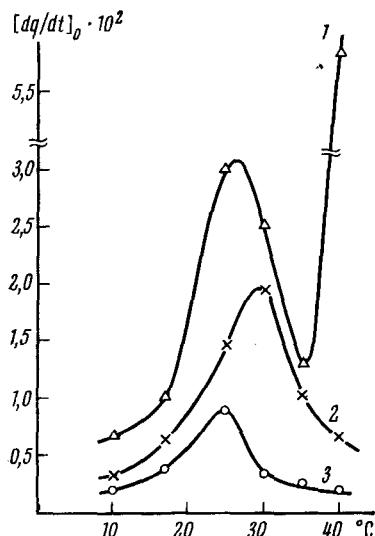


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации винилпиридиниевых солей от температуры. 1 — 1-метил-4-винилпиридинийметилсульфат, концентрация 4 моль/л; 2 — 1-метил-2-винилпиридинийметилсульфат, концентрация 4 моль/л; 3 — 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат, концентрация 3 моль/л

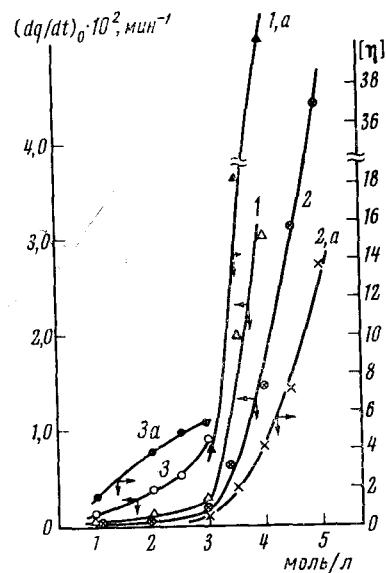


Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации винилпиридиниевых солей и характеристической вязкости образующихся полимеров от концентрации мономеров. 1, 1а — 1-метил-4-винилпиридинийметилсульфат; 2, 2а — 1-метил-2-винилпиридинийметилсульфат; 3, 3а — 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат. Температура 25°. Вязкости измерены в 0,05 N водных растворов КВг

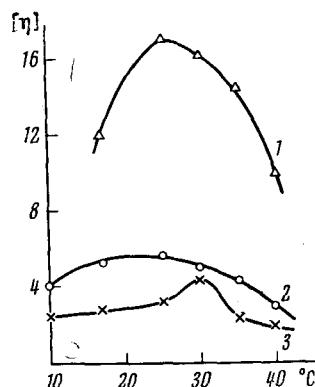


Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости поливинилпиридиниевых солей от температуры полимеризации. Условия реакции и символы — те же, что на рис. 4

сильное падение характеристических вязкостей (молекулярных весов) образующихся полимеров (рис. 3). Совершенно необычна также температурная зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса. При повышении температуры скорость полимеризации и характеристическая вязкость проходят через максимум (рис. 4 и 5).

Все попытки объяснить совокупность полученных экспериментальных данных на основе обычных представлений гомогенной кинетики не привели к успеху. Однако наблюдавшиеся закономерности легко получают объяснение, если принять, что в концентрированных растворах мономерных солей присутствуют упорядоченные агрегаты («лабильные заготовки»), время жизни которых больше или, по крайней мере, соизме-

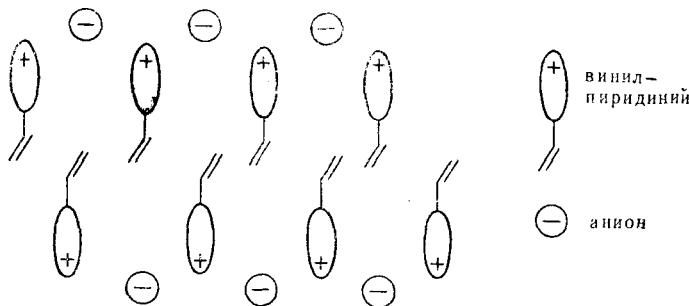


Рис. 6. Гипотетическое строение организованного агрегата в концентрированном водном растворе винилпиридinium соли

римо со временем образования цепи, как это имеет место в жидкокристаллах. Гипотетическое строение упорядоченного агрегата представлено на рис. 6. При таком расположении частиц в агрегате двойные связи образуют «прослойки», стабилизированные гидрофобным взаимодействием. Предполагается, что «организованные» молекулы мономера, сохраняющие достаточную подвижность, легко полимеризуются, если в упорядоченный слой попадает активный центр. Двойной электрический слой препятствует проникновению заряженных частиц, в частности ионов H_3O^+ к растущим цепям и гибели карбанионов путем присоединения протонов. Поэтому скорость полимеризации не зависит от pH среды в интервале от 2 до 9. Незаряженные молекулы CO_2 и SO_2 , в отличие от протонов, легко проникают к активным центрам и ингибируют процесс.

