

**ГЕТЕРОФАЗНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА  
В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА**

**Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Н. Н. Славницкая,  
Н. Л. Хватова, З. А. Тихонова**

Имеется значительное количество опубликованных работ, где изучена роль солей кислот Льюиса в радикальной полимеризации и сополимеризации акриловых мономеров. В большинстве публикаций обсуждаются результаты, полученные при использовании соизмеримых с мономером количеств солей. В последнее время появились работы [1, 2], где указывается, что для эффективного регулирования радикальной сополимеризации

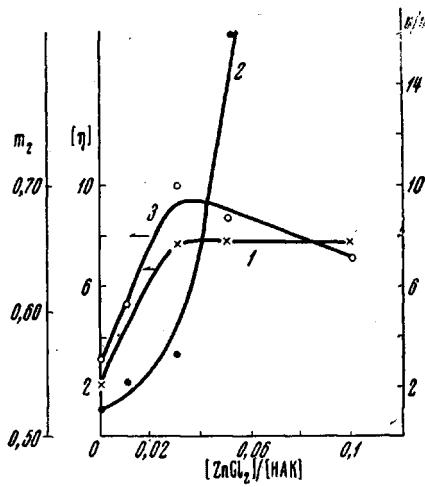


Рис. 1

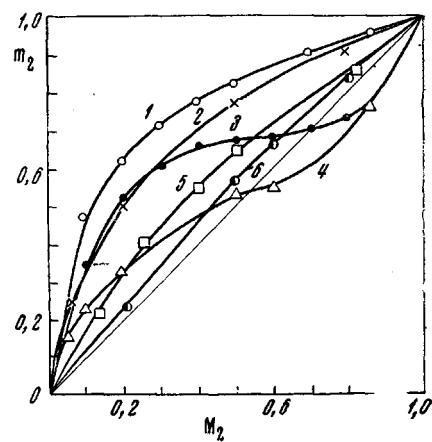


Рис. 2

Рис. 1. Влияние  $ZnCl_2$  на состав сополимера, полученного из эквимолекулярной смеси ВДХ – АН (1), начальную скорость сополимеризации (2),  $[\eta]_{23^\circ}$  сополимера в ДМФА (3);  $[АДН] = 0,0061$  моль/л,  $55^\circ$ ,  $m_2$  – мольная доля АН в сополимере

Рис. 2. Кривые состава сополимеров ВА – АН (1, 3), АС – АН (2, 4), ВДХ – АН (5, 6)  
 1 – в массе,  $40^\circ$ ,  $[АДН] = 0,01$  моль/л; 2 – в массе,  $50^\circ$ ,  $[ПБ] = 0,00354$  моль/л; 3 –  $[ZnCl_2]/[AH] = 0,12$ ,  $40^\circ$ ,  $[АДН] = 0,01$  моль/л; 4 – 50% ацетона от объема мономеров,  $[ZnCl_2]/[AH] = 0,61$ ,  $50^\circ$ ,  $[ПБ] = 0,00218$  моль/л; 5 –  $[ZnCl_2]/[AH] = 0,03$ ,  $55^\circ$ ,  $[АДН] = 0,0061$  моль/л; 6 – в массе,  $55^\circ$ ,  $[АДН] = 0,0061$  моль/л.  $m_2$ ,  $M_2$  – мольная доля АН в сополимере и мономерной смеси

акриловых мономеров достаточно незначительных количеств солей, вследствие предпочтительного образования последними комплексов с макрорадикалами. С целью выяснения дальнейших возможностей регулирования радикальной сополимеризации малыми количествами добавок нами исследована сополимеризация акрилонитрила (АН) с винилиденхлоридом (ВДХ), винилацетатом (ВА), аллиловым спиртом (АС) в присутствии  $ZnCl_2$ .

### Результаты

На рис. 1 приведены данные о влиянии различных количеств  $ZnCl_2$  на сополимеризацию эквимолекулярной смеси ВДХ – АН. Незначительные по величине добавки приводят к существенному возрастанию скорости сополимеризации, характеристической вязкости сополимера и обогащению последнего АН. Для последних двух зависимостей характерно насыщение, причем запредельыванию кривых отвечает относительное содержание  $ZnCl_2$ , 0,03 от АН. Из кривых состава сополимера ВДХ – АН, приведенных

на рис. 2, следует, что введение  $ZnCl_2$  в исходные мономерные смеси приводит к обогащению сополимера АН во всем интервале составов.

