

**СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА  
И ЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ  $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ**

***В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин***

Радикальная полимеризация этилена совместно с другими мономерами описана преимущественно в патентной литературе [1]. Исследование закономерностей совместной полимеризации этилена с некоторыми ненасыщенными соединениями посвящены работы [2, 3].

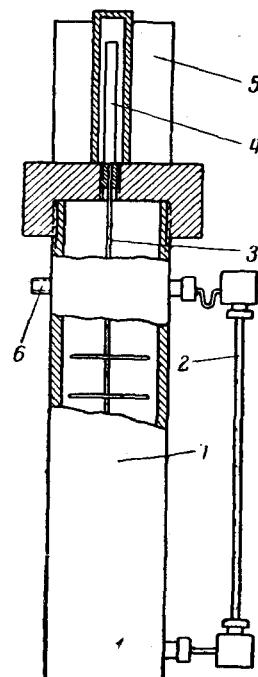
В нашей работе исследована совместная полимеризация этилена с акрилонитрилом под влиянием  $\gamma$ -излучения ( $\text{Co}^{60}$ , 20 000 г-экв радия [4]) в растворе в толуоле при давлении этилена от 10 до 45 ат, мощности дозы 30 рад/сек и температуре 20°. Применили этилен, полученный из этилового спирта, содержащий по данным масс-спектрометрического анализа следующие примеси (мол. %): пропилен 0,05; бутилены 0,02; предельные углеводороды 3,0; двуокись углерода 0,14; кислород 0,01.

Нитрил акриловой кислоты промывали 2%-ным раствором соды, затем водой до нейтральной реакции, сушили хлористым кальцием и перегоняли. Отбирали фракцию с т. кип. 77,5—78,5°. В качестве растворителя применяли толуол (ч. д. а.).

Полимеризацию проводили в стальных ампулах объемом 55 мл, снабженных магнитными мешалками. Растворы акрилонитрила в толуоле вводили в ампулы, освобождали от растворенного воздуха четырехкратным за-

Рис. 1. Прибор для определения растворимости этилена:

1 — сосуд; 2 — водомерное стекло; 3 — мешалка; 4 — магнит; 5 — катушка электромагнита; 6 — штуцер для ввода этилена



мораживанием и оттаиванием в вакууме, промывали этиленом и затем насыщали этиленом при перемешивании до заданного давления. Количество введенного этилена и выход полимера определяли по весу.

После полимеризации получали суспензию полимера в толуоле. Полимеры промывали метиловым спиртом, высушивали в вакууме при комнатной температуре и анализировали на содержание азота по Кельдалю. Вязкости растворов сополимеров определяли в диметилформамиде (ДМФ) при 26° в интервале концентраций от 0,35 до 0,75 г/дл.

Концентрацию этилена в смесях акрилонитрила с толуолом определяли по объему раствора после его насыщения этиленом в приборе, показанном на рис. 1. Результаты приведены в табл. 1. В этой же таблице приведены результаты расчетов концентраций этилена и акрилонитрила, рас-

Таблица 1

Определение концентраций этилена в растворах акрилонитрила [АН] в толуоле, насыщенных этиленом

Объем раствора АН в толуоле, мл	Концентрация АН в растворе, моль/л	Давление этилена, atm	Объем раствора АН и этилена в толуоле, мл	Опытные данные			Рассчитано по данным работы [5]		
				Ацетилен	Соотношение мономеров в растворе, молярные доли		АН	Ацетилен	Концентрация АН в растворе, моль/л
					АН	этилен			
22,0	1,2	45	35	0,82	6,40	0,11	0,89	0,10	7,00
25,3	3,32	30	35	2,45	5,45	0,31	0,69	0,30	5,57
27,9	4,85	25	36,5	3,82	4,16	0,48	0,52	0,507	3,80
								0,493	3,92
								0,30	5,35
								0,70	5,95
								0,80	2,31
									1,5

творенных в толуоле при различном соотношении этих мономеров. Расчеты выполнены по данным работы [5] о растворимости этилена в гептане с учетом плотности среды, в которой растворяется этилен (растворы акрилонитрила в толуоле). Данные табл. 1 показывают, что при соотношениях акрилонитрил : этилен, равных 0,5 : 0,5; 0,3 : 0,7 и 0,1 : 0,9, измеренные и вычисленные величины концентраций мономеров имеют близкие значения.