Основываясь на независимости молекулярного веса от глубины превращения (что было показано экспериментально и доказывает выполнение условия стационарности), выражение для скорости полимеризации можно записать в виде:

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_i \bar{v} \quad (3)$$

где $[M]$ — текущая концентрация мономера, \bar{v} — средняя длина кинетической цепи, v_i — скорость инициирования. Обнаруженный на опыте первый порядок реакции инициирования по мономеру означает, что

$$v_i = \varphi k_a [M] \quad (4)$$

где k_a — константа скорости генерирования активных центров по реак-

ции типа (IX'), φ — эффективность инициирования. Замечая, что $q = (M_0 - M)/M_0$ и подставляя (4) в (3), получаем:

$$\frac{dq}{dt} = \bar{v}\varphi k_a (1 - q) \quad (5)$$

При высоких значениях $[M]_0$ экспериментальная зависимость q от времени описывается уравнением:

$$-\ln(1 - q) = \bar{v}\varphi k_a t \quad (6)$$

которое получается интегрированием уравнения (5). Если принять, что активный центр, достигнув границы упорядоченного агрегата, немедленно гибнет, присоединив протон или молекулу воды, то величина \bar{v} , естественно, должна быть связана с протяженностью упорядоченных агрегатов. В сильно концентрированных системах образование макромолекулы не приводит к разрушению соседних упорядоченных областей. Поэтому \bar{v} не зависит от глубины превращения ($\bar{v} = \text{const.}$), и кинетика полимеризации описывается обычным уравнением первого порядка. Однако разбавление исходной системы или достаточное повышение температуры приводит к уменьшению размеров («плавлению») упорядоченных областей и к наблюдаемому на опыте падению скорости и молекулярного веса. Справедливость этих рассуждений подтверждается резким падением вязкости растворов 1,2-ДМ-5-ВПМС при разбавлении (рис. 7) и при повышении температуры, которое наблюдается в той же области концентраций и температур, что и падение скорости и молекулярного веса.

Одну из причин возрастания скорости с температурой в области более низких температур следует приписать положительному температурному коэффициенту реакции инициирования (в случае 1,2-ДМ-5-ВПМС $E_a \approx 7$ ккал/моль). Таким образом, максимумы на кривых температурной зависимости скорости можно объяснить наложением двух противоположно действующих факторов — увеличение скорости инициирования и разрушение «лабильных заготовок». Это объяснение, однако, недостаточно для интерпретации экстремальной зависимости молекулярного веса от температуры. Тем не менее, если принять, что обрыв цепи происходит не только на границах упорядоченных агрегатов, но и с некоторой вероятностью внутри них (например, на молекулах воды, иногда проникающих в гидрофобные области), то экстремальная температурная зависимость молекулярного веса также получает удовлетворительное объяснение. Действительно, максимальная средняя длина цепей, которые могут образоваться при данных условиях, (\bar{v}_{\max}) определяется средней

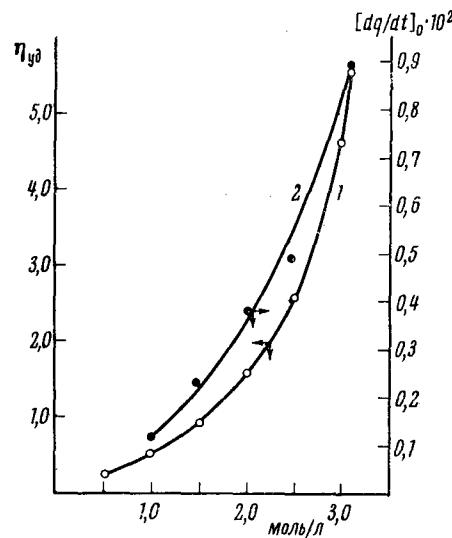


Рис. 7. Зависимость удельной вязкости водного раствора (1) и скорости полимеризации (2) 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата от концентрации мономера. Вискозиметрические и кинетические измерения проведены при 25°

длиной заготовок. В отсутствие передачи среднечисловую степень полимеризации \overline{DP} можно выразить в виде:

$$\overline{DP} = (1 - \lambda) \bar{v}_{\max} + \lambda \frac{k_p}{k_t} \quad (7)$$

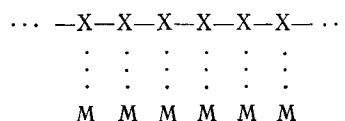
где k_p — константа скорости роста, k_t — константа скорости обрыва внутри заготовки, λ — доля цепей, погибающих, не достигнув конца заготовки. Если энергия активации роста цепи выше, чем энергия активации обрыва внутри заготовки, то при низких температурах большинство цепей обрывается внутри заготовок ($\lambda \approx 1$), и \overline{DP} определяется отношением k_p/k_t , а ее температурный ход — разностью энергий активации роста и обрыва. В этой области температур \overline{DP} возрастает с повышением температуры. При высоких температурах, когда происходит «плавление» и уменьшение размеров упорядоченных агрегатов, \bar{v}_{\max} падает и становится меньше k_p/k_t . Тогда большая часть цепей гибнет на краях заготовок ($\lambda \approx 0$), и \overline{DP} определяется сильно упавшей величиной \bar{v}_{\max} . В отсутствие передачи цепи скорость полимеризации можно представить в виде:

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_i \left[(1 - \lambda) \bar{v}_{\max} + \lambda \frac{k_p}{k_t} \right] \quad (8)$$

Это выражение объясняет однотипный характер зависимости скорости полимеризации и молекулярного веса от условий проведения реакции, наблюдаемые на опыте *.

Таким образом, для объяснения закономерностей спонтанной полимеризации винилпиридиневых солей в концентрированных водных растворах представление о химической активации мономера в результате внутримолекулярного эффекта (поляризация двойной связи в кватернизованной молекуле) оказалось недостаточным. Данные кинетических измерений потребовали дополнительно ввести представления о «лабильных заготовках», возникающих как результат межмолекулярного взаимодействия в реакционной системе, т. е. о межмолекулярном эффекте.