Сополимеризация АН с ВА и АС отвечает случаю сополимеризации активного мономера с неактивным. Вследствие этого при проведении процесса в массе сополимер преимущественно содержит звенья АН (рис. 2). Добавки малых количеств  $ZnCl_2$  позволяют получить сополимеры с более равномерным распределением мономерных звеньев по составу, а также с тенденцией к чередованию последних ( $r_2 \cdot r_1 < 1$ ). Требуемое количество  $ZnCl_2$  определялось из опытов по зависимости составов сополимеров от

Значения относительных активностей при сополимеризации АН с ВДХ, ВА, АС  
в различных условиях

Мономеры	$r_1$	$r_2$	Среда	Температура, °C	Концентрация инициатора, моль/л
ВДХ — АН	$0,8^* \pm 0,01$ $0,45 \pm 0,03$	$1,3^* \pm 0,02$ $1,5 \pm 0,1$	В массе $\frac{[ZnCl_2]}{[AH]} = 0,03$	55 55	ДАК, 0,0061
ВА — АН	$0,05 \pm 0,02$ $0,02 \pm 0,03$	$4 \pm 0,3$ $0,5 \pm 0,1$	В массе $\frac{[ZnCl_2]}{[AH]} = 0,42$	40 40	ДАК, 0,01
АС — АН	$0,15 \pm 0,05$ $0,3^{**} \pm 0,06$	$2,7 \pm 0,1$ $0,4^{**} \pm 0,05$	В массе Ацетон, 50% от объема мономера $\frac{[ZnCl_2]}{[AH]} = 0,1$	50 50	ПБ, 0,0035 ПБ, 0,00218

\* Значения  $r_1 = 0,37 \pm 0,1$ ;  $r_2 = 0,91 \pm 0,1$ , приведенные в известном обзоре [3], вызывают сомнения, ибо оба мономера имеют  $e > 0$ , что не согласуется с  $r_1, r_2 < 1$ .

\*\* Ранее было получено  $r_1 = 0$ ,  $r_2 = 0,6$  при  $\frac{[ZnCl_2]}{[AH]} = 1$  в этилацетате [4].

содержания  $ZnCl_2$  в мономерных смесях. Оказалось, что  $ZnCl_2$  в количестве 0,1 от содержания АН вызывает предельные изменения в составе сополимера АС — АН и близкие к предельным для сополимера ВА — АН (таблица). Следует отметить, что сополимер АС — АН, полученный в присутствии  $ZnCl_2$ , нерастворим. Лишь при проведении реакции в ацетоне удалось получить сополимер, большая часть которого растворима.

Следует полагать, что общей причиной эффектов, наблюдавшихся в присутствии  $ZnCl_2$ , является образование последним донорно-акцепторного комплекса с макрорадикалами АН. Об этом с достаточной убедительностью свидетельствуют значительные изменения в составе сополимера и величинах констант сополимеризации при таком содержании  $ZnCl_2$ , когда мономер АН можно считать практически не затронутым взаимодействием с  $ZnCl_2$ . Об этом же свидетельствует явление запределивания в изменении состава сополимера задолго до полного связывания мономера  $ZnCl_2$ . Однако детали механизма, вероятно, различны в рассмотренных нами системах. Возникает вопрос, чем обусловлено столь малое количество  $ZnCl_2$ , необходимое для регулирования сополимеризации в системе ВДХ — АН? По нашему мнению, ответ на этот вопрос связан с гетерофазным характером полимеризации. Сополимеры ВА — АН, АС — АН по мере протекания реакции полимеризации в присутствии  $ZnCl_2$  выпадают в гелеподобном состоянии, сополимер ВДХ — АН — в виде ненабухшего высокодисперсного порошка. В системах, подобных последней, реакции роста в основном протекают на границе раздела [5] за счет адсорбированных вследствие потери растворимости макрорадикалов. Можно допустить, что  $ZnCl_2$  концентрируется на поверхности раздела за счет адсорбции и, таким образом, его

концентрация в зоне реакции адсорбированных макрорадикалов повышена по сравнению с той, что отвечает жидкой фазе. При этом роль  $ZnCl_2$ , вероятно, заключается в стабилизации радикалов АН и переходного комплекса с участием радикала или мономера АН, что проявляется в увеличении констант  $k_{22}$  и  $k_{12}$ . О последнем можно судить, исходя из того, что  $ZnCl_2$  вызывает увеличение  $r_2$  и уменьшение  $r_1$ .

В системах ВА—АН, АС—АН  $ZnCl_2$  вызывает уменьшение  $r_2$ . Это указывает на то, что комплексованный макрорадикал АН более активен по отношению к ВА и АС, чем к АН. В системе ВДХ—АН комплексованный радикал АН более склонен к реакции с АН, чем с ВДХ ( $r_2 > 1$ ). Совокупность этих выводов трудно объяснить с позиций идеальной радикальной реакционной способности, поскольку ВДХ обладает близким к АС значением параметра  $e$ , но гораздо большей величиной  $Q$  (AC:  $e = +0,29$ ;  $Q = 0,052$ ; ВДХ:  $e = +0,36$ ;  $Q = 0,22$  [3]). Следовательно, при взаимодействии с любым радикалом ВДХ должен быть активней АС, что в нашем случае не наблюдается. Мы считаем, что причина высокой активности комплексированного радикала АН по отношению к ВА и АС заключается в образовании им комплекса с переносом заряда с указанными мономерами, что предшествует акту присоединения и снижает его энергию активации. Ранее показано, что образование комплекса с переносом заряда АН·<sup>-e</sup>·Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl ← олефин, является причиной чередования при сополимеризации АН с олефинами в присутствии Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl [6]. Обращает на себя внимание увеличение значения  $r_1$  в присутствии  $ZnCl_2$  в системе АС—АН. Этот эффект можно объяснить, допустив, что макрорадикалы АС также комплексуются  $ZnCl_2$ , при этом возрастает их электрофильность за счет *I*-эффекта и снижается активность к взаимодействию с АН, также обладающим значительной электрофильностью. Снижение величины  $k_{12}$  приводит к увеличению  $r_1$ .

