

УДК 541.64:546.47

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ И В РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

*А. Ф. Николаев, М. Э. Розенберг, В. А. Кузнецова,
Т. В. Крейцер, Г. С. Попова*

Исследование процессов полимеризации и сополимеризации полярных мономеров, комплексно-связанных с галогенидами непереходных металлов (Al, Sn, Zn и др.), представляет значительный теоретический и практический интерес.

Каргиным и Кабановым с сотр. [1–6] выдвинута гипотеза, согласно которой комплексы образуются с функциональными группами мономеров и растущих радикалов. Это приводит к существенному изменению их реакционной способности. Гейлорд [7, 8] и Икегами [9] предполагают, что в результате взаимодействия полярных мономеров с галогенидами металлов образуются димерные комплексы, переходящие в комплексы с переносом заряда в реакции сополимеризации как с полярным, так и неполярным мономером (например, стиролом).

В настоящее время хорошо изучена радикальная полимеризация в присутствии $ZnCl_2$ таких мономеров, как метилметакрилат, акрилонитрил, метакрилонитрил, аллилацетат и аллиловый спирт, но практически не исследована гомополимеризация винилацетата (ВА). Единственная опубликованная работа [10] закончилась неудачей из-за побочных реакций гидролиза, деацетилирования и дегидратации образующегося окрашенного низкомолекулярного поливинилацетата (ПВА).

В данной работе исследована полимеризация ВА в растворе в присутствии $ZnCl_2$ с целью установления возможности активации малоактивного мономера — ВА в реакциях полимеризации и сополимеризации.

Экспериментальная часть

ВА после осушки цеолитом 4 Å и отгонки на ректификационной колонке из частично полимеризованного мономера имел т. кип. 73°, n_D^{20} 1,3958, d_4^{20} 0,9324.

$ZnCl_2$ (ч.д.а.) для удаления влаги нагревали в вакууме при 200–250°/10 мм 2 часа.

Тетрагидрофуран (ТГФ), метанол, этанол, метил- и этилацетат после очистки имели физические характеристики, соответствующие лит. данным [11].

Полимеризацию ВА в массе в присутствии $ZnCl_2$ осуществляли в стеклянных ампулах или в трехгорлой колбе с мешалкой и холодильником в атмосфере аргона при –10–25° и концентрации $ZnCl_2$, равной 1,27–1,96 моль/л.

Кинетику полимеризации ВА в растворе в присутствии $ZnCl_2$ проводили при 75° в стеклянных дилатометрах объемом 10 мл и ценой деления капилляра 0,02 мл. Дилатометры запаивали в атмосфере аргона. Коэффициент контракции был принят равным 0,2355 (75°) [12].

ПВА очищали от $ZnCl_2$ двукратным переосаждением из метанольного раствора в воду. Полученный продукт не содержал остаточного $ZnCl_2$. Полимер сушили в вакууме при 40–50°/10 мм до постоянного веса.

Гидролиз ПВА проводили 5%-ным водно-метанольным раствором NaOH при 40° в течение 3 час. Реацетилирование выполняли по методу, описанному в работе [13].

Молекулярный вес (M) полимеров рассчитывали из вискозиметрических данных для растворов полимеров в ацетоне при 20° по формуле

$$[\eta] = 5,6 \cdot 10^{-4} M^{0,625} \quad [14]$$

ИК-спектры снимали на спектрометре ИКС-22 в области 900–2000 см⁻¹. Для спектральных исследований комплекс ВА с $ZnCl_2$ синтезировали непосредственно в вакуумной кювете путем возгонки некоторого количества $ZnCl_2$ на пластину из KBr и последующей подачи в кювету паров ВА, адсорбирующегося на слое $ZnCl_2$ [15]*. УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-4А при концентрации веществ 3%.

* Авторы приносят благодарность В. П. Зубову и М. Б. Лачинову за предоставленную возможность снятия ИК-спектров комплекса ВА· $ZnCl_2$.