Комбинированное проявление внутри- и межмолекулярного эффектов химической активации тесно связано с проблемой «матричной» полимеризации. Представим себе, что частицы активатора X химически связаны в длинные последовательности. Тогда при добавлении мономера образуется система:



Мономер и «матрицу» можно выбрать так, чтобы реакционная способность M , связанных с X , оказалась существенно выше, чем свободных M . Тогда на каждой последовательности X_n из активированных молекул мономера вырастет цепочка M_n .

* Исключение составляет поведение 1-М-4-ВПМС в интервале температур 35—40° (рис. 4). После прохождения скорости полимеризации через максимум, несмотря на продолжающееся падение молекулярного веса, скорость реакции внезапно возрастает почти в 6 раз, что соответствует эффективной энергии активации ~ 70 ккал/моль. При этом кинетические кривые полимеризации при 40° по-прежнему спрятываются в координатах 1-го порядка (рис. 2, кривая 1). Наблюдаемый эффект может быть связан с внезапной перестройкой агрегатов в узком температурном интервале.

В качестве интересного примера можно привести реакцию, описанную недавно Фурукава и сотрудниками⁴³. Изучая взаимодействие ацетальдегида с активной окисью алюминия, японские исследователи обнаружили, что адсорбированный мономер полимеризуется с большими выходами при -70° и образует аморфный каучукоподобный полиацеталь. В ИК спектре ацетальдегида, адсорбированного на окиси алюминия, наблюдается сильный сдвиг полосы поглощения карбонильной группы в

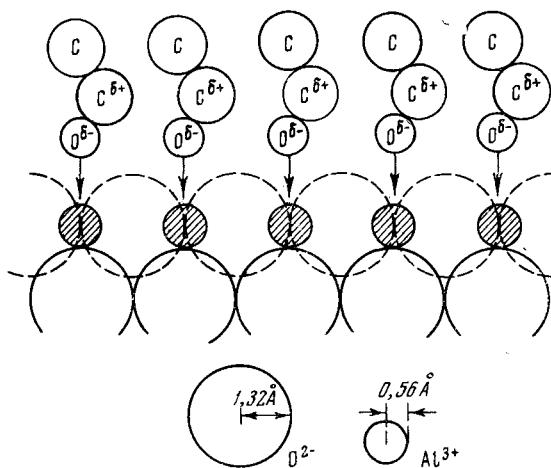


Рис. 8. Ацетальдегид, адсорбированный на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁴³

длинноволновую область, по сравнению с жидким мономером (6,4 вместо 5,8 μ), что указывает на значительную поляризацию связи $\text{C}=\text{O}$ (внутримолекулярный эффект). Авторы⁴³ полагают, что при адсорбции происходит также упорядочение молекул ацетальдегида в адсорбционном слое, как показано на рис. 8 (межмолекулярный эффект). Оба фактора способствуют быстрому росту полимерных цепей, т. е. приводят к активации мономера.

Описанное выше явление химической активации двойных связей 4-ВП при превращении его в четвертичную соль позволило недавно Каргину, Кабанову и Каргиной осуществить полимеризацию на макромолекулярных «матрицах»^{7, 8, 10, 13, 44}. В качестве матриц были использованы полистиролсульфокислота (ПССК), полиэтиленсульфокислота (ПЭСК) и полиакриловая кислота (ПАК). Во всех случаях 4-ПВ в эквивалентном количестве хемосорбируется на поликислотах, активируется и полимеризуется по описанному выше механизму. В результате образуются полисоли — спаренные макромолекулы поликислоты и полиоснования (рис. 9). Молекулы 4-ВП, которым не хватило места на «матрицах», остаются неактивными и в реакции не участвуют.

Полимеризация 4-ВП на поликислотах, если степень нейтрализации поликислоты (т. е. степень заполнения «матрицы») близка к 1, быстро протекает при комнатной температуре даже в очень разбавленных водных растворах, так как независимо от средней концентрации частицы активированного мономера группируются вдоль цепей полимерного активатора. Однако скорость полимеризации сильно зависит от степени заполнения, резко возрастаая при приближении ее к 1. Вопрос о влиянии степени заполнения «матрицы» на скорость процесса является

кардинальным, так как он непосредственно связан с выяснением характера взаимодействия между субстратом и активатором.

Сильную зависимость скорости полимеризации от степени заполнения α можно объяснить, исходя из двух различных предположений.

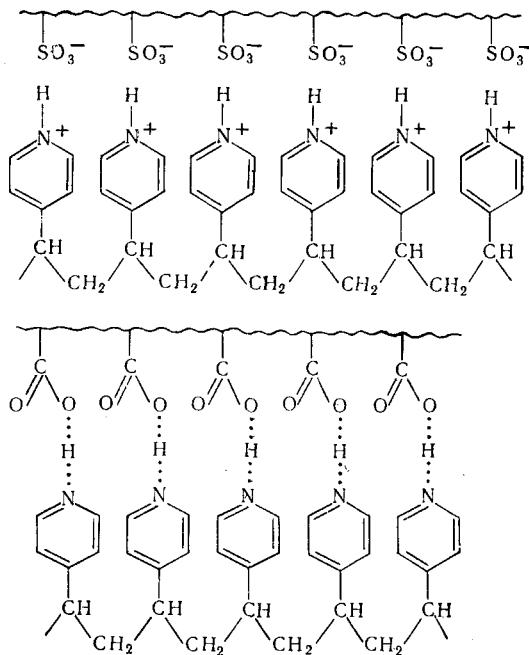


Рис. 9. Строение продукта «матричной» полимеризации

Первое из них сводится к следующему. Допустим, что винилпиридиневые катионы, образующиеся при нейтрализации поликислоты, жестко связываются с ее звенями и не могут мигрировать вдоль «матрицы». Тогда вероятность образования непрерывной последовательности из *p*-активированных молекул 4-ВП:

