

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XIV

1972

№ 1

УДК 546.47:547.39:541.64

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ  
ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ  
ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов,  
В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский,  
В. А. Кабанов

В последние годы резко возросло число работ [1, 2], посвященных изучению кинетики и механизма полимеризации виниловых мономеров в присутствии комплексообразователей. Показано, что комплексообразователи  $ZnCl_2$ ,  $AlBr_3$ ,  $AlCl_3$  и др. влияют на все элементарные стадии полимеризационного процесса [3]. Существенно меняются и закономерности сополимеризации виниловых мономеров в присутствии комплексообразователей [4]. Однако все полученные до сих пор кинетические данные по влиянию комплексообразователей на полимеризацию виниловых мономеров относятся к жидкофазной полимеризации при обычных температурах. Представляло интерес исследовать подобные реакции при низких температурах. Понижение температуры позволяет получить дополнительную информацию о механизме элементарных актов полимеризации в присутствии комплексообразователей.

В качестве мономера был выбран бутилметакрилат (БМА), а в качестве комплексообразователя — хлористый цинк.

Экспериментальная часть

БМА отмывали от ингибитора, сушили над хлористым кальцием и двукратно перегоняли в вакууме. Дополнительно мономер сушили над гидридом кальция.

Хлористый цинк очищали перегонкой в вакууме.

Раствор хлористого цинка в БМА (в дальнейшем для краткости — комплекс) готовили перемешиванием компонентов в вакууме с последующим фильтрованием. Дозировку проводили в специальной вакуумированной системе. Во всех опытах мольная доля  $ZnCl_2$  в комплексе составляла 0,41.

Инициирование полимеризации проводили облучением  $\gamma$ -лучами ( $\gamma$ -источник  $Co^{60}$ ) и УФ-светом (фокусированный свет лампы ДРШ-250) с  $\lambda < 400 \text{ мкм}$  при  $-196^\circ$ .

Спектры ЭПР полученных радикалов записывали на радиоспектрометре JES-P-10 в интервале температур от  $-196^\circ$  до комнатной. Концентрации радикалов в образцах определяли двойным графическим интегрированием записанных спектров [5].

Пост-полимеризация чистого БМА и комплекса, а также их структурные превращения были исследованы в ходе процесса при низких температурах (от  $-196^\circ$  до комнатной) путем измерения тепловыделения с помощью диатермического калориметра [6]. Для калориметрических исследований облученные образцы помещали в охлажденный до температуры жидкого азота калориметр и разогревали до комнатной температуры. Скорость разогревания образцов во всех экспериментах составляла примерно 1 град/мин.

Выделение полученного полибутилметакрилата осуществляли растворением реакционной массы в ацетоне и последующим многократным переосаждением в метаноле.

Молекулярные веса полученных полимеров определяли вискозиметрически в изопропиловом спирте по формуле  $[\eta] = 3,66 \cdot 10^{-4} M^{1/2}$  [7].

Скоростную седиментацию проводили на ультракентрифуге типа «Спинко» (модель Е) в изопропиловом спирте при  $23,7^\circ$ . Молекулярно-весовое распределение рассчитывали обычным методом [8].

Из рис. 1 видно, что при УФ- и  $\gamma$ -облучении выход радикалов сильно возрастает с увеличением мольной доли хлористого цинка от 0 до 0,45.

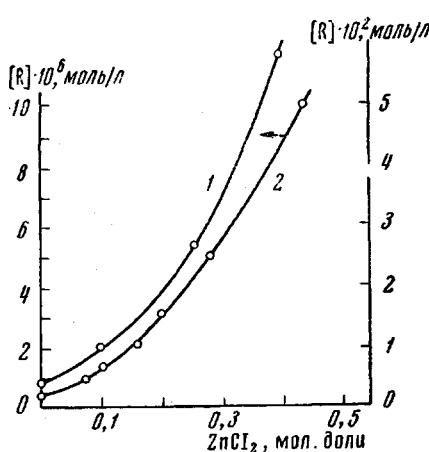


Рис. 1. Зависимость выхода первичных радикалов при  $-196^{\circ}$  от мольной доли хлористого цинка при  $\gamma$ -облучении (1), доза облучения 5 Мрад и при УФ-облучении (2), время облучения 300 мин.

