

О ВЛИЯНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ НЕКОТОРЫХ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

*В. Б. Кулмев, Л. М. Новичкова, Е. И. Покровский,
Е. Н. Ростовский*

В последние годы в ряде работ было показано, что введение в реакционную систему соединений, образующих комплексы с функциональными группами мономеров и их радикалов, существенно влияет на основные параметры радикальной гомополимеризации [1—3] и сополимеризации [4—6]. В качестве комплексообразователей (КО) могут быть использованы как органические [7, 8], так и неорганические соединения [1—6].

В данной работе изучена связь между строением нескольких метакриловых производных: этилового эфира, β -оксиэтилового эфира и N-*n*-бутилметакриламида и их комплексообразованием с хлористым цинком параметрами сополимеризации со стиролом (на который существенно не должно влиять присутствие КО при радикальной полимеризации). Были проведены сравнения значений констант сополимеризации, величин Q и c , общих скоростей процессов и характеристических вязкостей сополимеров, полученных в присутствии КО и без него.

Экспериментальная часть

Этилметакрилат и стирол очищали по обычным методикам [9], β -оксиэтилметакрилат и N-*n*-бутилметакриламид синтезировали и очищали способами, описанными в работах [10, 11] соответственно. Перед сополимеризацией все мономеры и растворители ректифицировали и их физические константы соответствовали литературным данным [9—11]. Хлористый цинк (ч.д.а.) прокаливали в токе аргона при 200—220°. Сополимеризации вели в растворе. Концентрация мономеров в растворе диоксана составляла 1,02 моль/л, количество динитрила азоизомасляной кислоты — 0,016 моль/л. Сополимеризацию в присутствии КО проводили при 55—60° и эквимолярных соотношениях комплексообразующего мономера и соли, так как предварительно методом ИК-спектроскопии было выявлено, что при таком отношении наблюдалась максимальная интенсивность полос поглощения, относящихся к образующемуся комплексу мономер-соль. Выход сополимеров не превышал 7%. Их состав определяли по анализу: для сополимеров этилового эфира — по количеству этоксигрупп, для сополимеров β -оксиэтилметакрилата — по кислороду, а для амидного производного — по азоту. Относительные активности сополимеров рассчитывали по методам Файнемана и Росса и пересечения линий [12].

Спектры поглощения снимали на инфракрасном спектрометре DS-301 Ниппон — Бунко в области 4000—700 см⁻¹. Были сопоставлены спектры поглощения мономеров и растворов КО в соответствующем мономере.

Результаты и их обсуждение

В ИК-спектрах происходило смещение ряда полос поглощения исследуемых растворов мономеров в диоксане в присутствии хлористого цинка, вызванное образованием комплексов. Положение таких полос поглощения приведено в табл. 1.

При образовании комплекса по сложноэфирной и амидной группам уменьшалось сопряжение C=C—C=O с повышением частот $\nu_{C=C}$ и $\nu_{C=O}$. Для валентных колебаний C—O наблюдалось небольшое повышение частоты ν_{C-O} . В случае N-*n*-бутилметакриламида происходило наиболее сильное смещение полос поглощения $\nu_{C=C}$ и $\nu_{C=O}$ с одновременным увеличением частоты колебаний полос поглощения амид II (деформационные колебания с NH) и амид III, что подтверждало образование комплекса по амидной группе.

Таким образом, отличия в сдвигах полос поглощения мономеров с различными функциональными группами давали основания считать, что происходило образование комплексов не одинаковой прочности, и различное перераспределение электронной плотности при двойной связи мономеров. В случае β -оксиэтилметакрилата, имеющего по сравнению с этилметакрилатом дополнительную гидроксильную группу, влияние такой группы скрывалось незначительно, а замена эфирной связи на азот приводила к более существенным изменениям. Следовало ожидать резких различий

Таблица I

Положение полос поглощения ($\nu, \text{см}^{-1}$) и их сдвиг в комплексносвязанном и свободном состоянии

