

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 3

УДК 541.64:546.221

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА ПРИ МЕХАНОДИСПЕРГИРОВАНИИ СУЛЬФИДОВ

Н. К. Барамбайм, Л. А. Антонова

Установлено, что механополимеризация комплексов с переносом заряда при их совместном диспергировании с кристаллами солей протекает по радикальному механизму. Выяснен оптимум процесса и его основные закономерности.

Известно [1], что при использовании мономеров, образующих между собой комплекс с переносом заряда (КПЗ), механизм полимеризации несколько отличен от обычной радикальной полимеризации. КПЗ характеризуются пониженной энергией активации полимеризации и склонны к образованию сополимеров со строго чередующимися звеньями. Из опубликованных ранее работ [2—4] известно о возможности инициирования полимеризации винильных мономеров при интенсивном механическом диспергировании ряда неорганических веществ: ионных кристаллов солей, окислов, металлов.

Целью нашей работы было выяснение возможности механохимического инициирования полимеризации КПЗ и определение основных закономерностей данного процесса. Механохимической полимеризации подвергали КПЗ, в которых в качестве акцептора электронов служил малеиновый ангидрид (МА), а в качестве доноров — акриламид (АА) и стирол (Ст). Наличие КПЗ между стиролом и малеиновым ангидридом и акриламидом и малеиновым ангидридом подтверждается спектрофотометрически. Электронные спектры поглощения хлороформенных растворов мономеров и их смесей снимали на спектрофотометре СФ-16. Возникновение интенсивных полос поглощения в УФ-области спектра, смещенных в сторону больших длин волн по сравнению со спектрами поглощения мономеров, свидетельствует об образовании КПЗ.

В качестве механоинициаторов полимеризации использовали ряд неорганических соединений, а именно: окислы бария и цинка, сульфиды бария и цинка, хлорид, бромид и иодид калия. Наибольший выход сополимера имеет место при использовании сульфида бария и несколько меньший — при использовании сульфида цинка. Эти соли и использовали в дальнейших исследованиях. Неорганические соединения, используемые в качестве инициаторов, предварительно выдерживали в вакууме при 473° К в течение 24 час. Очистку стирола и акриламида проводили по стандартной методике [5]. Малеиновый ангидрид очищали возгонкой.

Механосополимеризацию проводили на эксцентриковой вибромельнице в термостатированных ячейках из нержавеющей стали при частоте вибрации 50 гц, амплитуде 8 мм и температуре 203° К. Образующийся механосополимер АА — МА очищали двойным переосаждением из водного раствора ацетоном. Сополимер Ст — МА дважды переосаждали соляной кислотой из слабощелочного раствора. Количество сополимера, привитого к поверхности инициатора, определяли с помощью озоления остаточного конечного продукта после полного экстрагирования сополимера. О молекуллярной массе сополимера АА — МА судили по характеристической вязкости его водного раствора.

Результаты работы показали, что при механохимическом инициировании полимеризации КПЗ она протекает гораздо быстрее и с более пол-

ным выходом, чем полимеризация отдельных компонентов. Так, выход сополимера Ст — МА через 5 мин. вибродиспергирования составляет 2,2% при содержании механоинициатора 10 вес.% от смеси мономеров (рис. 1), в то время как при полимеризации стирола в аналогичных условиях тот же выход достигается лишь через 90 мин. вибродиспергирования. Малеиновый ангидрид в подобных условиях не полимеризуется. При исследовании влияния содержания инициатора на выход сополимера (рис. 1)

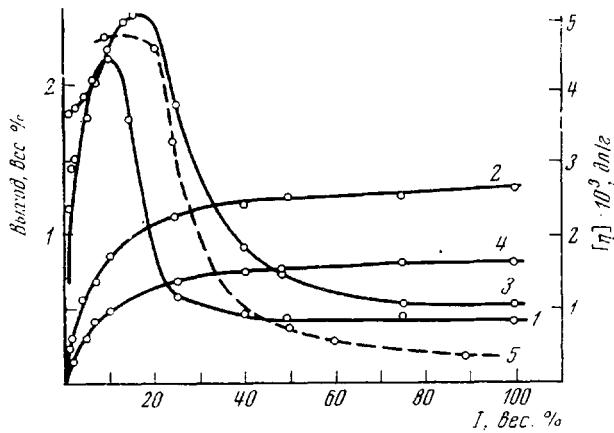


Рис. 1. Влияние содержания механоинициатора I на выход свободного и привитого сополимеров (1—4), на $[\eta]$ сополимеров АА — МА (5):

1, 2 — свободный сополимер Ст — МА и привитой к поверхности ZnS соответственно, 3, 4 — АА — МА и привитой к ZnS соответственно

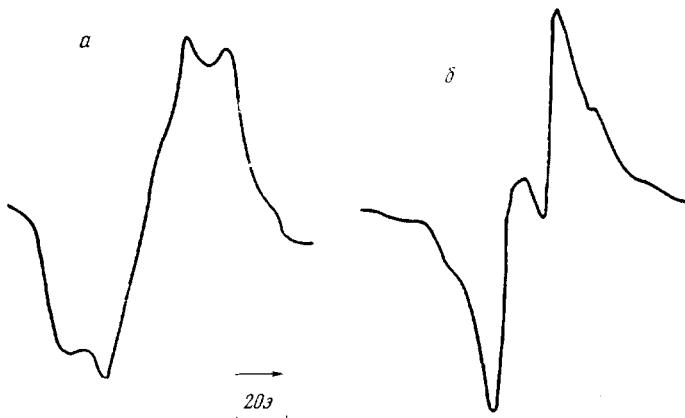


Рис. 2. Спектры ЭПР продуктов механосинтеза в системе АА — МА, полученные при 77°К (а) и после прогрева при 210°К (б)

