

УДК 66.095.26:678.743

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АЛЛИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ**

*В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов,
В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин*

В ряде работ [1—5] было обнаружено ускорение радикальной полимеризации некоторых винильных мономеров (метилметакрилата, акрилонитрила и др.) в присутствии координационно-ненасыщенных галогенидов металлов (LiCl , ZnCl_2 , AlBr_3 и т. д.), образующих комплексы с функциональными группами мономера. Представляло интерес исследовать влияние комплексообразователей на полимеризацию аллильных мономеров.

В работе исследовали полимеризацию аллилацетата (АА) и аллилового спирта (АС) в блоке в присутствии ZnCl_2 . Инициирование полимеризации осуществляли либо облучением γ -лучами Co^{60} , либо фотохимически. Мономеры очищали обычными методами, критерием чистоты было совпадение констант с литературными и отсутствие посторонних пиков на газо-жидкостной хроматограмме. Хлористый цинк марки ч.д.а. дальнейшей очистке не подвергали, но высушивали в вакууме при нагревании. Растворы ZnCl_2 в мономерах готовили либо непосредственным смешением компонентов, либо при высоких концентрациях ZnCl_2 путем отгонки в вакууме избытка мономера от насыщенного при комнатной температуре раствора, так как при этом ZnCl_2 не выпадает в осадок и система остается гомогенной. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим и гравитометрическими способами; их результаты совпадали в пределах ошибок измерений. Как фотохимическая, так и радиационная полимеризация при всех исследованных концентрациях ZnCl_2 начиналась сразу, без индукционного периода, и зависимости глубины превращения от времени линейны вплоть до высоких степеней конверсии, что характерно для радиационной полимеризации аллильных мономеров [6].

Была исследована зависимость скорости полимеризации АА от концентрации ZnCl_2 . Опыты проводили при мощностях дозы в интервале 160—620 р/сек и 20—55°. Во всех случаях скорость полимеризации при переходе от чистого АА к комплексу состава 1 : 1 возрастает в 5,6—6 раз. Типичная кривая представлена на рис. 1. Скорость полимеризации зависит от мощности дозы в степени, близкой к единице, и мало зависит от температуры. ИК-спектры получаемых во всех опытах полимеров совпадают между собой и со спектрами полиаллилацетата (ПАА), полученного в других работах [6], однако физико-механические свойства полимера при изменении концентрации ZnCl_2 и дозы облучения при одной и той же мощности получаемый полимер постепенно меняет свои свойства от вязкой жидкости к нетекучему каучукообразному веществу, нерастворимому в бензоле, но сохраняющему растворимость в этилацетате. Однако характеристическая вязкость растворов получаемого ПАА в этилацетате оказалась очень малой и лишь

К статье В. Ф. Куликовой и др., к стр. 299

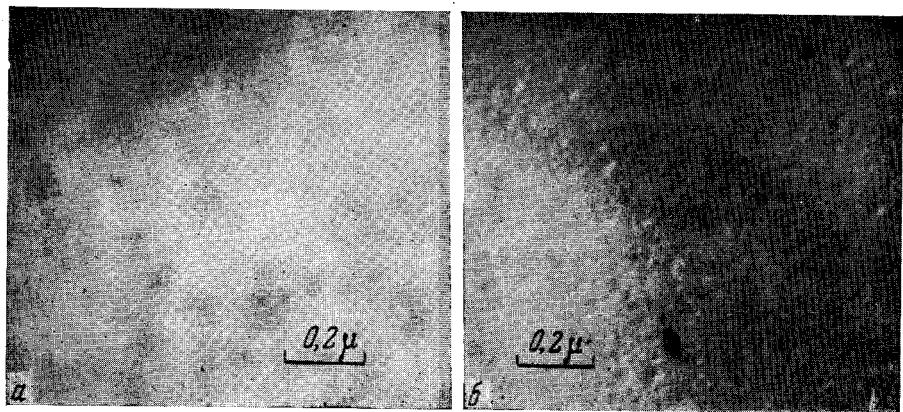


Рис. 2. Электронномикроскопические снимки полимеров: а — аллилацетата, б — комплекса АА — ZnCl₂