Мономер	$[\text{ZnCl}_2]/[\text{M}]$	C=C		C=O		C-O		амид II		амид III	
		ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
Этилметакрилат	0	1635		1725		1166		—		—	
	1	1631	—4	1716	—9	1177	+11	—	—	—	—
β -Оксиэтилметакрилат	0	1635	—4	1714	—4	1160*	+3	—	—	—	—
	1	1631		1710		1172		—	—	—	—
N - <i>n</i> -бутилметакриламид	0	1660		1623				1540		1226	
	1	1653*	—7	1590	—33			1560	+20		+6
		1660*						1540			

* Полоса поглощения не вступившего в комплекс мономера.

влияния КО на некоторые параметры радикальной сополимеризации на данный мономер.

Действительно, при изучении сополимеризации со стиролом это явление было отмечено. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Сравнение констант сополимеризации (табл. 2) (r_1 и r_2) для метакриловых эфиров в присутствии КО и без него показало, что уменьшение r_1 по сравнению с r_1^0 происходило вследствие более существенного возрастания k_{12} относительно k_{11} , связанного с увеличением положительной поляризации закомплексованного метакрилового радикала, а изменение r_2 по сравнению с r_2^0 следовало отнести за счет существенного повышения k_{21} относительно k_{21}^0 , так как k_{22}^0 и k_{22} не должны практически изменяться. Таким образом, дополнительная положительная поляризация метакрилового радикала и мономера при комплексообразовании приводила к сильному увеличению k_{12} и k_{21} , что способствовало увеличению склонности к чередованию звеньев стирола и метакриловых эфиров. Сходные результаты были получены в работе [13].

В случае N -*n*-бутилметакриламида, где комплексообразование вызвало более существенное перераспределение электронной плотности (табл. 1), как мы полагаем, имел место несколько отличный механизм сополимеризации в присутствии КО. Как видно из табл. 2 при комплексообразовании значение r_1 увеличивалось по сравнению с r_1^0 в 1,5 раза, т. е. решающее значение в изменении общей величины r_1 имела константа роста k_{11} , очевидно, вследствие образования более прочного комплекса радикал — КО — мономер в переходном состоянии, чем в случае рассмотренных выше метакриловых эфиров. А из отношения k_{21}/k_{21}^0 видно (табл. 2) возрастание k_{21} в присутствии КО вследствие того, что закомплексованный N -*n*-

бутилметакриламид имел обедненную электронами двойную связь и охотно взаимодействовал со стиролом ($e_2 = -0,8$).

Далее были рассчитаны общие скорости процесса сополимеризации и определены характеристические вязкости в присутствии КО и без него (конверсия 5—7%). Эти значения для этилметакрилата и N-*n*-бутилметакриламида соответственно составляли $v/v_0 = 7,3$ и 4,3, а $[\eta]$ в присутствии КО возрастила на порядок (от 0,08—0,09 до 0,18—0,2).

Таблица 2

Константы сополимеризации метакриловых мономеров (M_1) со стиролом (M_2) в присутствии КО и без него

Мономер	$[ZrCl_2]/[M]$	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$r_u k_1^{0*}$	$k_{1,2}/k_{2,1}^{0*}$	r_u/r_2^{0*}	Q_1	e_1
Этилметакрилат	0	0,28	0,66	0,185	0,25	1,88	0,53	0,52	0,5
	1	0,07	0,35	0,024				0,62	1,1
β -Оксигетильтакрилат	0	0,62	0,55	0,340	0,08	2,39	0,45	0,81	0,2
	1	0,05	0,23	0,011				0,80	1,3
N- <i>n</i> -бутилметакриламид	0	0,65	1,40	0,930	1,50	5,83	0,17	0,558	-1,1
	1	0,98	0,24	0,235				1,56	0,4

* Здесь и далее индекс «0» соответствует значениям, полученным без КО.

Из вышеизложенного следует, что механизм действия координационно-ненасыщенной соли (хлористого цинка) на радикальную сополимеризацию метакриловых мономеров существенно зависит от строения, и, следовательно, от электронодонорных свойств функциональной группы мономера, сополимеризуемого со стиролом, что открывает эффективные пути управления составом сополимеров при наличии резкого увеличения скорости процесса и молекулярных весов.