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было установлено, что влажный $ZnCl_2$, а также растворы $ZnCl_2$ в воде, метаноле и ацетоне полимеризации ВА не вызывают. Но безводный $ZnCl_2$, сuspendedированный в ВА в атмосфере азота или аргона, способствует образованию ПВА, который выпадает в виде белого порошка, содержащего до 10% комплексно-связанного $ZnCl_2$. Такой полимер не растворяется в сложных эфирах, ароматических и хлорированных углеводородах. Переосаждение ПВА, содержащего $ZnCl_2$, из метанола в воду способствует разложению комплекса и приводит к выделению ПВА, который по растворимости и ИК-спектру аналогичен полимеру, приготовляемому полимеризацией ВА в присутствии перекисей или азосоединений. ПВА, полученный полимеризацией ВА в присутствии 1,96 моль / л $ZnCl_2$ при 20° в течение 5 час., имел $M = 180\,000$. Гидролиз ПВА до поливинилового спирта (ПВС) и его реацетилирование показали, что некоторое изменение значения $[\eta]$ свидетельствует о наличии в главной цепи полимера разветвлений, которые отщепляются при гидролизе. Степень разветвленности, рассчитанная исходя из степеней полимеризации исходного ПВА и продукта реацетилирования ПВС, составляет 0,7–0,8, т. е. полученный полимер имеет структуру обычного ПВА.

Зависимость скорости полимеризации ВА от времени процесса и концентрации $ZnCl_2$ в начальный период имеет линейный характер. Повышение температуры реакции сопровождается увеличением выхода ПВА. В условиях гетерогенного процесса полимеризация начинается на поверхности $ZnCl_2$ и протекает с выпадением частиц твердого полимера, нерастворимого в мономере вследствие комплексообразования. Воздух и такие типичные ингибиторы радикальной полимеризации, как гидрохинон, тиодифениламин и радикал Бамфильда, предотвращают образование ПВА. Эти данные не подтверждают вывод, сделанный в работе [10] о том, что гидрохинон не ингибирует процесс полимеризации ВА в присутствии $ZnCl_2$.

При попадании воздуха и влаги в реакционную систему, содержащую суспензию ПВА с $ZnCl_2$ в ВА, происходит постепенная деструкция и потемнение полимера. Такому же изменению подвергается на воздухе и ПВА, отделенный от ВА, но не очищенный от $ZnCl_2$.

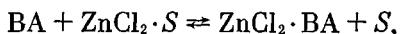
ПВА, содержащий менее 4% $ZnCl_2$, обладает некоторой стабильностью. Он выдерживает нагревание до 100° в течение 3 час. и при 130° постепенно приобретает красно-коричневую окраску. Это связано с тем, что координация карбонильных групп ПВА с $ZnCl_2$ приводит к дестабилизации связи С—О и легкому отщеплению ацетатных групп в присутствии влаги воздуха.

В ИК-спектрах ВА и его комплекса с $ZnCl_2$, полученного по методике [15], полоса поглощения двойной связи С=С (1650 см^{-1}) практически не изменяется. Значительно смещаются полосы поглощения валентных колебаний связи С=О в длинноволновую область (с 1765 до 1625 см^{-1}). В области валентных колебаний связи С—О исчезают полосы 1135 , 1217 , 1296 , 1375 см^{-1} , и появляются полосы с частотой 1210 , 1280 , 1325 , 1364 и 1377 см^{-1} .

В УФ-спектре метанольного раствора ПВА (рис. 1) наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения при 280 нм , указывающая на взаимодействие полимера с $ZnCl_2$.

Изучение реакции полимеризации ВА проводили в гомогенной среде с использованием различных растворителей. Раствор $ZnCl_2$ смешивали с ВА, и гомогенную смесь нагревали в запаянном дилатометре до температуры реакции. Из рис. 2 видно, что наибольшая скорость полимеризации наблюдается в ТГФ. Конверсия при концентрации ВА 5,7 моль / л и $ZnCl_2$ – 0,29 моль / л за 1 час при 75° достигает 25%. Молекулярный вес ПВА, полученного в растворе, не превышает 25 000.

