

541.64

О КАРБАНИОННОМ МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

*Л. П. Межирова, З. Смигасевич, А. П. Шейнкер,
А. Д. Абкин*

Ранее [1, 2] нами было установлено, что в определенных условиях полимеризация под действием гамма-излучения протекает по карбанионному механизму. Вывод об анионной природе реакции полимеризации был сделан на основании ряда экспериментальных фактов, установленных при исследовании радиационной полимеризации акрилонитрила и его сополимеризации со стиролом. Среди этих фактов наиболее убедительными являются следующие: избирательная способность акрилонитрила к полимеризации при низких температурах в растворителях электронодонорной природы [1, 2]; линейная зависимость скорости полимеризации акрилонитрила от интенсивности излучения [2]; весьма удовлетворительное совпадение данных о составе сополимеров акрилонитрила и стирола, полученных при инициировании полимеризации гамма-лучами в условиях низких температур, с соответствующими данными в случае катализаторов анионной природы [2, 3].

Идея об анионном механизме полимеризации акрилонитрила [4, 5], а также метакрилонитрила [6] под действием гамма-лучей при низких температурах была высказана недавно и в других работах.

Данное сообщение посвящено дальнейшему детальному исследованию радиационной полимеризации акрилонитрила (АН) и его сополимеризации со стиролом (Ст) и метилметакрилатом (ММА).

Было изучено влияние температуры на скорость полимеризации АН в растворителях электронодонорной и электроноакцепторной природы, а также на составы сополимеров, образующихся при сополимеризации АН со Ст под действием гамма-лучей.

Была также исследована кинетика низкотемпературной радиационной сополимеризации АН и MMA и определены составы образующихся полимеров. Исследование радиационной полимеризации АН с другими мономерами электроноакцепторной природы представляет интерес в связи с вопросом об образовании в этом случае цепей анионной природы за счет обоих мономеров бинарной системы.

Сополимеризация АН и MMA с помощью анионных катализаторов и вещественных инициаторов радикального типа была изучена ранее [3, 7].

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Методы очистки АН и Ст, а также триэтиламина, хлористого этила и ацетонитрила, используемых в работе в качестве растворителей при полимеризации, были описаны ранее [2].

MMA обрабатывали 3%-ным раствором sodы, промывали водой, сушили сернокислым натрием и перегоняли в вакууме (т. кип. 42,5°/101 мм). Перегнанный MMA дополнительно сушили над гидридом кальция. Очищенный таким образом продукт хра-

нили при температуре сухого льда в ампулах в отсутствие воздуха. В опытах по исследованию сополимеризации АН и ММА дополнительной обработке гидридом кальция подвергали также АН и триэтиламин.

Методика. Опыты проводили на источнике гамма-излучения Co^{60} активностью 20000 $\text{e}\cdot\text{зкв}$ радиев [8].

Для исследования кинетики процесса полимеризации был применен дилатометрический метод; отдельные опыты проводили в ампулах. Методика проведения опытов, а также конструкция дилатометра были описаны ранее [9]. Выделение полимеров из реакционной смеси производили метиловым спиртом в присутствии гидрохинона. Полимеры отмывали спиртом и доводили до постоянного веса в вакууме при 50° .

Составы сополимеров определяли с помощью элементарного микроанализа на содержание С, Н и азота по методу Кельдяля *. Молекулярные веса определяли вискозиметрическим методом в растворе в диметилформамиде и рассчитывали по уравнению $[\eta] = 3,92 \cdot 10^{-4} M^{0,75}$ [10].

Результаты опытов и их обсуждение

1. Полимеризация акрилонитрила в различных растворителях при разных температурах. Для выяснения влияния природы растворителя на скорость полимеризации АН в зависимости от температуры реакции были проведены опыты по полимеризации в растворе в хлористом этиле, ацетонитриле, бутиронитриле и триэтиламине при -78 и 0° . Результаты этих опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Полимеризация акрилонитрила в растворителях
(Концентрация АН 2 моль/л, мощность дозы 110 рад/сек; время полимеризации 7 час.)

Растворитель	Выход полимера, %	
	-78°	0°
Триэтиламин	3,9	11,5
Хлористый этил	0	21,4
Ацетонитрил	0 *	22,8
Бутиронитрил	0	—

* Раствор твердый.