Наблюдающийся при этом очень слабый синглетный спектр, по-видимому, связан с фотолизом примесей.

Поскольку эффективность образования радикалов при радиолизе намного выше, чем при фотолизе, в дальнейшем использовали радиационное инициирование. Введение хлористого цинка приводит к заметному увеличению радиационно-химического выхода первичных радикалов  $G_R$  (табл. 1).

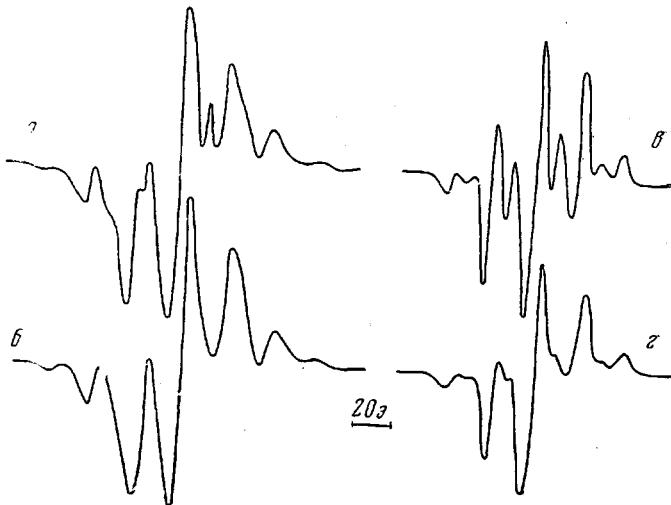


Рис. 2. Спектры ЭПР полученных радикалов:  
а — после радиолиза при  $-196^{\circ}$ ; б — после «отбеливания» облучением УФ-светом при  $-196^{\circ}$  (спектр первичного радикала); в — радикалов роста при  $-130^{\circ}$ ; г — радикалов роста при  $-80^{\circ}$ .

Следует отметить, что радиационно-химический выход радикалов в присутствии хлористого цинка необычно высок.

Полимеризация БМА при температуре жидкого азота практически не происходит ни под пучком, ни при длительном (до нескольких месяцев) хранении облученного мономера при этой температуре. Не образуется заметных количеств полимера и при быстром (5–10 сек.) размораживании

Дальнейшего увеличения концентрации хлористого цинка достичь не удалось из-за его ограниченной растворимости в БМА.

При радиолизе как чистого БМА, так и комплекса, наблюдается семилинейный спектр ЭПР с  $\Delta H_p = 22.5$  э (рис. 2, а, б), который можно отнести к радикалу типа  $(\text{H}_3\text{C})_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{COOC}_4\text{H}_9$  (первичный радикал), получающемуся в результате присоединения атома водорода по двойной связи мономера. Аналогичный спектр был описан в работах [9, 10]. При радиолизе образцов на семилинейный спектр наложен более слабый спектр (рис. 2, а), принадлежащий алкильному радикалу, который быстро исчезает при последующем «отбеливании» образцов (при облучении УФ-светом при  $-196^{\circ}$ ) (рис. 2, б). При облучении УФ-светом чистого БМА спектр первичного радикала не наблюдается.

образцов. Однако при медленном разогревании замороженных образцов, содержащих  $ZnCl_2$ , получается полимер с выходом, достигающим практически 100 %. Дальнейшие исследования проводились с комплексом БМА —  $ZnCl_2$  при мольной доле хлористого цинка 0,41.