### Результаты

Выход полимера при молярных соотношениях акрилонитрил : этилен, равных 0,1 : 0,9 и 0,5 : 0,5, линейно зависит от времени полимеризации до 40%-ного превращения; при соотношении 0,7 : 0,3 процесс протекает с увеличением скорости во времени приблизительно до 25%, а затем скорость реакции уменьшается, очевидно, вследствие понижения относительной концентрации акрилонитрила (рис. 2). Возрастание скорости в начале процесса при больших начальных концентрациях акрилонитрила, так же как и при полимеризации чистого акрилонитрила в толуоле [6], связано с гетерогенностью реакции.

Характеристическая вязкость растворов полимеров возрастает с глубиной превращения и при больших дозах (при содержании акрилонитрила выше 0,5 мол. долей) полимеры становятся нерастворимыми в диметилформамиде, очевидно, вследствие сшивания под действием излучения (табл. 2). Увеличение вязкости растворов полимеров, полученных при различной глубине полимеризации, может быть обусловлено, кроме гетерогенности процесса, полимеризацией путем присоединения мономеров к макрорадикалам, образующимся в результате радиолиза полимера, как это, по-видимому, имеет место при радиационной полимеризации этилена [7].

Скорость полимеризации и средний молекулярный вес полимеров возрастают с увеличением концентрации акрилонитрила в исходной смеси (рис. 2, табл. 2). При всех соотношениях мономеров сополимеры значительно обогащены акрилонитрилом.

По данным отдельных опытов, проведенных до малой глубины превращения (таблица 2), вычислена по методу наименьших квадратов кривая зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси (рис. 3)<sup>1</sup>. По дифференциаль-

<sup>1</sup> В интервале концентраций акрилонитрила в исходной смеси мономеров 0,1—1,0 мол. долей эта кривая описывается уравнением  $y = 0,718 + 0,046x + 0,0019x^2$ , где  $x$  — содержание акрилонитрила в исходной смеси,  $y$  — его содержание в полимере.

Таблица 2

**Совместная полимеризация этилена с акрилонитрилом [АН] в растворе в толуоле под действием  $\gamma$ -излучения**

(30 рад/сек, 20°)

Давление, атм	Концентрация этилена в растворе, моль/л	Концентрация АН в растворе, моль/л	Общая концентрация мономеров в растворе, вес. %	Соотношение мономеров в исходной смеси, мол. доли		Время полимеризации, часы	Выход сополимера, % от общего веса мономеров	Средняя скорость, %/час.	Состав сополимера, мол. доли		Уд. вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в ДМФ при 20°	[η]
				АН	этилен				АН	этилен		
45	8,25	0,79	45,5	0,087	0,913	8,5	1,10 <sup>1</sup>	0,13	22,50	0,752	0,248	
45	7,04	0,79	41,3	0,100	0,900	8,5	1,30	0,15				
45	6,84	0,79	32,6	0,110	0,890	22	4,35 <sup>1</sup>	0,20	22,23	0,740	0,260	0,36
45	7,14	0,79	34,6	0,100	0,900	30	4,25 <sup>1</sup>	0,14	22,61	0,758	0,242	
45	6,67	0,79	33,4	0,107	0,893	30	5,20 <sup>1</sup>	0,17	22,46	0,751	0,249	
30	5,35	2,31	37,0	0,310	0,690	8	7,75 <sup>1</sup>	0,97	24,12	0,854	0,146	0,96
25	4,17	3,85	40,8	0,484	0,516	2	3,24 <sup>1</sup>	1,62	24,06	0,853	0,147	1,55
25	4,48	3,92	41,0	0,480	0,520	4	5,64	1,41	24,52	0,886	0,114	1,26
25	4,17	3,85	40,9	0,482	0,518	10	14,9	1,49	24,19	0,866	0,134	1,46
25	4,13	3,85	40,3	0,480	0,520	22	34,7	1,58	23,96	0,850	0,150	2,16
25	4,05	3,88	40,7	0,490	0,510	28	40,7	1,46	24,45	0,854	0,146	
10	2,23	5,34	42,7	0,705	0,295	4	8,07 <sup>1</sup>	2,02	25,52	0,955	0,045	2,0
10	2,40	5,20	43,1	0,687	0,313	8	23,0	2,87	25,05	0,920	0,080	2,66
10	2,52	5,26	43,3	0,680	0,320	13	39,3	3,02				1,5
10	2,40	5,23	43,2	0,683	0,317	13	39,3	3,02				2,18
10	2,40	5,20	43,1	0,687	0,313	20,3	47,0	3,31	24,95	0,914	0,086	
7	1,64	5,85	44,0	0,782	0,218	3	8,50 <sup>1</sup>	2,84	25,42	0,947	0,053	2,70
	—	7,65	48,5	1,0	—	2	10,17	5,08	26,19	—	—	3,30 <sup>3</sup>
												2,50
												3,60