К статье Е. В. Резцовой и др., к стр. 308

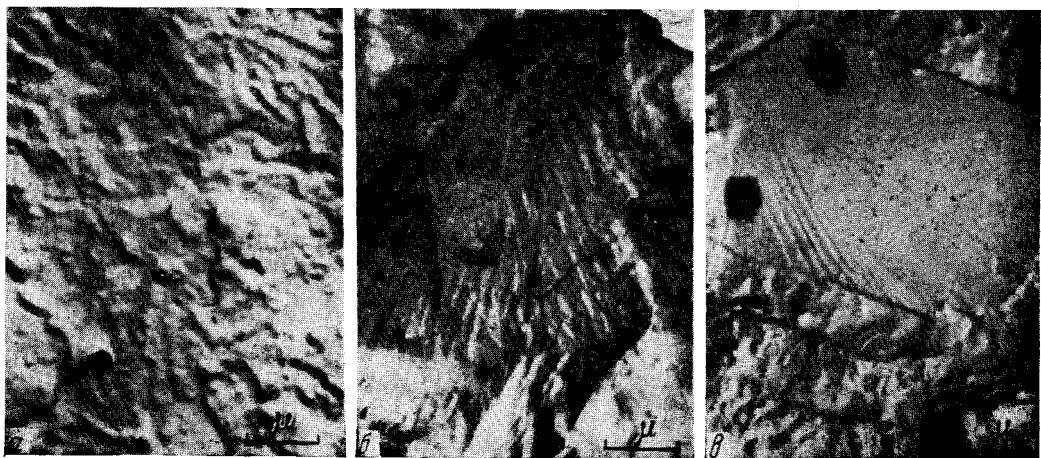


Рис. 3. Реплика с поверхности скола вулканизата на основе СКИ: а — исходный; б, в — с 0,1 и 0,5 вес.% нонилового спирта, соответственно

слегка возрастала при переходе от чистого АА к комплексу состава 1:1; величины $[\eta]$ представлены ниже:

Концентрация, $ZnCl_2$, моль/л	0	0,75	1,64	2,64	3,79	6,03
$[\eta]$, 100 мл/г	0,06	0,06	0,07	0,075	0,08	0,09

Кроме того, приведенная вязкость раствора не зависела от концентрации полимера вплоть до 10%-ной концентрации. Эти факты, по-видимому, указывают на сильную разветвленность полимера, получаемого в присутствии $ZnCl_2$. Наличие в таком полимере крупных частиц, по форме близких к сферическим, было обнаружено электронномикроскопически (рис. 2, см. вклейку к стр. 298). В случае чистого АА (рис. 2, а) не удается обнаружить каких-либо частиц из-за их малого размера, в то время как в образце полимера, полученного в комплексе, видны частицы радиуса $\sim 70 \text{ \AA}$ (рис. 2, б), что соответствует молекулярному весу, достигающему $3 \cdot 10^5$, хотя доза в случае чистого АА была примерно в 6 раз выше, чем в случае комплекса. Методом ЭПР в полимеризующемся комплексе даже при малых глубинах превращения обнаруживаются «застрявшие» радикалы, не погибающие при комнатной температуре в течение недели, хотя макроскопическая вязкость системы еще мала. При полимеризации чистого АА при тех же глубинах конверсии «застрявших» радикалов не обнаруживается. Это также указывает [7] на образование микрогеля при полимеризации комплекса АА.

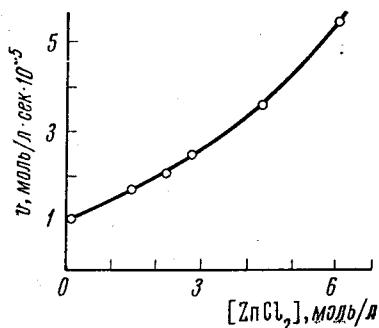


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации аллилакетата от концентрации $ZnCl_2$. Мощность дозы 400 р/сек, 20°

Наряду с АА была исследована полимеризация аллилового спирта (АС). Скорость полимеризации при соотношении $AC/ZnCl_2 = 2:1$ возрастала в 22 раза по сравнению со скоростью полимеризации чистого АС, т. е. относительное ускорение при полимеризации АС еще больше, чем в случае АА.