Показанная на примере системы ВДХ—АН возможность резкого уменьшения в условиях гетерофазной сополимеризации количества комплексообразователя, необходимого для эффективного регулирования процесса сополимеризации, имеет принципиальное значение, поскольку добавка  $ZnCl_2$  берется в столь малых количествах, что не может существенно отразиться на свойствах сополимера и не требует ее последующего удаления. Имеет определенное практическое значение и сополимеризация АН с ВА и АС в присутствии  $ZnCl_2$ , поскольку в этих условиях образуются сополимеры с более равномерным распределением мономерных звеньев и тенденцией к чередованию последних. Известно [7], что введение звеньев с гидроксильными группами позволяет улучшить гигиенические свойства полиакрилового волокна, а также повысить способность к окрашиванию.

### Экспериментальная часть

Переконденсацию мономеров, дозировку исходных смесей, заполнение ампул проводили в приборе, описанном ранее [2]. Перед употреблением  $ZnCl_2$  марки ч.д.а. прогревали в вакууме при 300°. АН сушили над KOH и перегоняли над  $P_2O_5$ ; т. кип. 78°,  $n_D^{20} 1,3911$ . ВА перегоняли на ректификационной колонке в токе азота. Перед употреблением ВА переконденсировали; т. кип. 72°,  $n_D^{20} 1,3958$ . ВДХ сушили  $K_2CO_3$  и перегоняли в токе аргона или гелия, т. кип. 31,8°. АС сушили  $K_2CO_3$  и перегоняли при атмосферном давлении, т. кип. 97,1°,  $n_D^{20} 1,4128$ .

Сополимеризацию проводили в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) или перекиси бензоила (ПБ) в ампулах-дилатометрах до 7–10% конверсии. В системе ВДХ—АН стационарность устанавливалась по достижении 1,5–2% превращения. Сополимеры очищали следующим образом: ВДХ—АН, АС—АН — многократным (4–8 раз) переосаждением метанолом из растворов в диметилформамиде; ВА—АН — переосаждением серным эфиром из раствора в смеси ацетон — диметилформамид [ДМФА].

Полноту удаления  $ZnCl_2$  из сополимера контролировали анализом на Zn комплексонометрическим методом [8]. Высушенные до постоянного веса сополимеры анализировали на азот по методу Кельдяля (ВА—АН, АС—АН) и на хлор методом Шенигера (ВДХ—АН).  $r_1$ ,  $r_2$  определяли методом Майо — Льюиса.

## Выводы

1. Незначительные количества  $ZnCl_2$  увеличивают скорость радикальной сополимеризации винилиденхлорида с акрилонитрилом, характеристическую вязкость сополимера, а также приводят к обогащению сополимера АН.

2. При сополимеризации винилацетата и аллилового спирта с АН в присутствии  $ZnCl_2$  образуются сополимеры с преимущественным чередованием мономерных звеньев ( $r_1, r_2 < 1$ ) и более равномерным распределением их по составу по сравнению с сополимерами, полученными в массе.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
3 XI 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 185, 349, 1969.
2. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Н. Л. Морозова, Н. А. Сенина, Высокомолек. соед., Б11, 656, 1969.
3. L. G. Ioung, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
4. M. Imoto, T. Otsu, B. Yamada, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 1132, 1965.
5. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
6. G. Wormann, Gaylord, Akio Takahachi, J. Polymer Sci., B6, 743, 1968.
7. G. Oster, Y. Mixutani, J. Polymer Sci., 22, 173, 1956.
8. Р. Пршибил, Комплексоны в химическом анализе, Изд-во иностр. лит., 1960.

УДК 678.01:53:678.743

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

*С. М. Берлянт, А. А. Гавловский, В. Л. Карпов*

В ряде работ [1—4] методом рентгенографии и с помощью ИК-спектрометрии было показано существование двух кристаллических форм в поливинилиденфториде (ПВФ). Эти работы проводились с тонкими пленками, полученными путем растворения исходного порошкообразного полимера с последующей отливкой пленки.

В работе [1] установлено, что существование той или иной формы связано с температурой нагрева пленки. Также отмечается, что переход из одной кристаллической формы в другую наблюдается при ориентации образца [3, 4].

В настоящей работе с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА) и рентгенографическим методом изучено влияние условий изготовления и последующей термообработки на структуру и фазовые переходы ПВФ.