<sup>1</sup> По результатам этих опытов построена кривая (рис. 3).<sup>2</sup> Молекулярный вес полиакрилонитрила, вычисленный по уравнению [9]  $[\eta] = 3,92 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,75}$ , равен 190 000.

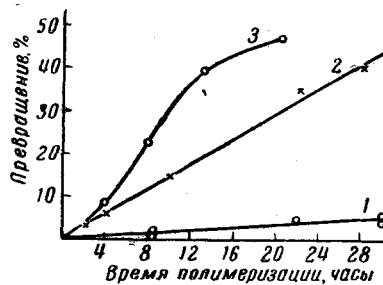


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода сополимера от времени полимеризации  
Соотношение акрилонитрил : этилен: 1 — 0,1 : 0,9; 2 — 0,5 : 0,5; 3 — 0,7 : 0,3



Рис. 3

Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации акрилонитрила (АН) с этиленом

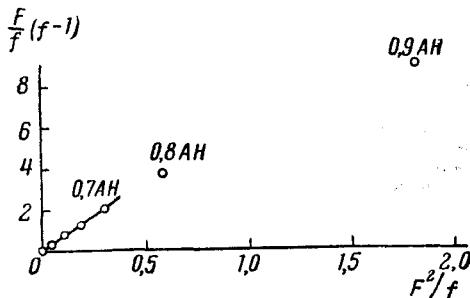


Рис. 4. Определение констант сополимеризации для системы акрилонитрил  
АН ( $r_1$ ) — этилен ( $r_2$ )  
 $F = M_1/M_2$ ;  $f = [m_1]/[m_2](M_1)$  — содержание акрилонитрила,  $M_1$  и  $[m_1]$  — содержание этилена в исходной смеси и в полимере соответственно, молярные доли)

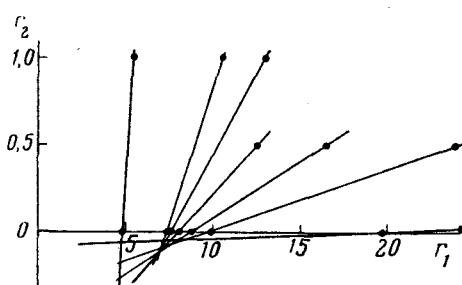


Рис. 5

Рис. 5. Определение констант сополимеризации для системы акрилонитрил ( $r_1$ ) — этилен ( $r_2$ )

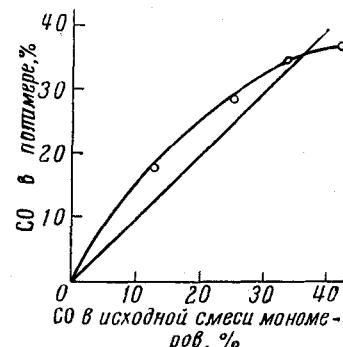


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации окиси углерода и этилена [2]

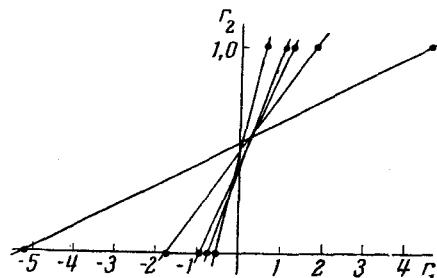


Рис. 7. Определение констант сополимеризации для системы окись углерода ( $r_1$ ) — этилен ( $r_2$ ) по данным работы [2].