Изучение полимеризации в ходе медленного размораживания проводили калориметрическим методом. Поскольку картина полимеризации существенно зависит от агрегатного и фазового состояния мономера, предварительно было проведено подробное калориметрическое исследование структурных превращений БМА и его комплекса. На рис. 3 представлена калориметрическая кривая разогрева быстро охлажденного образца чистого БМА, взятого в количестве 0,24 г. Различные температурные участки этой кривой сняты с различной чувствительностью. Как видно из рисунков, в области температур  $-145$  —  $-135^\circ$  наблюдается расстекловывание; между  $-135$  и  $-115^\circ$  БМА находится в состоянии переохлажденной жидкости. При дальнейшем разогреве переохлажденная жидкость кристаллизуется (экзотермический эффект в области 2), а затем при  $-77 \pm 3^\circ$  плавится (эндотермический эффект в области 3). При очень медленном охлаждении от комнатной температуры до температуры жидкого азота образец БМА кристаллизуется, и поэтому при разогреве таких образцов наблюдается только эндотермический пик, связанный с плавлением кристаллического БМА. Эти данные позволили определить теплоту плавления БМА, которая оказалась равной 3,6 ккал/моль. Наличие состояния переохлажденной жидкости при разогреве быстро замороженных образцов БМА было подтверждено исследованием вращательной подвижности иминок-

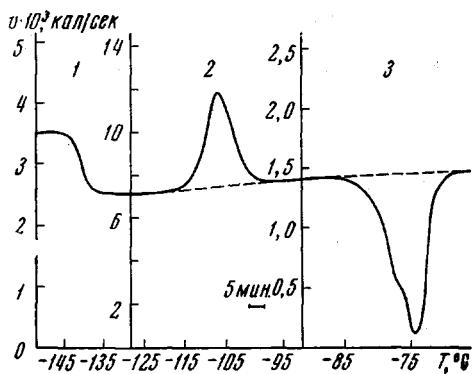


Рис. 3. Термограмма размораживания быстро замороженного бутилметакрилата

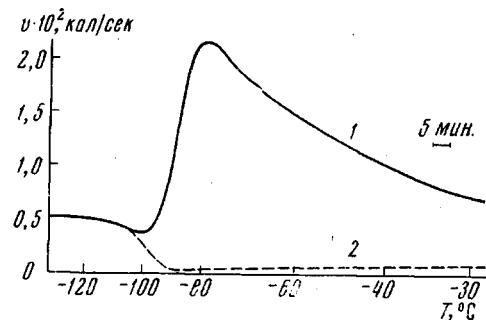


Рис. 4. Термограмма размораживания  $\gamma$ -облученного при  $-196^\circ$  комплекса дозой 0,75 Мрад (1) и необлученного комплекса (2)

Таблица 1

Радиационно-химический выход первичных радикалов при различном содержании  $ZnCl_2$  в системе

| Мольная доля $ZnCl_2$ в реакционной системе | $G_R$ (радикалов/100 эв) | Мольная доля $ZnCl_2$ в реакционной системе | $G_R$ (радикалов/100 эв) |
|---|--------------------------|---|--------------------------|
| 0   | 0,50                     | 0,28  | 3,7                      |
| 0,10  | 0,9                      | 0,41  | 7,8                      |

сильного свободного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-N-оксида, введенного в чистый БМА в качестве метки. В интервале температур  $-130$  —  $-110^\circ$  скорость вращения метки резко возрастила, что выражалось в появлении почти изотропной сверхтонкой структуры в спектре ЭПР

метки, тогда как при более низких температурах (стекло) и более высоких (кристалл) спектр был анизотропным, отвечающим заторможенному состоянию иминоксильной метки.

Калориметрическая кривая разогрева необлученного комплекса, взятого в количестве 2,6 г (рис. 4, кривая 2) существенным образом отличается от соответствующей кривой для чистого БМА. При всех скоростях охлаждения комплекс остается в стеклообразном состоянии, а при последующем его нагревании в интервале температур от  $-110$  до  $-90^\circ$  наблюдается только расстекловывание.