$$\omega_p = \alpha^{p-1} (1 - \alpha) \quad (9)$$

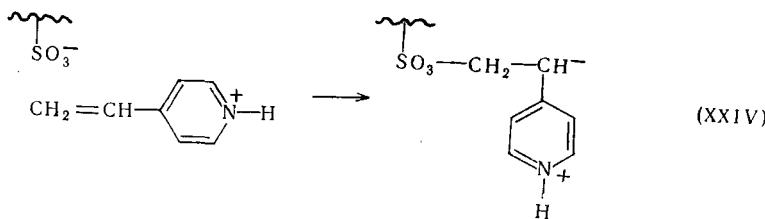
Средняя длина непрерывных последовательностей при данном значении α :

$$\bar{v} = \sum_1^{\infty} p \omega_p = \sum_1^{\infty} p \alpha^{p-1} (1 - \alpha) = \frac{1}{1 - \alpha} \quad (10)$$

Если принять, что длина кинетической цепи определяется длиной непрерывной последовательности активированных молекул на матрице, то при условии, что инициирование возможно в любом звене этой последовательности, начальная скорость полимеризации:

$$v_p = v_i \frac{\bar{v}}{2} = \frac{v_i}{2(1 - \alpha)} \quad (11)$$

где v_i — скорость инициирования. Принимая далее, что реакция инициирования имеет первый порядок по мономеру (см. выше), т. е. происходит по схеме:



можно написать:

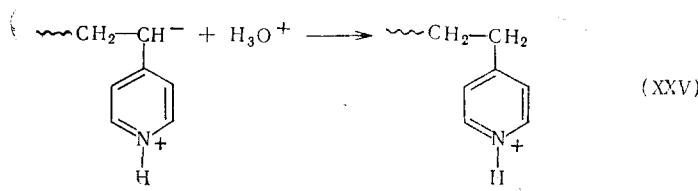
$$v_i = k_i [M] = k_i \alpha [C] \quad (12)$$

где k_i — константа скорости инициирования, $[M]$ — концентрация мономера, $[C]$ — концентрация поликислоты. Подставляя (12) в (11), получаем:

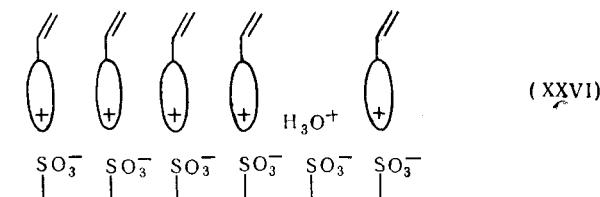
$$v_p = 1/2 k_i [C] \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (13)$$

Уравнение (13) предсказывает сильное возрастание начальной скорости полимеризации при приближении α к 1 (обращение v_p в бесконечность при $\alpha = 1$ обусловлено сделанным при выводе упрощением, что «матрицы» имеют бесконечную протяженность).

Второе возможное объяснение основано на допущении, что активированные молекулы 4-ВП могут перемещаться в некотором объеме вдоль «матрицы», а длина кинетической цепи при $\alpha < 1$ связана с вероятностью гибели активного центра на неотитрованных гидроксониевых ионах по схеме:



В самом деле, «конструкция» реакционной системы, образующейся при титровании поликислоты 4-ВП, в отличие от принятой для случая полимеризации винилпиридиниевых солей в концентрированных водных растворах (стр. 230), не может обеспечить электростатическую защиту активного центра от неотитрованных протонов. Эту конструкцию можно изобразить следующим образом:



В областях, где матрица не заполнена мономером, вероятность встречи активного центра с гидроксониевыми ионами, которые удерживаются вблизи таких областей благодаря электростатическому взаимодействию

с полианионом, очень велика. Тогда скорость обрыва v_t выразится уравнением:

$$v_t = k_t n [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (14)$$

где k_t — константа скорости обрыва, n — концентрация активных центров.

Средняя длина кинетической цепи при малых конверсиях, когда изменением концентрации активированного мономера можно пренебречь, дается уравнением:

$$\bar{v} = \frac{k_p n [\text{M}]}{k_t n [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{k_p \alpha [\text{C}]}{k_t [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (15)$$

Начальная скорость полимеризации:

$$v_p = v_t \bar{v} = \frac{k_t k_p}{k_t} C^2 \frac{\alpha^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (16)$$

где k_p — константа скорости роста цепи. Замечая, что для сильной кислоты

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]_0}$$

где $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ — концентрация гидроксониевых ионов в неотитрованной кислоте, окончательно имеем:

$$v_p = \frac{k_t k_p \alpha^2 [\text{C}]}{k_t (1 - \alpha)} \quad (17)$$

Уравнение (17), как и уравнение (13), предсказывает очень резкое возрастание начальной скорости полимеризации при стремлении α к 1.