Выводы

Изучение сополимеризации метакриловых производных (этилового и β -оксиэтилового эфиров и амида) со стиролом в присутствии комплексообразователя (КО) (хлористого цинка) и без него показало, что изменение параметров сополимеризации связано с различными механизмами: у эфиров преимущественное значение имеет положительная поляризация двойной связи мономера (и соответствующего радикала), а в случае амида увеличение r_1 связано, очевидно, с изменением k_{11} , вследствие образования более прочного комплекса радикал — КО — мономер в переходном состоянии.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Imoto, T. Otsu, S. Shimizu, Makromolek. Chem., 65, 174, 180, 194, 1963.
2. C. H. Bamford, S. B. Gumbay, R. P. Wayne, Nature, 209, 292, 1966.
3. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Б. Голубев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б9, 667, 1967.
4. M. Imoto, T. Otsu, B. Yamada, A. Shimizu, Makromolek. Chem., 82, 247, 1965.
5. S. Taruke, S. Okamura, J. Polymer Sci., B5, 95, 1967.

6. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 185, 342, 1969.
 7. А. А. Эль Сайд, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 282, 1969.
 8. С. Н. Новиков, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б11, 784, 1969.
 9. Мономеры, Сб. II, Изд-во иностр. лит., 1953.
 10. Б. Н. Горбунов, С. Л. Лукин, А. П. Хардиг, И. З. Циммерман, Материалы научной конференции, 1965, Волгоград, т. 11, стр. 5.
 11. М. М. Котон, Т. А. Соколова, М. Н. Савицкая, Т. М. Киселева, Ж. общ. химии, 27, 8, 1957.
 12. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
 13. Л. И. Валуев, Диссертация, 1970.
-

УДК 539.107:532.72:541.24

ОЦЕНКА КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРА ПО ДАННЫМ ДИФФУЗИИ И СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

A. H. Черкасов

Композиционная неоднородность (КН) сополимеров может быть охарактеризована с помощью измерений, в которых вклад отдельных молекул в измеряемый эффект пропорционален не только их весовой доле, но и инкременту показателя преломления (составу). В качестве примеров можно привести изучение КН при измерении молекулярных весов с помощью светорассеяния [1] и седиментации в режиме Арчибальда [2]. В настоящей работе рассматривается возможность получения данных о некоторых типах КН методами диффузии и скоростной седиментации. При измерении диффузии раствора сополимера экспериментально определяемый средневесовой коэффициент диффузии (назовем его $(\bar{D}_w)_{\text{как}}$) определится выражением

$$(\bar{D}_w)_{\text{как}} = \sum w_i^{\text{оп}} D_i, \quad (1)$$

где $w_i^{\text{оп}}$ — «оптическая» доля фракции с коэффициентом диффузии D_i , равная отношению разностей показателя преломления раствора i -й фракции с растворителем Δn_i и раствора всего сополимера с растворителем Δn_0 , т. е.

$$w_i^{\text{оп}} = \frac{\Delta n_i}{\Delta n_0} = \frac{v_i}{v_0} w_i, \quad (2)$$

где v_i , c_i и v_0 , c — инкременты показателей преломления и концентрации соответственно i -й фракции и всего сополимера; w_i — весовая доля i -й фракции.

Подставляя (2) в (1) и записывая инкремент показателя преломления i -й фракции сополимера через ее состав \bar{x}_i и инкременты показателей преломления составляющих сополимеров гомополимеров (v_1 и v_2), получаем

$$(\bar{D}_w)_{\text{как}} = \sum w_i D_i + \frac{v_1 - v_2}{v_0} \sum w_i \delta x_i D_i = \bar{D}_w (1 + y \delta x_w), \quad (3)$$

где \bar{x}_w — средневесовой состав сополимера; $\delta x_i = x_i - \bar{x}_w$ — отклонение со-