Калориметрическая кривая предварительно облученного при  $-196^\circ$  стеклообразного БМА практически не отличается от приведенной кривой на рис. 3, что указывает на отсутствие заметной пост-полимеризации. Действительно, в размороженном образце не удалось обнаружить высокомолекулярных продуктов. При медленном размораживании предварительно  $\gamma$ -облученного комплекса наблюдается экзотермический эффект (рис. 4, кривая 1), начало которого смещается в область более низких температур

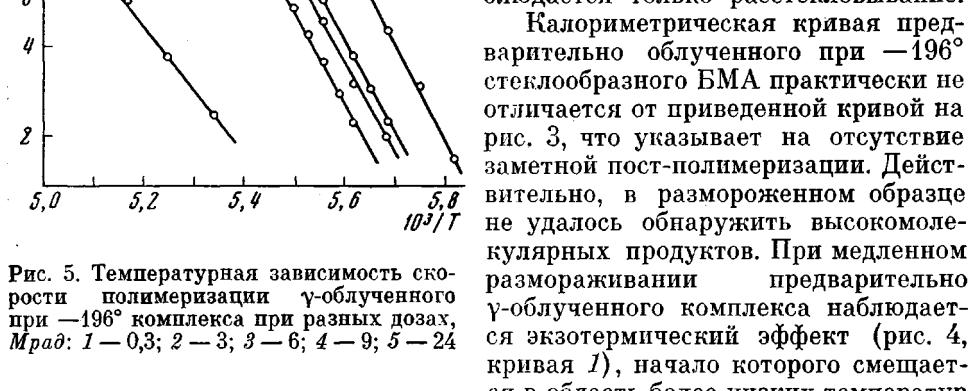
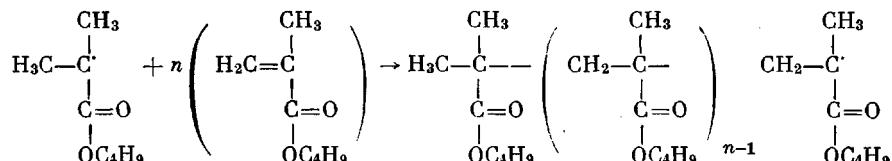


Рис. 5. Температурная зависимость скорости полимеризации  $\gamma$ -облученного при  $-196^\circ$  комплекса при разных дозах, Mrad: 1 — 0,3; 2 — 3; 3 — 6; 4 — 9; 5 — 24

при увеличении дозы предварительного облучения. Это тепловыделение связано с полимеризацией. После размораживания комплекс образец представляет собой однородный прозрачный блок комплекса полибутилметакрилата с  $ZnCl_2$ . Разность ординат кривых 1 и 2 на рис. 4 при данной температуре пропорциональна тепловыделению в единицу времени и, следовательно, скорости полимеризации. Из этих данных можно рассчитать эффективную энергию активации полимеризации. На рис. 5 представлены скорости тепловыделения на начальных участках кривых тепловыделения, где наблюдается рост скорости полимеризации с увеличением температуры, в координатах уравнения Аррениуса. Рассчитанные энергии активации составляют  $13 \pm 1,7$  ккал/моль (рис. 5, кривая 1) и имеют тенденцию к некоторому понижению при уменьшении дозы облучения. Как уже отмечалось, с уменьшением дозы начало полимеризации становится заметным при более высоких температурах, где, по-видимому, происходят изменения вязкости при расстекловывании образца. Поэтому высокие значения энергии активации и тенденция к их уменьшению с повышением температуры начала полимеризации могут быть связаны с тем, что реакция при более низких температурах протекает в диффузионной области, но с повышением температуры намечается переход ее в кинетическую область.