Чтобы выяснить, какое из двух предположений справедливо, нужно «испортить» «матрицы», оттитровав их перед добавлением 4-ВП каким-либо неполимеризующимся основанием, например, щелочью. Тогда, если β — степень предварительной нейтрализации, а суммарная степень нейтрализации по-прежнему α , уравнение (13) превращается в уравнение (13'):

$$v_p = \frac{1}{2} k_t [\text{C}] \frac{\alpha - \beta}{1 - (\alpha - \beta)} \quad (13')$$

а уравнение (17) — в уравнение (17')

$$v_p = \frac{k_t k_p (\alpha - \beta)^2 [\text{C}]}{k_t (1 - \alpha)} \quad (17')$$

Из (13') и (17') следует, что в предположении о жестком закреплении винилпиридиниевых ионов на макромолекулах поликислоты теория предсказывает значительно большую чувствительность скорости превращения к предварительной нейтрализации в области α , близких к 1, чем в предположении об обрыве на гидроксониевых ионах.

Чтобы выяснить, какое же из двух кинетических уравнений описывает реальный процесс, были поставлены две серии опытов. В первой серии 0,0119 N водный раствор ПЭСК титровали 0,076 N водным раствором 4-ВП до pH 5,6, что соответствует $\alpha \approx 0,999$. Во второй серии тот же раствор ПЭСК наполовину оттитровывали раствором NaOH, а затем добавлением раствора 4-ВП также доводили pH до 5,6. Таким образом, в первой серии опытов $\beta = 0$, $\alpha \approx 0,999$, во второй серии опытов $\beta = 0,5$, $\approx 0,999$. Скорость полимеризации контролировали спектрофотометрически. Оказалось, что в растворах, где $\beta = 0$, скорость превращения в 3,6—3,9 раза выше, чем в растворах, где $\beta = 0,5$.

Теперь остается сопоставить полученный результат с предсказываемыми теорией.

Относительное уменьшение скорости полимеризации γ' в предположении о жестком закреплении активированных мономеров, можно найти, поделив (13) на (13'):

$$\gamma' = \frac{\alpha(1-\alpha+\beta)}{(1-\alpha)(\alpha-\beta)} \quad (18)$$

Подставляя значения α и β , заданные в эксперименте, получаем $\gamma' \approx 1000$, т. е. скорость полимеризации на «испорченной матрице» должна была бы быть в 1000 раз ниже, чем на матрице, отитированной только 4-ВП. Относительное уменьшение скорости полимеризации γ'' в предположении о миграции винилпиридиниевых ионов вдоль молекул поликислоты и гибели активных центров на неотитированных протонах получаем, поделив (17) на (17'):

$$\gamma'' = \frac{\alpha^2}{(\alpha-\beta)^2} \quad (19)$$

для заданных значений α и β $\gamma'' \approx 4$, что находится в хорошем согласии с экспериментом.

Замечательно, что морфология продуктов полимеризации 4-ВП на поликислотах тесно связана с формой «матрицы» в растворе. Электронно-микроскопические исследования показали, что при полимеризации в метаноле, где макромолекулы поликислоты свернули в глобулы, полисоль образуется в виде неупорядоченных глобулярных агрегатов. При полимеризации в воде, где матрицы ионизированы и распрямлены, получаются отчетливо выраженные фибрillлярные структуры^{7, 8, 10, 13}.

Таким образом, химическая активация 4-ВП поликислотами действительно обусловлена сочетанием внутримолекулярного и межмолекулярного эффектов. Следует подчеркнуть, что для осуществления процессов с заметными скоростями в водных средах недостаточно одного превращения молекул 4-ВП в винилпиридиниевые ионы. В разбавленных водных растворах солей 4-ВП и низкомолекулярных кислот спонтанная полимеризация практически не происходит. В эквимолярных смесях 4-ВП и ледяной уксусной кислоты в течение нескольких дней образуются лишь следы полимера. В то же время 50%-ное превращение соли 4-ВП и ПАК в полисоль в 0,092 N водном растворе при 20—50° достигается за 35—3 мин. (суммарная энергия активации 26,4 ккал/моль). Можно полагать, что и в этом случае образование «лабильных» заготовок из активированных мономерных молекул играет весьма существенную роль, так как наблюдаемые ускорения при переходе от низкомолекулярных активаторов к высокомолекулярным трудно объяснить только концентрационным эффектом.

Полимеризация на макромолекулярных активаторах моделирует, разумеется, еще в очень низком приближении синтез полимерных цепей в живых клетках. Хорошо известно, что предварительная химическая активация субстрата — один из фундаментальных принципов биохимических процессов.

5. Химическая активация при радикальной полимеризации

Известно, что свойства свободных радикалов и скорости радикальных реакций сравнительно мало зависят от свойств среды (в частности, от ее полярности). Это справедливо, однако, лишь в тех случаях, когда частицы среды не способны к специальному химическому или полухимическому взаимодействию с реагирующими частицами. Даже отно-

сительно слабое химическое взаимодействие функциональных групп радикала или мономера со средой может оказывать влияние на константы скорости роста цепи в радикальных процессах.