Таблица 2

Полимеризация акрилонитрила в растворе в триэтиламине

Концентрация — 2,0 моль/л, температура — -78°

Добавка	Количество добавки, объем. %	Скорость полимеризации, моль/л·сек. $\cdot 10^5$
Триэтиламин	—	0,95
Хлористый этил	20	0,014
Этилацетат	20	0,0015
Ацетонитрил	20	0,31
	40	0,13
Бутиронитрил	20	0,37
Пиридин	20	1,34
	50	1,50

Из табл. 1 видно, что при -78° АН полимеризуется в триэтиламине (электронодонорный растворитель) и не полимеризуется в хлористом этиле, ацето- и бутиронитриле, однако при 0° АН полимеризуется с достаточно большой скоростью во всех исследованных растворителях. Такая избирательная способность АН к полимеризации при низких температурах в растворителях электронодонорной природы указывает на различный механизм полимеризации под действием гамма-лучей при низких и высоких температурах. Ингибирующее влияние веществ электронаакцепторной природы на скорость полимеризации АН в триэтиламине при -78° наблюдается, как это видно из табл. 2, уже при их относительно малых добавках. Добавка к триэтиламину веществ иной природы (например, пиридина), наоборот, приводит к увеличению скорости полимеризации АН (табл. 2).

* Элементарный анализ выполнялся в аналитической лаборатории Владимирского Научно-исследовательского института Синтетических смол. Авторы выражают благодарность Я. А. Царфину и К. Г. Ногтевой за проведение анализов.

2. Совместная полимеризация акрилонитрила и стирола в растворе в триэтиламине при разных температурах. Представляло интерес получение данных о зависимости состава образующихся сополимеров АН и Ст от температуры полимеризации, инициированной гамма-лучами. С этой целью были проведены опыты по сополимеризации указанных мономеров при -78° , -56° и 0° в растворе в триэтиламине.

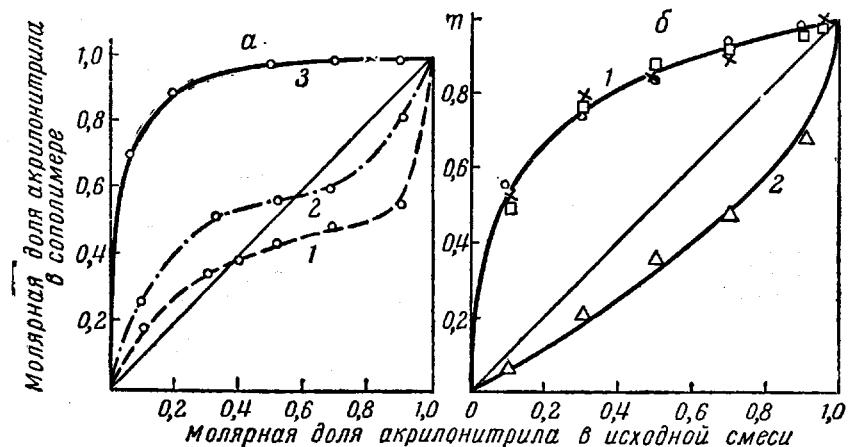


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси для системы: *а* — акрилонитрил — стирол; *б* — акрилонитрил — метилметакрилат

а: 1 — радикальная полимеризация, инициированная перекисью бензоила [11, 12]; 2 и 3 — полимеризация в триэтиламине под действием гамма-излучения (концентрация мономеров 2 моль/л, мощность дозы 110 рад/сек); 2 — при 0° , 3 — при -78° и -56° .
б: 1 — полимеризация в триэтиламине под действием гамма-излучения (концентрация 2 моль/л, мощность дозы 110 рад/сек, температура -78°); 2 — радикальная полимеризация при перекисном инициировании [7]

Результаты этих опытов представлены на рис. 1, *а*. Ранее [2] нами было показано, что сополимеры АН и Ст, полученные при -78° в растворе в диметилформамиде под действием гамма-лучей, резко отличаются от аналогичных полимеров, синтезированных с помощью вещественных инициаторов радикальной полимеризации.

Из рис. 1, *а* видно, что сополимеры, полученные при -78 и -56° , резко обогащены нитрильным компонентом во всем интервале исходных составов; таким образом, эти данные аналогичны полученными нами ранее при полимеризации указанных мономеров в диметилформамиде [2]. Как известно, обогащение сополимера нитрильным компонентом при всех составах исходной смеси наблюдается также при катализитической анионной совместной полимеризации АН и Ст [3]. Сополимеры, полученные при 0° , отличаются наличием азеотропа ($\sim 50\%$), что является характерным для радикальной сополимеризации этих мономеров [11, 12].

3. Совместная полимеризация акрилонитрила и метилметакрилата в растворе в триэтиламине. Полимеризацию проводили при -78° и мощности дозы 110 рад/сек. Концентрация мономеров составляла 2 моль/л, глубина полимеризации 5–7%.