Полученные калориметрические данные по полимеризации и структурным изменениям во время разогревания БМА и его комплекса были сопоставлены со структурой спектров ЭПР и с концентрациями радикалов в исследуемых образцах. При размораживании как чистого БМА, так и комплекса в области температур от  $-165$  до  $-145^\circ$  первичные радикалы полностью переходят в радикалы роста



При этом суммарная концентрация радикалов практически не меняется (рис. 6 и 7). Этот переход сопровождается исчезновением двух крайних компонент в спектре ЭПР первичного радикала и появлением четырех новых компонент между оставшимися пятью компонентами, что видно из рис. 2, в. Вместо свободно вращающейся метильной группы первичного радикала в радикале роста появляется заторможенная метиленовая группа, причем вид спектра ЭПР зависит от угла поворота этой группы относительно оси  $p$ -орбитали неспаренного электрона. Величина этого угла

может зависеть как от длины образующейся цепи (при небольшом числе звеньев), так и от характера локального окружения свободного радикала [9, 10]. Оба эти фактора

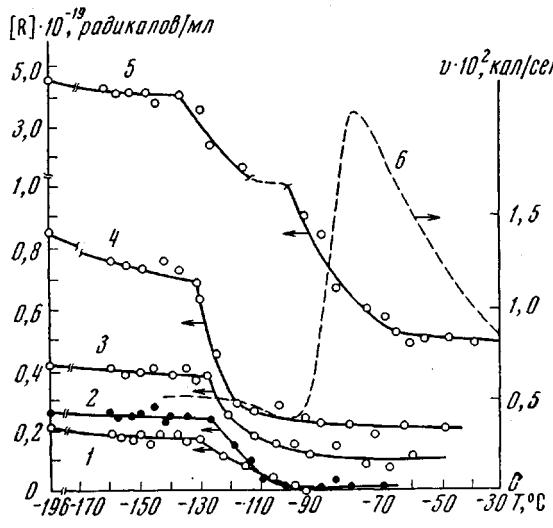


Рис. 6

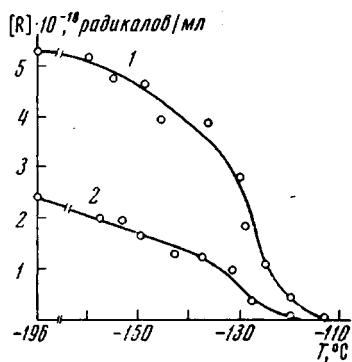


Рис. 7

Рис. 6. Изменение суммарной концентрации радикалов при размораживании  $\gamma$ -облученного при  $-196^\circ$  комплекса. Доза облучения соответственно равна, Мрад: 1 — 0,25; 2 — 1; 3 — 1,8; 4 — 10; 5 — 50; 6 — температурная зависимость скорости тепловыделения за счет полимеризации облученного комплекса дозой 0,75 Мрад

Рис. 7. Изменение суммарной концентрации радикалов при размораживании  $\gamma$ -облученного при  $-196^\circ$  чистого БМА. Доза облучения: 12 (1) и 6 Мрад (2)

меняются с температурой. Поэтому при дальнейшем увеличении температуры примерно до  $-80^\circ$  наблюдается изменение интенсивности промежуточных компонент, что связано с изменением конформации радикала роста (рис. 2, в, г).

Интересно отметить, что отдельные акты присоединения молекулы мономера к первичным радикалам, обнаруживаемые методом ЭПР, наблюдаются при существенно более низких температурах (от  $-160$  до  $-145^\circ$ ), чем эффективная полимеризация по данным калориметрии (от  $-100$  до  $-80^\circ$ ). Начало полимеризации по данным калориметрии связано с вовлечением в реакцию основной массы мономера; к этому времени спектр ЭПР практически не меняется. По-видимому, присоединение отдельных мономерных молекул к первичным радикалам сопровождается меньшими диффузионными затруднениями, чем дальнейший рост цепи. «Размягчение» матрицы, сопровождающееся рекомбинацией части ранее накопленных радикалов, наступает при  $-130^\circ$  (рис. 6). К началу быстрой полимеризации, регистрируемой калориметрическим методом, часть олигомерных радикалов в системе сохраняется. Они и ведут в дальнейшем реакцию роста. В ходе полимеризации концентрация макрорадикалов практически не меняется, т. е. радикалы роста не погибают путем рекомбинации или диспропорционирования.