Для исследования механизма ускорения полимеризации АА в присутствии хлористого цинка были проведены следующие опыты. Оценена скорость инициирования для чистого АА и его комплекса путем изучения скорости восстановления иона Fe^{3+} при облучении γ -лучами спектрофотометрическим способом. Оказалось, что скорость расхода Fe^{3+} при облучении комплекса близка к таковой для чистого АА, т. е. скорость образования радикалов при облучении комплекса не выше, чем в случае чистого АА. Исследована также фотоинициированная полимеризация АА и комплекса в присутствии перекиси бензоила. В этом случае скорость полимеризации комплекса в 5,5 раз превышала скорость полимеризации чистого АА, т. е. ускорение было таким же, как при радиационной полимеризации. Так же, как и при радиационной полимеризации, изменились и физические свойства полимера. Следовательно, наблюдаемые эффекты нельзя объяснить особенностями радиолиза в системе АА — $ZnCl_2$.

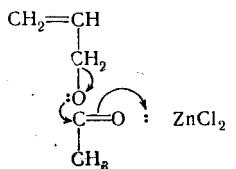
Можно предположить, что ускорение связано с изменением активности мономера или радикала под влиянием хлористого цинка. Для выяснения влияния $ZnCl_2$ на электронную структуру АА сравнены ИК-спектры АА и его комплекса с $ZnCl_2$. Спектры изображены на рис. 3. Из рисунка видно, что в спектре комплекса наблюдается сильный сдвиг полосы валентных колебаний связи $C=O$ в длинноволновую область (с 1740 до 1630 cm^{-1}). Полоса связи $O—O$ сдвинута в коротковолновую область (с 1236 до



1320 cm^{-1}), а полоса связи $C—O$ (1040 cm^{-1}) несколько сдвинута в длинноволновую область. Полоса двойной связи $C=C$ (1660 cm^{-1}), а также полосы остальных связей практически не изменились. На основании данных

ИК-спектроскопии можно считать [8], что в комплексе связь AA—ZnCl₂ в основном осуществляется через группу C=O, что приводит к смещению

электронной плотности во всей группе —CH—O—C—, т. е. структуру комплекса AA—ZnCl₂ можно изобразить следующим образом:



Отсюда следует, что изменение активности двойной связи мономера или активности радикалов роста цепи под влиянием ZnCl₂ является маловероятным. Кроме того, возрастание скорости роста цепи при прочих равных условиях должно приводить к увеличению длины цепей, что не наблюдается на опыте.

Увеличение скорости полимеризации может быть связано с уменьшением вероятности деградационной передачи цепи закомплексованных молекул мономера. Кинетическая схема при этом предположении дает зависимость скорости полимеризации от концентрации ZnCl₂ в виде пологой гиперболы. Однако экспериментальные кривые (рис. 1) гораздо круче, и зависимость $1/V$ от концентрации ZnCl₂ не дает прямой линии.

Другим возможным объяснением увеличения скорости является активация закомплексованного аллильного радикала передачи цепи, так что он становится способным раскрывать двойные связи молекул мономера, т. е. деградационная передача цепи становится эффективной. Подобное предположение об активации комплексосвязанного радикала роста полиметилметакрилата было высказано для объяснения ускорения полимеризации MMA в присутствии AlBr₃ [5]. Однако кинетическая схема, составленная с учетом только такого предположения, также не может объяснить характер экспериментальных кривых и различие в увеличении скорости для AA и AC.

Наконец, можно представить, что в системе мономер — ZnCl₂, особенно при высокой концентрации комплексообразователя, возникает высокий близкий порядок, что создает условия роста цепи, близкие к таковым в «лабильных заготовках» [10].