Были прежде всего изучены составы сополимеров, образующихся при полимеризации смесей АН и ММА различного состава. Полученные данные представлены на рис. 1, *б* в координатах «состав сополимеров — состав мономерной смеси».

Из этого рисунка видно, что сополимеры АН и ММА при любом составе содержат нитрильного компонента значительно больше, чем исходная смесь. На основе полученных данных были рассчитаны константы

сополимеризации. r_1 (АН) = 7,0 и r_2 (ММА) = 0,05. В случае анионной катализитической сополимеризации этих мономеров $r_1 = 7$, $r_2 = 0,1$ [3]. Таким образом, составы сополимеров АН и MMA, полученных под действием гамма-лучей при -78° в растворе в триэтиламине, практически не отличаются от таковых в случае анионной катализитической полимеризации. Известно, что при радикальной полимеризации, наоборот, имеет место обогащение сополимера метилметакрилатным компонентом. В этом случае $r_1 = 0,18$, $r_2 = 1,35$ [7].

Как и следовало ожидать, при одинаковых молярных соотношениях относительное количество акри-

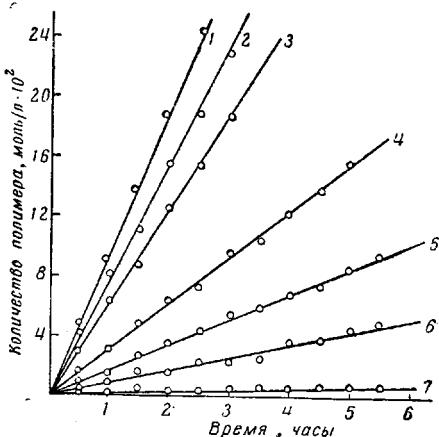


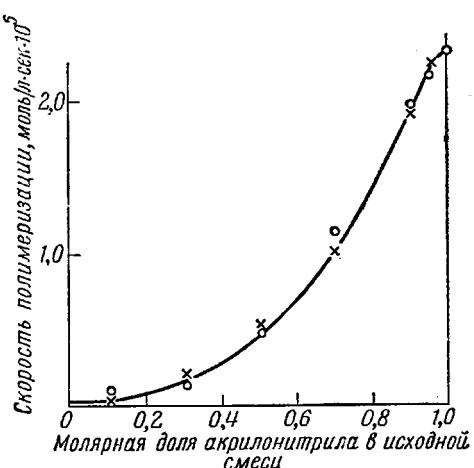
Рис. 2. Зависимость выхода полимера от времени полимеризации акрилонитрила и метилметакрилата при различном соотношении мономеров в исходной смеси
Концентрация мономеров 2 моль/л, мощность дозы 110 рад/сек, температура -78° . Молярная доля акрилонитрила: 1 — 1,0; 2 — 0,95; 3 — 0,9; 4 — 0,7; 5 — 0,5; 6 — 0,3; 7 — 0,1

лонитрильного компонента в сополимере с MMA меньше ($r_1 = 7$, $r_2 = 0,05$), чем со Ст ($r_1 = 33$, $r_2 = 0,005$) [2]; это объясняется большей склонностью MMA, по сравнению со Ст к анионной полимеризации в условиях гамма-инициирования.

Склонность MMA к анионной радиационной полимеризации видна также из данных о скоростях его сополимеризации с АН.

Были изучены начальные скорости полимеризации в растворе в триэтиламине (при -78° , 110 рад/сек и концентрации мономеров 2 моль/л). Из рис. 2, на котором представлена зависимость выхода полимера от времени полимеризации, видно, что на начальных стадиях скорости реакции сохраняют постоянное значение при всех составах исходной смеси. Кривая зависимости начальных скоростей полимеризации, найден-

Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации акрилонитрила и метилметакрилата в триэтиламине от начального состава мономерной смеси
Концентрация мономеров 2 моль/л, температура -78° , мощность дозы 110 рад/сек



ная из рис. 2, от относительного количества MMA в мономерной смеси представлена на рис. 3. Из этого рисунка прежде всего видно, что MMA полимеризуется в одинаковых условиях со скоростью значительно меньшей ($0,04 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек), чем акрилонитрил ($0,96 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек). При увеличении содержания MMA в смеси скорость полимеризации и молекулярный вес полимера монотонно падают.

Количество MMA в исходной смеси, мол. % 0 5 5 10
Молекулярный вес 28500 22900 17900 8500

Ранее Каменской и Абкиным [11] было установлено, что при инициировании перекисью бензоила скорость полимеризации MMA в отдельности больше скорости полимеризации АН и по мере увеличения в смеси относительного количества АН скорость совместной полимеризации уменьшается.