установлено, что оптимальным содержанием инициатора для системы Ст — МА эквимольного состава является 10 вес.% КПЗ, для системы АА — МА — 15 вес.%. Выход сополимера АА — МА в отсутствие инициатора можно объяснить инициирующим влиянием диспергируемого материала мельниц [2]. Уменьшение молекулярной массы сополимера АА — МА и снижение выхода при увеличении весовой доли инициатора (рис. 1), вероятно, можно объяснить тем, что при увеличении количества механоинициатора растет число центров инициирования и соответственно число растущих цепей и возбужденных молекул мономера. Комбинация растущих цепей с молекулами, возбужденными до свободно-радикального

состояния, приводит к обрыву цепи аналогично тому, как увеличение количества свободно-радикального инициатора снижает молекулярную массу продуктов при химической полимеризации [6].

Спектры ЭПР продуктов механополимеризации регистрировали при 77° К на радиоспектрометре с двойной модуляцией магнитного поля типа ЭПР-2 ИХФ АН СССР*. Продукты диспергирования системы АА — МА имеют свободные радикалы, спектр ЭПР которых приведен на рис. 2, а.

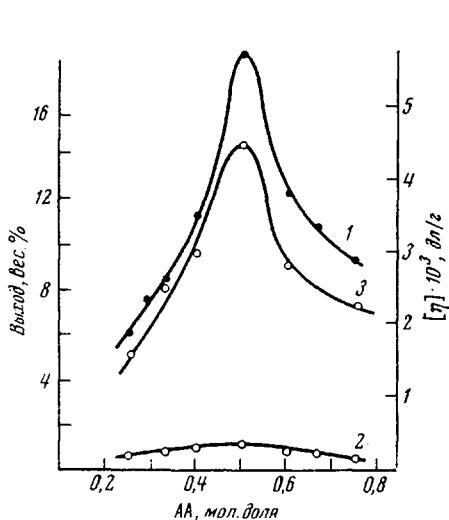
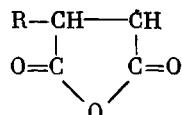


Рис. 3

Рис. 3. Влияние соотношения компонентов на выход свободного сополимера АА — МА (1) и привитого к ZnS (2) и на $[\eta]$ сополимера АА — МА (3)

Рис. 4. Кинетика сополимеризации при инициировании диспергированием BaS:
1 — свободный сополимер АА — МА, 2 — привитой к BaS, 3 — суммарный выход

После прогрева в течение 15 мин. при 210° К происходит перестройка сигнала ЭПР (рис. 2, б). Аналогичный спектр наблюдали при механодеструкции малеината [7] и приписали его радикалу



Полученные результаты позволяют утверждать, что полимеризация КПЗ в условиях механодиспергирования имеет радикальный характер. О радикальном характере механополимеризации КПЗ свидетельствует и резкое снижение выхода сополимера при введении в систему ингибитора радикальной полимеризации гидрохинона. Максимум выхода сополимера, как и ожидалось, имеет место при эквимольном соотношении компонентов, и его наибольшая молекулярная масса (рис. 3) подтверждает предположение об участии в реакции полимеризации лишь мономеров, образовавших КПЗ.

Наибольший выход сополимера достигается через 100 мин. вибродиспергирования (рис. 4), при этом количество сополимера, привитого к поверхности BaS, составляет 39% веса мономеров, выход свободного (не-привитого) сополимера составляет 57%, а суммарный выход 96%, т. е. практически полный (с учетом потерь). Опережение нарастания выхода

* Определение спектров ЭПР было проведено А. М. Дубинской в лаборатории П. Ю. Бутягина ИХФ АН СССР, за что авторы выражают им искреннюю благодарность.

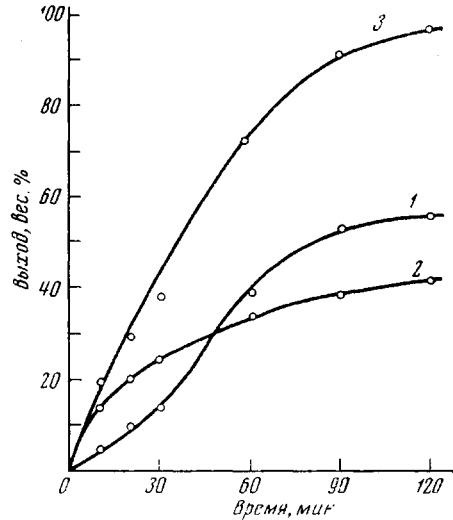


Рис. 4

свободного сополимера свидетельствует в пользу ранее высказанного предположения [4] о том, что по мере диспергирования привитые цепочки под действием механических сил отрываются от поверхности кристалла и пополняют выход свободного сополимера. Весь ли свободный сополимер образуется по такому механизму отрыва, в настоящее время не установлено.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
9 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Праведников, С. Н. Новиков, Высокомолек. соед., A13, 1404, 1971.
2. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, И. А. Литвинов, В. П. Шибаев, Е. Г. Лурье, Высокомолек. соед., 3, 1091, 1961.
3. Н. А. Платэ, Л. Б. Строганов, Л. Д. Ужинова, В. Б. Голубев, П. М. Недорезова, Высокомолек. соед., A14, 316, 1972.
4. Г. С. Блыскош, Л. П. Янова, А. Б. Таубман, Докл. АН СССР, 178, 1109, 1968.
5. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд-во АН СССР, 1953.
6. Н. К. Барамбайм, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», 1971.
7. И. И. Никитина, А. М. Дубинская, Высокомолек. соед., A16, 1782, 1974.