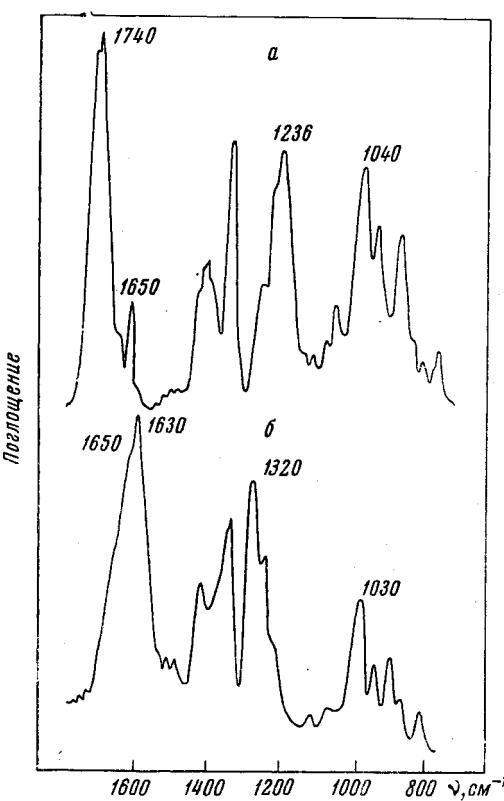


Рис. 3. ИК-спектры: а — аллилацетата, б — комплекса AA—ZnCl₂

Не исключено, что особенности полимеризации АА и АС в присутствии $ZnCl_2$ объясняются одновременным действием всех этих факторов.

Образование высокомолекулярного разветвленного полиаллилацетата может быть отнесено за счет передачи цепи на полимер и остаточных двойных связей в концевых группах, которые принимают участие в полимеризации. Эти вопросы требуют, однако, дальнейших исследований.

Таким образом, в настоящей работе удалось наблюдать существенное изменение характера аллильной полимеризации под влиянием комплексообразователя. Надо полагать, что использование комплексообразователей открывает широкие возможности для управления процессами полимеризации, инициируемыми радикальными возбудителями. Подобные процессы мы предлагаем называть комплексно-радикальными.

Выводы

1. Обнаружено значительное (в несколько раз) возрастание скорости полимеризации аллилацетата и аллилового спирта, инициируемой радикальными возбудителями, в присутствии комплексообразователя ($ZnCl_2$). Продуктом полимеризации аллилацетата в присутствии $ZnCl_2$ является сильно разветвленный высокомолекулярный полимер.

2. Высказаны предположения о механизме ускорения полимеризации аллильных мономеров в присутствии комплексообразователя. Предложено называть подобные процессы комплексно-радикальными.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт нефтехимического синтеза
АН СССР

Поступила в редакцию
18 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Bamford, G. D. Jenkens, J. Polymer Sci., **29**, 355, 1958.
2. J. Parrot, H. Monteiro, Compt. rend., **251**, 2026, 1960.
3. M. Imoto, T. Otsu, S. Shimizu, Macromolek. Chem., **65**, 174, 180, 194, 1963.
4. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., **2**, 765, 1960.
5. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев, В. Ф. Куликова, В. А. Кабанов, Л. С. Поляк, В. А. Каргин, Материалы Симпозиума по макромолекулярной химии, Токио, 1966, т. 2, стр. 56.
6. С. А. Долматов, Диссертация, 1964.
7. Л. Е. Гусельников, К. С. Конобеевский, Н. С. Наметкин, Л. С. Поляк, Т. И. Чернышева, Высокомолек. соед., **8**, 553, 1966.
8. M. F. Lappert, J. Chem. Soc., 1962, 542.
9. M. Litt, F. R. Eirich, J. Polymer Sci., **45**, 379, 1960.
10. В. А. Кабанов, И. М. Паписов, А. Н. Гвоздецкий, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **7**, 1787, 1965.

EFFECT OF COMPLEXING AGENTS ON POLYMERIZATION OF ALLYL MONOMERS

*V. F. Kultikova, I. V. Savinova, V. P. Zubov, V. A. Kabanov,
L. S. Polak, V. A. Kargin*

Summary

The rate of polymerization of allylacetate (AAC) and allyl alkohol (AA) initiated by γ -irradiation or photochemically, is considerably increased in presence of $ZnCl_2$. Coming from pure monomer to 1:1 complex in case of AAC or to complex of AA with $ZnCl_2$ of 2:1 composition the rate of polymerization is increased by 5.5—6 times and 22 times correspondingly. The product of AAC polymerization is branched polymer of high molecular mass. It have been determined the rate of initiation in AAC— $ZnCl_2$ system and studied IR-spectrum of AAC— $ZnCl_2$ complex. On the basis of obtained results it have been proposed that the role of the complexing agent in increase of polymerization rate may consist of activation of allyl radicals of chain transfer and formation of mobile organized array of monomer molecules.