Систематическое исследование роли органических комплексообразователей в радикальной сополимеризации предприняли недавно Рябов, Семчиков и сотрудники⁴⁵. Они показали, в частности, что введение доноров протонов в систему: стирол (Ст) — 2-ВП заметно меняет состав сополимеров, образующихся при радикальном инициировании, и, что особенно важно, характер кривых состава. В табл. 2 представлены зна-

ТАБЛИЦА 2

Влияние органических комплексообразователей на константы сополимеризации стирола (M_1) и 2-винилипирива (M_2).⁴⁵

| Комплексообразователь | pK | r_1 | r_2 | $r_1 \times r_2$ |
|-----------------------|------|------------------|------------------|------------------|
| — | — | $0,57 \pm 0,05$ | $1,33 \pm 0,08$ | 0,758 |
| Этанол | 18 | $0,486 \pm 0,07$ | $0,862 \pm 0,08$ | 0,418 |
| Метанол | 16 | $0,426 \pm 0,05$ | $0,607 \pm 0,06$ | 0,258 |
| Фенол | 9,95 | $0,253 \pm 0,06$ | $0,549 \pm 0,07$ | 0,139 |
| Уксусная кислота | 4,75 | $0,16 \pm 0,04$ | $0,36 \pm 0,07$ | 0,058 |

чения относительных активностей и их произведений при сополимеризации Ст и 2-ВП в присутствии различных доноров протонов, взятых в отношении к 2-ВП, равном примерно 1:1,5. В этой же таблице приведены значения pK изученных комплексообразователей.

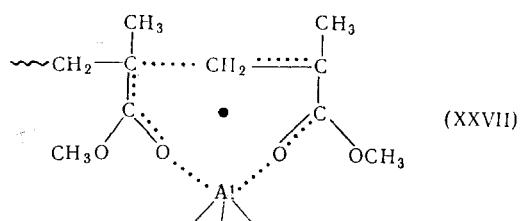
При сополимеризации в массе Ст и 2-ВП не проявляют склонности к чередованию. Во всем интервале соотношений сополимер несколько обогащен 2-ВП. В присутствии доноров протонов появляется склонность к чередованию, которая возрастает с ростом кислотности донора. Авторы связывают обнаруженный эффект с положительной поляризацией двойной связи в молекуле 2-ВП, благодаря образованию водородной связи между атомом азота пиридинового цикла и комплексообразователем. Этот вывод, в известной мере, подтверждается обработкой полученных данных с помощью уравнения Гамметта и схемы $Q - e$.

Еще более существенное влияние на радикальную полимеризацию оказывают сильные неорганические комплексообразователи.

В 1958 г. Бэмфорд, Дженкинс и Джонстон⁴⁶ показали, что скорость полимеризации акрилонитрила (АН) в диметилформамиде, инициированной свободными радикалами, заметно возрастает при добавлении в систему хлористого лития, который образует комплексы с группами $-C \equiv N$. Этот эффект предположительно объяснили увеличением реакционности комплексно-связанных радикалов роста. Два года спустя Каргин, Кабанов и Зубов⁴⁷ заметили, что скорость фотоинициированной полимеризации метилметакрилата (ММА), насыщенного хлористым цинком, резко возрастает вблизи поверхности раздела кристаллов и жидкости. Одновременно Парро и Монтеиро⁴⁸ подтвердили результаты Бэмфорда и сотрудников⁴⁶, обнаружив ускорение радикальной полимеризации АН при добавлении $LiCl$, $MgCl_2$ и $AlCl_3$. Данные о влиянии $ZnCl_2$ на кинетику полимеризации и константы сополимеризации ряда мономеров были получены Имото и сотрудниками⁴⁹. Кинетические измерения Бэмфорда и сотрудников⁵⁰ показали, что ускорение фотополимеризации в системе MMA — $ZnCl_2$ обусловлено увеличением константы скорости роста цепи: константа скорости обрыва остается практически неизменной.

Вопрос о механизмах, приводящих к возрастанию скорости радикального роста цепей в присутствии неорганических комплексообразователей, в настоящее время служит предметом детальных исследований. Первая попытка теоретической интерпретации этого явления предпринята Тазуке и другими⁵¹ на основе метода молекулярных работ. Пользуясь простым ЛКАО-приближением, авторы рассчитали величины сверхделокализации S^R , рассматриваемой как мера реакционности мономера, и энергии стабилизации переходного состояния ΔE_{rs} для комплексов различных замещенных ВП, АН и ММА с хлористым цинком и получили качественное согласие теории с кинетическим экспериментом. Подобные расчеты, по существу, призваны учесть внутримолекулярный эффект комплексообразователей. Однако в ряде случаев химическая активация, по-видимому, не может быть объяснена только внутримолекулярным эффектом, особенно при полимеризации в массе или в концентрированном растворе в присутствии стехиометрических или близких к стехиометрическим количествам комплексообразователей.

Некоторый свет на эту проблему проливают результаты Зубова и других⁵², изучавших фотополимеризацию ММА в массе в присутствии хлорида и бромида алюминия. Кинетические данные, изучение ИК спектров комплексно-связанного мономера и ЭПР спектров комплексно-связанных радикалов позволили авторам высказать соображения о механизме ускорения полимеризации. Предполагается, что при малых содержаниях неорганических активаторов (т. е. при соотношениях мономер : активатор, существенно меньших стехиометрического), наблюдавшееся ускорение в основном обусловлено внутримолекулярным эффектом. Гипотетическое строение активированного комплекса может быть представлено следующим образом:



Неспаренный электрон комплексно-связанного радикала, который по данным ЭПР часть времени проводит на стоме алюминия (спиновая плотность на Al ~ 1%), в переходном состоянии передается молекуле мономера. Предполагается, что такой элементарный акт протекает с большей вероятностью, чем обычное радикальное присоединение. Поэтому константа скорости роста цепи в присутствии комплексообразователя оказывается выше. Сделанное предположение, однако, недостаточно для объяснения кинетических данных полученных при соотношении мономер : комплексообразователь, близких к стехиометрическому. В этом случае, видимо, существенную роль начинает играть возникновение организованных агрегатов из комплексно-связанных молекул ММА (лабильных «заготовок»), благоприятствующих росту цепей, как это имеет место, например, в некоторых жидких кристаллах (межмолекулярный эффект).