Таким образом, обнаруживается резкое различие в кинетическом поведении этих мономеров при полимеризации под действием гамма-лучей при низких температурах и перекиси бензоила.

Это различие может быть объяснено только тем, что в случае ионизирующего излучения реакция полимеризации АН и MMA при низких температурах протекает не по радикальному, а по анионному механизму.

Таким образом, данные о составе сополимеров хорошо согласуются в этом случае с кинетическими данными.

Выводы

1. Установлено, что полимеризация акрилонитрила под действием гамма-лучей при низких температурах протекает лишь в растворителях электронодонорной природы. При обычных температурах природа среды не влияет на полимеризацию акрилонитрила.

2. Найдено, что при сополимеризации акрилонитрила и стирола под действием гамма-лучей на состав образующихся полимеров резко влияет температура полимеризации. При низких температурах образуются полимеры, обогащенные акрилонитрилом; при обычных температурах образуется азеотроп, характерный для радикальной полимеризации этих мономеров.

3. Показано, что при сополимеризации под действием гамма-лучей акрилонитрила с метилметакрилатом в растворе в триэтиламине при -78° образуются полимеры, обогащенные нитрильным компонентом при всех составах исходной смеси r_1 (акрилонитрил) = 7,0, r_2 = 0,05. Найденные величины констант близки к константам, приведенным в литературе для каталитической анионной полимеризации. Установленные кинетические зависимости сополимеризации этих мономеров иные, чем в случае радикального механизма.

4. Полученные данные подтверждают представление, развитое ранее авторами о карбанионном механизме полимеризации и сополимеризации акрилонитрила под действием гамма-лучей при низких температурах.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 VIII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Л. П. Межирова, Ж. физ. химии, 33, 2636, 1959.
2. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин. Высокомолек. соед., 3, 99, 1961.
3. N. L. Zutty, F. J. Welch, J. Polymer Sci., 43, 455, 1960.
4. H. Sabue, J. Tabata, J. Polymer Sci., 43, 459, 1960.
5. Р. Бензансон, Р. Маркус, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, М., июнь 1960, секция II, стр. 420.
6. J. Tabata, E. Oda, H. Sabue, J. Polymer Sci., 45, 469, 1960.
7. F. M. Lewis, F. R. Mayo, N. F. Hulse, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1701, 1945.
8. А. Х. Брегер, В. А. Белынский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осипов, Тр. Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. М., апрель, 1957, Изд-во АН СССР, 1958.
9. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер. Высокомолек. соед., 3, 716, 1961.
10. P. F. Oupou, J. Polymer Sci., 22, 13, 1956.
11. А. Д. Абкин, Докторская Диссертация. Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1951.
12. G. Goldfinger, M. Steidlitz, J. Polymer Sci., 3, 786, 1948.

CARBANION MECHANISM OF GAMMA RAY INDUCED POLYMERIZATION

L. P. Mezhitrova, Z. Smigasevich, A. P. Sheinker, A. D. Abkin

Summary

The effect of temperature on the polymerization rate of acrylonitrile in triethylamine, ethyl chloride, acetonitrile and butyronitrile solutions as well as on the composition of acrylonitrile — styrene copolymers formed under the influence of γ -rays has been investigated. The kinetics of the low temperature radiation copolymerization of acrylonitrile and methyl methacrylate has also been studied and the composition of the resultant copolymers have been determined. At -78° acrylonitrile dissolved in triethylamine (electron donor solvent) was found to polymerize, but no polymerization occurred in ethyl chloride, acetonitrile or butyronitrile solution. At 0° acrylonitrile polymerizes at appreciable rates in all the solvents. Acrylonitrile — styrene copolymers obtained at -78 and -56° are considerably enriched in nitrile component over the entire initial composition range. Those obtained at 0° are distinguished by the presence of an azeotrope, a characteristic feature of the radical copolymerization of these monomers. On copolymerization of acrylonitrile and methyl methacrylate in triethylamine solution at -78° acrylonitrile enriched copolymers are formed with r_1 (acrylonitrile)=7.0 and r_2 (methyl methacrylate) = 0.05. The composition of the low temperature polymers are practically the same as those obtained on anionic catalytic polymerization. The kinetic relations established for the copolymerization of these monomers differ from those for the case of the radical mechanism. The results confirm the carbanion mechanism of the gamma ray induced low temperature polymerization and copolymerization of acrylonitrile.