При размораживании чистого  $\gamma$ -облученного БМА при температурах около  $-150^\circ$  также происходит переход первичного радикала в радикал

роста, однако в дальнейшем при  $-130$  —  $-110^\circ$  эти радикалы полностью гибнут (рис. 7). На кривых тепловыделения не наблюдается экзотермических эффектов, отвечающих полимеризации заметных количеств мономера. После размораживания образец остается жидким и из него можно выделить лишь небольшое количество олигомерных продуктов.

Следует отметить, что предварительное «отбеливание»  $\gamma$ -облученных образцов УФ-светом при  $-196^\circ$  не приводит к какому-либо изменению в характере рассматриваемых процессов (ср. [11]). Это обстоятельство, а также отсутствие полимеризации в чистом БМА, где в ходе размораживания радикалы быстро погибают уже при достаточно низких температу-

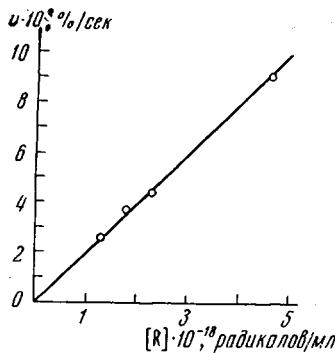


Рис. 8

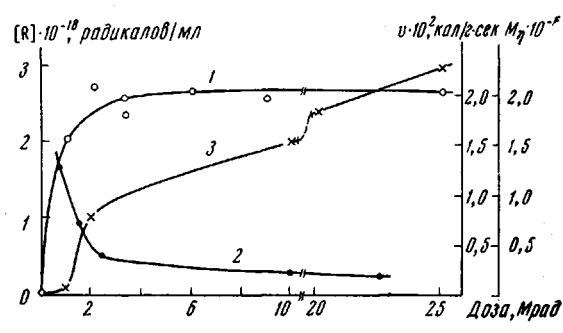


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость скорости полимеризации комплекса от концентрации радикалов при  $-95^\circ$

Рис. 9. Зависимость максимальной скорости пост-полимеризации комплекса (1), молекулярных весов полученных полимеров (2) и концентрации радикалов при  $-85^\circ$  (3) от дозы облучения

рах (рис. 7), свидетельствует в пользу радикального механизма полимеризации БМА в смеси с  $ZnCl_2$ .

На основании приведенных выше фактов можно заключить, что введение хлористого цинка влияет как на эффективность накопления первичных радикалов, так и на их дальнейшую судьбу. Присутствие комплексообразователя резко повышает стабильность макрорадикалов при размораживании, что и является причиной значительных различий в пост-полимеризации чистого мономера и комплекса.

Сохранение практически неизменной концентрации активных центров в ходе быстрой пост-полимеризации комплекса позволяет сопоставить скорость полимеризации, определенную калориметрически, с числом радикалов, определенных методом ЭПР, и молекулярным весом образующегося полимера.

Из калориметрических данных, которые представлены на рис. 5 в координатах уравнения Аррениуса, можно определить скорости полимеризации для разных доз облучения при определенной температуре и сопоставить эти данные с концентрациями радикалов при соответствующих дозах при той же температуре ( $-94^\circ$ ). Результаты такого сопоставления приведены на рис. 8, из которого следует, что между начальной скоростью «быстрой» полимеризации и числом радикалов соблюдается прямая пропорциональность, что является дополнительным подтверждением радикального механизма рассматриваемого процесса.

Используя известные значения теплот полимеризации, а также данные о концентрации активных центров (рис. 6) и начальные участки кривых тепловыделения (рис. 4), определяли константы роста цепи начальных

стадий пост-полимеризации комплекса в интервале от  $-103$  до  $88^\circ$

$$\lg k_p = (13,1 \pm 2,1) - \frac{13 \pm 1,7}{2,3}$$

Здесь предэкспонента константы выражена в  $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ , а энергия активации в  $\text{ккал}/\text{моль}$ . Довольно высокие значения энергии активации и предэкспоненты константы роста комплексно связанного БМА при этих температурах свидетельствует в пользу того, что процесс роста цепи лимитируется в указанном интервале температур подвижностью молекул мономера. Интересно отметить то обстоятельство, что скорость полимеризации БМА в ходе разогрева комплекса достигает максимума и начинает уменьшаться, несмотря на дальнейшее повышение температуры и на то, что концентрация радикалов этой области температур не меняется (ср. кри-