Использованные растворители (метанол, этанол, метил- и этилацетат, ТГФ) образуют с $ZnCl_2$ комплексы [16, 17]. При введении ВА в раствор $ZnCl_2$ происходит замена лиганда в системе растворитель — $ZnCl_2$ на ВА. Скорость полимеризации и максимально достигаемая конверсия определяются природой растворителя и равновесием в системе



где S — молекула растворителя.

Значительное понижение молекулярного веса полимера, а в некоторых случаях и скорости полимеризации, можно объяснить повышением реакционной способности закомплексованной молекулы растворителя в реакциях передачи цепи и образованием радикалов, менее активных по сравнению с первоначальными.

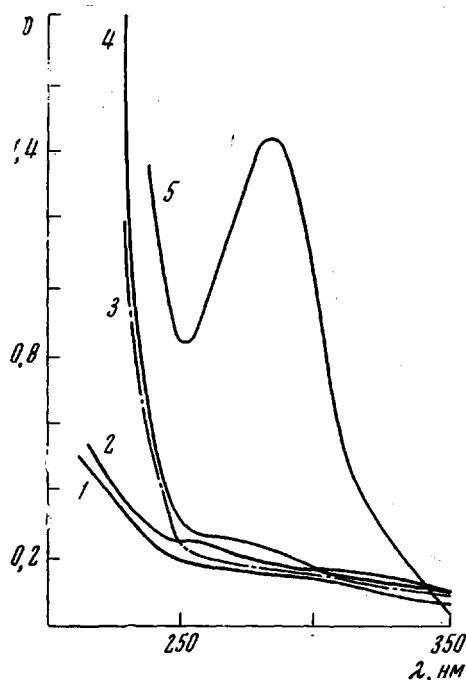


Рис. 1

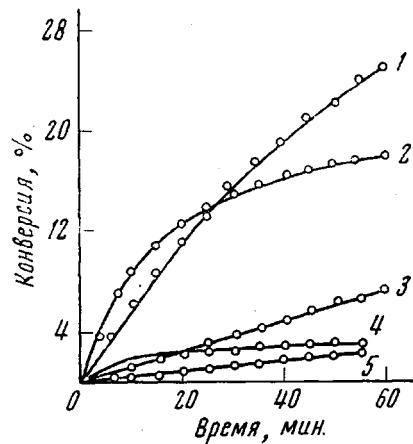


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры:

1 — метанол, 2 — метанольный раствор $ZnCl_2$, 3 — метанольный раствор ПВА, полученного в отсутствие $ZnCl_2$, 4 — метанольный раствор ПВА, содержащего ~4% $ZnCl_2$, 5 — метанольный раствор ПВА, полученного полимеризацией ВА в присутствии $ZnCl_2$ и содержащий ~9% комплексно-связанного $ZnCl_2$

Рис. 2. Зависимость конверсии ВА от времени в присутствии $ZnCl_2$ и различных растворителей:

1 — ТГФ, 2 — метанол, 3 — этанол, 4 — этилацетат, 5 — метилацетат; $[ZnCl_2] = 0,29$ моль/л, $[VA] = 5,7$ моль/л

На основании измерения скоростей реакции образования ПВА в ТГФ при $70\text{--}85^\circ$ вычислена суммарная энергия активации, равная 19,4 ккал / моль.

Изучение зависимости скорости полимеризации от концентрации индивидуальных компонентов показало, что реакция имеет порядок 1 по $ZnCl_2$ и 1,5 по ВА: начальная скорость полимеризации описывается уравнением

$$w = 9,21 \cdot 10^{-5} [ZnCl_2] [VA]^{1,5} \quad (1)$$

Проведение полимеризации ВА в ТГФ в отсутствие $ZnCl_2$ при инициировании перекисью бензоила показало, что порядок по инициатору составляет 0,5. Возрастание порядка реакции по концентрации мономера указывает на изменение механизма полимеризации и может быть связано с влиянием комплексообразователя на инициирование, т. е. можно заключить, что реакция инициирования осуществляется с участием мономера,