Совсем недавно Нечаев, Зубов и Кабанов⁵³ наблюдали ускорение фотоинициированной полимеризации ММА в присутствии 4%-ного олеума. Оказалось, что скорость превращения образующегося полимера

возрастает с увеличением концентрации серной кислоты и проходит через максимум. При молярном отношении $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{MMA} = 1$ молекулярный вес также достигает максимума (рис. 10). Можно предполагать, что и в этом случае межмолекулярный эффект служит одной из причин химической активации MMA.

Представления о внутримолекулярном эффекте недостаточны и для объяснения резкого увеличения скорости радиационной фотополимеризации аллильных мономеров в присутствии ZnCl_2 ⁵². Аллилацетат (АА), к которому добавлено эквимолекулярное количество хлористого цинка, полимеризуется в 5,5—6 раз быстрее. Скорость полимеризации аллилового спирта (АС) при молярном отношении $\text{AC} : \text{ZnCl}_2 = 2$ возрастает в 24 раза. Поскольку двойная связь в аллильных мономерах и неспаренный электрон в соответствующих радикалах роста не сопряжены с функциональными группами, участвующими в образовании комплексов, трудно ожидать, что введение хлористого цинка заметно меняет их реакционность. Одна из возможностей заключается в активации комплексно-связанных аллильных радикалов передачи цепи. Тем не менее учет только этой возможности не позволяет полностью объяснить обнаруженные кинетические закономерности. Объяснение, видимо, также нужно искать в сочетании внутримолекулярного и межмолекулярного эффектов.

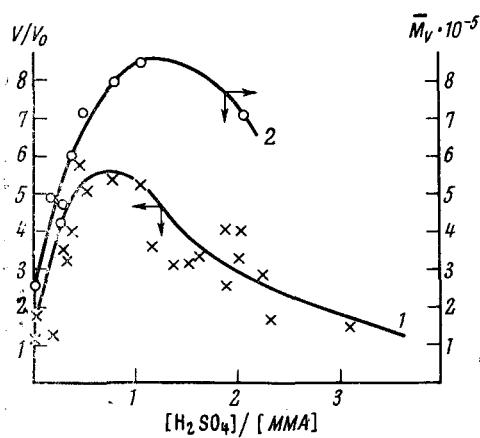


Рис. 10. Зависимость относительной скорости полимеризации метилметакрилата (1) и молекулярного веса образующегося полимера (2) от молярного отношения мономер/активатор. Температура 20°

меров, развитие которого, вероятно, приведет к установлению принципиально новых путей управления скоростями и стереохимией радикальных процессов. Особенно перспективными представляются начатые недавно в ряде лабораторий исследования химической активации мономеров при образовании комплексов с переносом заряда.

* * *

Вопросы полимеризации химически активированных мономеров можно считать элементами общей проблемы влияния взаимодействия между субстратом и частицами среды на способность субстрата к определенному превращению. Усреднение, связанное с введением макро-понятия «среда», всегда в известной мере следствие недостаточной информированности исследователя о природе и распределении конкретных взаимодействий в реакционной системе на молекулярном уровне. Это усреднение создает большие удобства при анализе и, видимо, оправдано в случае слабых взаимодействий, однако оно несет принципиальное ограничение на пути выяснения тонкого механизма химического превращения. В статье описаны системы, для которых необходимость конкретизации термина «взаимодействие со средой» совершенно очевидна. Несколько более широкое рассмотрение проблемы мономер — активатор

позволяет прийти к важному обобщению. Представим себе систему, в которой число молекул мономера несколько превышает число молекул активатора. Если активатор связывается со звеньями образующегося полимера так же сильно или сильнее, чем с молекулами мономера, то в ходе реакции доля активированного мономера непрерывно уменьшается. Фактически этот случай означает, что в исходной системе часть менее активного мономера заменена другим, более активным. Выше приведены примеры подобных систем. Если связь активатора со звеньями полимерной цепи гораздо слабее, чем с мономером, то одна молекула активатора может действовать многократно и способствовать превращению в полимер большого числа молекул мономера: понятие «активатор» сливается с классическим понятием «катализатор». Примером служит рассмотренная выше полимеризация N-карбокси-ангидридов. Наконец, если молекула активатора взаимодействует с растущим концом цепи существенно сильнее, чем с рядовыми молекулами мономера и со звеньями макромолекул, то при росте цепи она будет удерживаться на ее конце, и в рамках общепринятой интерпретации каталитических полимеризаций может рассматриваться как составная часть каталитического комплекса, который осуществляет цепной процесс. Именно так происходит, например, при литиевой полимеризации MMA, диенов и др. в присутствии органических доноров (тетрагидрофурана, аминов и т. п.).

В интервалах между тремя перечисленными предельными случаями должно лежать множество промежуточных вариантов. Известен ряд отклонений от обычного поведения катализаторов. Не исключено, что подобные «отклонения» в действительности следует рассматривать как проявление общих закономерностей, присущих системам промежуточного типа.