Таблица 2

Молекулярные веса и полидисперсность продуктов пост-полимеризации комплекса БМА с  $\text{ZnCl}_2$  при разных дозах облучения  
( $\gamma$ -Облучение при  $-196^\circ$ )

| Доза,<br>$M_{\text{рад}}$ | Кон-<br>вер-<br>сия *,<br>% | $[R] \cdot 10^3$ ,<br>мол./л | $\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$    | $M \cdot 10^{-5}$ | $\bar{M}_z / \bar{M}_w$ | Доза,<br>$M_{\text{рад}}$ | Кон-<br>вер-<br>сия *,<br>% | $[R] \cdot 10^3$ ,<br>мол./л | $\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$    | $M \cdot 10^{-5}$      | $\bar{M}_z / \bar{M}_w$ |
|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------|
|                           |                             |                              | (экспери-<br>менталь-<br>но) | (рас-<br>считано) |                         |                           |                             |                              | (экспери-<br>менталь-<br>но) | (рас-<br>счита-<br>но) |                         |
| 22,5                      | 100                         | 4,5                          | 2,2                          | 2,0               | 1,18                    | 1,5                       | 100                         | 1,1                          | 9,1                          | 8,2                    | 1,05                    |
| 10                        | 100                         | 3,3                          | 2,7                          | 2,7               | 1,06                    | 0,75                      | 60                          | 0,1                          | 15,8                         | 64,3                   | 1,04                    |
| 2,25                      | 100                         | 2,0                          | 5,1                          | 4,5               | 1,04                    |                           |                             |                              |                              |                        |                         |

\* Конверсию рассчитывали по кривым типа кривой 1, рис. 4.

вые 2 и 6, рис. 6). Поскольку глубина полимеризации при этом не превышает 5—10%, уменьшение скорости полимеризации можно объяснить лишь уменьшением в ходе процесса эффективной константы роста полимерной цепи. Причина этого в том, что образующийся полимер повышает вязкость среды, а лимитирующей стадией полимеризации является, по-видимому, диффузия, скорость которой уменьшается с увеличением вязкости. Подобное уменьшение скорости полимеризации в ходе процесса отмечалось при полимеризации в твердой фазе [12] и в вязких средах [13].

Как уже отмечалось, существенной особенностью полимеризации является практическое отсутствие гибели активных центров в той температурной области, где основная масса вещества превращается в полимер. Кинетическим следствием этого должна быть обратная зависимость между числом радикалов и молекулярным весом образовавшегося полимера при определенной глубине конверсии. Постоянство предельной глубины конверсии при дозах облучения выше 2  $M_{\text{рад}}$  подтверждается рис. 9 (кривая 1). Здесь отложена амплитуда максимума кривой тепловыделения, облученного комплекса (рис. 4), пропорциональная величине интегрального теплового эффекта полимеризации при размораживании образца (предполагается, что форма кривой тепловыделения не зависит от дозы облучения). Выход полимера после размораживания, определенный гравиметрическим методом, близок к 100%. Из рис. 9 видно, что молекулярный вес полимера (кривая 2) действительно падает с ростом числа активных центров (кривая 3). Постоянство концентрации радикалов в ходе быстрой пост-полимеризации (рис. 6, кривая 2 и 6) позволяет рассчитать молекулярный вес образующегося полимера. Сопоставление рассчитанных величин с экс-

периментальными приведено в табл. 2. Из данных таблицы видно, что при всех дозах облучения, кроме самой низкой ( $0,75 \text{ Mrad}$ ), наблюдается удовлетворительное соответствие между расчетными и экспериментальными величинами. Расхождение между расчетными и экспериментальными молекулярными весами (табл. 2), очевидно, связано с погрешностями измерения концентрации радикалов при этой дозе. Данные таблицы подтверждают предположение о том, что все наблюдаемые радикалы являются активными центрами полимеризации.