как в случае термической или фотополимеризации. Нами было составлено несколько кинетических схем, для которых решение системы уравнений показало, что схема



где M — мономер, C — комплексообразователь, M_c — комплексно-связанный мономер, R_c^\cdot — комплексно-связанный радикал, P — молекула полимера, приводит к уравнению скорости полимеризации, аналогичному уравнению (1). Повышение порядка скорости инициирования до 1 наблюдается в результате линейной гибели активных центров. Таким образом, в соответствии с полученными данными можно предположить, что полимеризация ВА инициируется термическим распадом комплексно-связанной молекулы ВА с образованием комплексно-связанного радикала. Химическая активация двойной связи в комплексе ВА — $ZnCl_2$ вследствие изменения электронного состояния во всей молекуле ВА, что было установлено методом ЯМР-спектроскопии [18], делает возможным проведение реакции при более низких температурах ($70-75^\circ$). Присоединение последующей молекулы ВА сопровождается перескоком комплексообразователя к сложноэфирной группе вновь образовавшегося концевого звена, т. е. рост цепи происходит по схеме, предложенной в [19].

Реакции обрыва цепи в растущем полимерном радикале, как и в обычном радикале ВА, могут происходить путем диспропорционирования или передачи цепи.

Выводы

1. Показано, что винилацетат (ВА) в присутствии комплексообразователя — $ZnCl_2$ превращается в массе в высокомолекулярный полимер (молекулярный вес $M = 180\,000$), в растворителях (метанол, этанол, метил- и этилацетат, тетрагидрофуран) — в низкомолекулярный продукт ($M = 25\,000$).

2. Значительное влияние на скорость полимеризации ВА и молекулярный вес полимера оказывают растворители, образующие первичные комплексы с $ZnCl_2$. Начальная скорость полимеризации в таких растворителях описывается уравнением $w = 9,21 \cdot 10^{-5} [ZnCl_2][VA]^{1,5}$. Энергия активации реакции составляет 19,4 ккал / моль.

3. Предложен механизм полимеризации ВА в присутствии $ZnCl_2$ путем термического распада молекулы комплексно-связанного ВА с образованием радикала, ведущего дальнейшую полимеризацию.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
2 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969; Успехи химии, 36, 217, 1967.
2. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Б. Голубев, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., Б9, 667, 1967.

3. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 185, 342, 1969.
4. В. П. Зубов, Л. И. Валуев, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
5. М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б12, 4, 1970.
6. И. А. Бараповская, Э. С. Ганкина, Л. И. Валуев, В. Г. Беленький, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., Б12, 294, 1970.
7. N. G. Gaylord, A. Takahachi, J. Polymer Sci., B6, 743, 749, 1968.
8. N. G. Gaylord, H. Antropiusova, Macromolecules, 2, 442, 1969.
9. T. Ikegami, H. Hirai, J. Polymer Sci., 8, A-4, 195, 1970.
10. M. Imoto, T. Otsu, T. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 310, 1963.
11. И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч, Краткий справочник по химии, Изд-во АН УССР, 1962.
12. Г. П. Гладышев, Полимеризация виниловых мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
13. С. Н. Ушаков, Т. А. Кононова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 117.
14. Л. Н. Веселовская, С. С. Мнацаканов, И. И. Николаева, А. Н. Свердлова, В. М. Островская, С. Я. Френкель, Химич. волокна, 1966, № 5, 8.
15. Д. С. Быстров, Б. К. Назаров, Докл. АН СССР, 148, 1335, 1963; 149, 872, 1963.
16. В. А. Кузнецова, А. Ф. Николаев, М. Э. Розенберг, Г. С. Попова, Ж. общ. химии, 41, 1602, 1971.
17. M. F. Lappert, J. Chem. Soc., 1961, 817; 1962, 542.
18. А. Ф. Николаев, М. Э. Розенберг, В. А. Кузнецова, А. Я. Сорокин, А. И. Кольцов, Ж. общ. химии, 42, 2118, 1972.
19. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А13, 1305, 1971.