ному уравнению совместной полимеризации на основании данных рис. 3 методом пересечения прямых и по способу, описанному в работе [9], найдены константы сополимеризации.

Из рис. 4 и 5 видно, что при содержании акрилонитрила в исходной смеси до 0,7 мол. долей  $r_{1(AN)} = 7$  и  $r_2 \approx 0$ . При содержании АН > 0,7 константа  $r_1$  уменьшается.

Колесников, Супрун и Соболева [3] изучали сополимеризацию этилена с акрилонитрилом под влиянием триизобутилбора. Константы сополимеризации, вычисленные по данным этих авторов для температуры полимеризации 18°, равны:  $r_{1(AN)} \sim 4$  и  $r_2 \sim 0$ , т.е. близки к величинам, полученным в нашей работе. Этот результат подтверждает представление [10] о том, что полимеризация в присутствии боралкилов протекает по радикальному механизму.

По данным работы [2] (рис. 6), вычислены константы сополимеризации<sup>1</sup> этилена с окисью углерода (рис. 7):  $r_{2(CO)} = 0,25$  и  $r_{2\text{ этилен}} = 0,57$ .

### Выводы

Исследована совместная полимеризация этилена с акрилонитрилом в растворе в толуоле под действием  $\gamma$ -излучения при 20°. Найдено, что скорость процесса и средние молекулярные веса полимеров увеличиваются при повышении содержания акрилонитрила. Сополимеры при всех соотношениях мономеров обогащены акрилонитрилом. Из состава сополимеров вычислены константы сополимеризации  $r_{1(AN)} = 7$ ,  $r_2 \approx 0$ .

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
20 IX 1960

### ЛИТЕРАТУРА

- R. Raff, I. Allinson, Polyethylene, N. Y., 1956 г., стр. 114; Химия и технология синтетических высокомолек. соед., под ред. В. В. Коршака, вып. 1, кн. 1 (Итоги науки, химич. науки, 3), 1959 г.
- M. Grivaker, D. Coffman, H. Noehn, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1509, 1952.
- Г. С. Колесников, А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Высокомолек. соед., 1, 627, 1959.
- А. Х. Брегер, В. А. Белынский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осипов, Труды Всесоюзной конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Изд. АН СССР, 1958, стр. 182.
- W. Kay, Industr. and Engng. Chem., 40, 1459, 1948.
- C. Bamford, W. Barber, A. Jenkins, P. Oupouon, The kinetics of vinyl polymerization by radical mechanisms, London, 1958; S. Srinivasan, M. Santappa, Makromolek. Chemie, 26, 80, 1958; N. Imoto, H. Takatsugui, Makromolek. Chemie, 23, 119, 1957.
- С. С. Медведев, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Г. Н. Герасимов, В. Ф. Громов, Ю. А. Чикин, В. А. Цингистер, А. Л. Аузэр, М. К. Яковлева, Л. П. Межирова, А. В. Матвеева, З. Г. Беззубик, Высокомолек. соед., 2, 904, 1960.
- P. Oupouon, J. Polymer Sci., 22, 13, 1956.
- M. Fineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
- Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., 1, 1266, 1959.

### GAMMA-RAY INDUCED COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE AND ETHYLENE

V. F. Gromov, P. M. Khomikovskii, A. D. Abkin

Суммарный

The  $\gamma$ -ray induced copolymerization of ethylene and acrylonitrile in toluene at 20° has been investigated. It has been found that the rate of the process and the mean molecular weights of the polymers increase with increasing acrylonitrile content. The copolymers are enriched in acrylonitrile for all monomer ratios. The monomer reactivity ratios calculated from the copolymer compositions are  $r_{1(AN)} = 7$  and  $r_2 = \sim 0$ .

<sup>1</sup> Полимеризацию проводили при 135° и давлении 140 ат; инициатор — дибутилперекись.