Полимеры, полученные при разных начальных дозах облучения, характеризуются унимодальным узким молекулярно-весовым распределением (табл. 2).

Таким образом, закономерности радикальной пост-полимеризации комплекса БМА —  $\text{ZnCl}_2$  указывают на то, что полимеризация происходит по механизму «живых цепей», обнаруженному до сих пор только для ионной полимеризации. Основной причиной этого является практическое отсутствие гибели растущих макрорадикалов. Резкое падение константы бимолекулярного обрыва цепей при полимеризации метилметакрилата в присутствии комплексообразователя отмечалось в работе [3] при значительно более высоких температурах в жидкой фазе и объяснялось сильным увеличением микроскопической вязкости клубков. Естественно предположить, что при низких температурах роль этого эффекта возрастает.

### Выводы

1. При медленном размораживании комплекса бутилметакрилата (БМА) с  $\text{ZnCl}_2$  (0,41 мол. доли), облученного  $\gamma$ -лучами при  $-196^\circ$  при температуре выше  $-100^\circ$ , происходит полимеризация до высокой степени превращения. В аналогичных условиях пост-полимеризации чистого БМА практически не наблюдается.

2. Совокупность экспериментальных данных, полученных методом калориметрии и ЭПР, указывает на радикальный механизм процесса.

3. Быстрая пост-полимеризация комплекса БМА происходит выше температуры стеклования комплекса при сохранении постоянной концентрации активных центров, т. е. по механизму «живых» цепей. Полученные при этом полимеры характеризуются узким молекулярно-весовым распределением.

4. Определена константа роста цепи БМА при низкотемпературной пост-полимеризации его комплекса с  $\text{ZnCl}_2$ .

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
1 VII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Proc. Roy. Soc., A241, 364, 1957.
2. M. Imoto, T. Otsu, Makromolek. Chem., 65, 174, 180, 194, 1963.
3. М. В. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б12, 4, 1970.
4. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 185, 342, 1969.
5. В. Б. Голубев, Диссертация, 1966.
6. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.
7. S. Chinai, R. Valles, J. Polymer Sci., 39, 363, 1969.
8. С. Я. Френкель, Ж. теорет. физики, 24, 2169, 1952.
9. M. I. Bowden, I. H. O'Donnell, J. Phys. Chem., 72, 1577, 1968.
10. J. Sakai, M. Iwasaki, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1749, 1969.
11. В. А. Точин, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 168, 366, 1966.
12. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 190, 1387, 1970.
13. Г. В. Королев, Диссертация, 1965.

KINETICS AND MECHANISM OF LOW-TEMPERATURE  
RADIATION-INDUCED POSTPOLYMERIZATION OF BUTYL  
METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF ZINC CHLORIDE

*G. S. Georgiev, A. M. Kaplan, V. P. Zubov,  
V. B. Golubev, I. M. Barkalov, V. I. Gol'danskii,  
V. A. Kabanov*

S u m m a r y

Slow defreezing of a butyl methacrylate (BMA) complex with  $ZnCl_2$  (the mole-fraction of zinc chloride = 0.41) irradiated with  $\gamma$ -rays at  $-196^\circ$  has been carried out. At over  $-100^\circ$  polymerization proceeds to high conversion degrees. Under similar conditions postpolymerization of pure BMA practically does not occur. On the strength of the experimental data obtained by calorimetry and ESR, the process can be assumed to occur by the radical mechanism. Fast postpolymerization of the BMA complex occurs above the glass transition temperature of the complex, with the active centers concentration being constant, i. e. according to the «living» chains mechanism. The polymers thus obtained are characterized by a narrow molecular weight distribution. The chain-propagation constant of BMA has been determined for the low-temperature polymerization of its complex with  $ZnCl_2$ .

---