Приведенное рассуждение, наряду с полимеризацией, приложимо к широкому кругу других химических процессов. Дальнейший прогресс в этой области, вероятно, приведет к обобщенному рассмотрению проблем катализаторов, активных растворителей, модификаторов и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ДАН, **167**, 124 (1966).
2. M. Szwarc, Adv. Polymer Sci., **4**, 1 (1965).
3. C. H. Bamford, H. Block, Polyaminoacids, Polypeptides and Proteins, Univ. Wisconsin Press, 1965, стр. 65.
4. М. Гудман, Э. Пеггион, Высокомол. соед., **9** (в печати).
5. Вихтерле, Шебенда, Краличек, Химия и технол. полимеров, **1961**, № 7, 39.
6. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Е. Ф. Разводовский, ДАН, **160**, 604 (1965).
7. V. A. Kabanov, K. V. Aliev, O. V. Kargina, T. I. Patrikeeva, Internat. Sympos. Macromolecular Chem., Prague, 1965, Preprints Scient. Papers, P129.
8. V. A. Kabanov, K. V. Aliev, O. V. Kargina, T. I. Patrikeeva, J. Polymer Sci., **C** (в печати).
9. К. В. Алиев, Кандид. диссертация, Ин-т нефтехим. синтеза АН СССР им. А. В. Топчиева, Москва, 1966.
10. В. А. Кабанов, Докт. диссертация, Ин-т нефтехим. синтеза АН СССР им. А. В. Топчиева, Москва, 1966.
11. Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 14, «Химия», М., 1964.
12. W. Doering, R. Weil, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2461 (1966).
13. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, ДАН, **161**, 1131 (1965).
14. V. A. Kabanov, V. P. Zubov, V. P. Kovaleva, V. A. Kargin, J. Polymer Sci., **C1**, 1009 (1964).
15. В. П. Коваленко, Е. Д. Кукина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **6**, 1676 (1964).
16. Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Там же, **6**, 1814 (1964).
17. В. А. Кабанов, В. А. Каргин, В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, Там же, **6**, 1852 (1964).

18. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Каргин, Там же, 8, 1760 (1966).
19. Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, М. В. Шишкина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Там же, 8, 1767 (1966).
20. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, ДАН, 139, 605 (1961).
21. В. П. Зубов, И. П. Терехина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, сб. Гетероцепные высокомолек. соед., «Наука», М., 1963, стр. 147.
22. В. П. Зубов, Е. Т. Захаренко, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Там же, стр. 186.
23. E. Oikawa, S. Kambara, J. Polymer Sci., 2B, 651 (1964).
24. E. Oikawa, S. Kambara, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1849 (1964).
25. В. П. Зубов, Н. Я. Реченская, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., 8, 795 (1966).
26. О. П. Комарова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Там же, А9, 336 (1967).
27. Э. С. Шульгина, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Там же, 8, № 11 (1966).
28. J. Furukawa, F. Saegusa, N. Mise, A. Kawasaki, Makromol. Chem., 39, 243 (1960).
29. R. Oda, S. Minemitsu, Там же, 43, 149 (1961).
30. Reactions of Coordinated Ligands, Advances in Chem. Series, Washington, 1963.
31. M. S. Thompson, D. H. Bush, J. Am. Chem. Soc., 84, 1782 (1962).
32. Yu. B. Amerik, I. I. Konstantinov, B. A. Krentsel, Internat. Sympos. Macromolec. Chem., Tokyo — Kyoto, 1966, 1—30.
33. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, ДАН СССР, 141, 389 (1961).
34. V. A. Kargin, V. A. Kabanov, I. M. Papisssov, J. Polymer Sci., C1, 767 (1964).
35. В. А. Кабанов, И. М. Паписов, А. Н. Гвоздецкий, В. А. Каргин, Высокомол. соед., 7, 1787 (1965).
36. J. F. Brown, D. M. White, J. Am. Chem. Soc., 82, 5671 (1960).
37. D. M. White, Там же, 82, 5678 (1960).
38. M. Letort, A. J. Richard, C. r., 240, 86 (1955).
39. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикесева, В. А. Каргин, ДАН, 168, 1350 (1966).
40. Т. И. Патрикесева, Т. Е. Нечаева, М. И. Мустафаев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., А9, 332 (1967).
41. V. A. Kabanov, T. I. Patrikessova, O. V. Kargina, V. A. Kargin, см. ³², 1966, II—60.
42. W. P. Shyluk, J. Polymer Sci., A2, 2191 (1964).
43. Фурукава, Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965, стр. 118.
44. О. В. Каргина, М. В. Ульянова, Л. Мишустина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., А9, 340 (1967).
45. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. Н. Вахрушева, ДАН, 154, 1135 (1960).
46. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, J. Polymer Sci., 120, 355 (1958).
47. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомол. соед., 2, 765 (1960).
48. J. Raggot, H. Monteiro, C. r., 251, 2026 (1960).
49. M. Imoto, T. Otsu, S. Shimizu, Makromol. Chem., 65, 174 (1963).
50. C. H. Bamford, S. Brumby, R. P. Waley, Nature, 209, 292 (1966).
51. S. Tazuke, K. Tsuji, T. Yuzawa, см. ³², 1966, II—52.
52. V. P. Zubov, M. B. Lachinov, V. F. Kulikova, V. B. Golubev, V. A. Kabanov, V. A. Kargin, Там же, 1966, II—56.
53. П. П. Нечаев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомол. соед., 8, № 12 (1966).

Московский гос. университет им. М. В. Ломоносова;
Ин-т нефтехимического синтеза
АН СССР им. А. В. Топчиева