

УДК 541.64+678.745

**АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА  
С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ ПРИ НИЗКОЙ  
ТЕМПЕРАТУРЕ**

*M. A. Аскаров, С. Н. Трубицына*

В последние годы большое внимание уделяется понижению температуры реакции полимеризации с целью устранения большинства побочных химических процессов, вызывающих деструкцию молекул и тем самым неблагоприятно влияющих на физико-механические свойства полимеров. Проведение полимеризации при пониженных температурах по радикальному механизму в присутствии инициаторов ограничено областью температур разложения инициаторов, так как ниже определенных значений температур все инициаторы являются устойчивыми веществами и не могут инициировать полимеризационный процесс. Полимеризация по ионному механизму при низких температурах, в отличие от радикальной полимеризации, идет с большой скоростью и благодаря специальному влиянию катализатора и строения мономера позволяет получить полимеры с регулярно построенными цепями.

В литературе [1—6] имеется много работ по ионной гомополимеризации таких мономеров как пропилен, изопрен, метакрилонитрил, акрилонитрил, метиловые эфиры акриловой кислоты и др. Медведев, Хиггинсон, Вудинг, Дейnton, Вайлз и другие изучали анионную полимеризацию винильных мономеров под влиянием катализаторов типа Циглера — Натта, магнийалкилгалогенидов и амидов щелочных металлов [7—11] и им удалось получить, в зависимости от природы катализатора и свойств мономера, изотактические и синдиотактические полимеры. Однако исследования указанных авторов были направлены на выявление специфических закономерностей реакции гомополимеризации. Низкотемпературная анионная сополимеризация двойных и тройных систем, в отличие от радикальной сополимеризации, должна характеризоваться новыми закономерностями как в отношении скорости реакции, так и значениями коэффициентов активности мономеров относительно друг друга.

В настоящее время эти вопросы начинают приобретать важное значение, так как применяющиеся в промышленности полимерные материалы часто являются сополимерами двух и более мономеров.

С целью синтеза сополимеров методом анионной полимеризации и исследования особенностей реакции при низких температурах мы проводили сополимеризацию акрилонитрила с метилметакрилатом и винил-ацетатом в жидком аммиаке в присутствии амида натрия. Нами подробно была изучена гомополимеризация указанных мономеров с целью выяснения влияния продолжительности реакции и количества катализатора на выход и молекулярный вес полимеров, что позволило найти оптимальные условия проведения реакций сополимеризации.

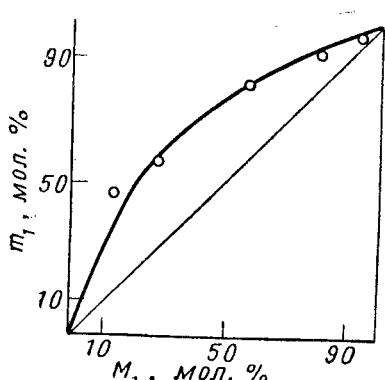
## Экспериментальная часть

Акрилонитрил (АН), очищенный по ранее описанной методике [12], имел т. кип. 75°,  $n_D^{16}$  1,3930,  $d_4^{20}$  0,811.

Метилметакрилат (ММА) обрабатывали 3%-ным раствором соды, промывали дистиллированной водой, сушили сернокислым натрием и дважды перегоняли. Т. кип. 98—100°,  $n_D^{25}$  1,4173,  $d_4^{20}$  0,940.

Винилацетат (ВА) промывали 10%-ным раствором соды, сушили сернокислым натрием и дважды перегоняли. Т. кип. 71—72°,  $n_D^{17}$  1,3958,  $d_4^{20}$  0,9340.

Методика. Подробная методика проведения опытов описана ранее [12]. Полимеризацию проводили при —60° при охлаждении смесью сухого льда и ацетона.



Выделение сополимеров из реакционной смеси проводили испарением растворителя (жидкого аммиака). Сополимеры промывали смесью этилового спирта и воды, взятых в равных весовых соотношениях, в присутствии соляной кислоты. Для полученных и переосажденных водой из диметилформамида сополимеров определяли растворимость, вязкость, температуру размягчения, молекулярный вес, элементарный состав, состав

Кривая состава сополимера акрилонитрила с метилметакрилатом:

$M_1$  — содержание акрилонитрила в смеси мономеров,  
 $m_1$  — содержание акрилонитрила в сополимере

сополимеров, коэффициент активности мономеров, а также снимали ИК-спектры поглощения. Данные о влиянии количества металлического натрия на выход полиакрилонитрила, полиметилметакрилата и поливинилацетата приведены ниже:

Взято металлического натрия,						
г-атомы на моль акрилонитрила		0,046	0,023	0,017	0,0115	0,0057
Выход полимера, %		100,0	97,0	86,0	69,0	16,6
Взято металлического натрия,						
г-атомы на моль метилметакрилата	0,02	0,06	0,10	0,15	0,20	0,25
Выход полимера, %	—	—	22,5	27,0	76,0	86,0
		98,0	97,0	98,0		

Примечание: Температура реакции — 60°, продолжительность 20 мин.

Взято металлического натрия, г-атомы на моль винилацетата		0,06	0,10	0,15	0,20	0,30
Выход полимера, %	—	15,5	18,6	63,0	88,0	

Примечание: Продолжительность реакции 2 часа.

Полученные данные говорят о зависимости выхода полимеров от количества катализатора и от природы мономера и его реакционной способности; поэтому в каждом отдельном случае требуется экспериментальная работа для выявления оптимальных условий полимеризации.

Это подтверждается и результатами экспериментов по установлению зависимости выхода полимеров от продолжительности полимеризации процесса.

Влияние времени на выход полиакрилонитрила выражается следующими цифровыми данными:

Интервалы отбора проб, мин.	3	6	9	12	15	18
Выход полимера, %	80,0	82,7	80,7	83,0	80,1	81,5

Примечание: Пробу отбирали по 10 мл.

Ниже приведены цифровые данные о влиянии времени на выход полиметилметакрилата при соотношении 1 моль мономера на 0,25 г-атома натрия:

Время полимеризации, часы	0,5	1,0	2,0	3,0
Выход полимера, %	21,0	51,0	82,0	85,0

На основании данных, полученных о гомополимеризации мономеров, нами были выбраны условия для сополимеризации.

Время и количество металлического натрия, выбранные для сополимеризации, соответствовали условиям полимеризации менее активных мономеров, т. е. MMA и

ВА. Сополимеризацию проводили в течение 2 час. в присутствии 0,3 г-атома натрия на 1 моль мономеров при различных соотношениях мономеров.

Данные о сополимеризации акрилонитрила с метилметакрилатом и винилацетатом таковы:

Состав исходной смеси, моль. %:

Акрилонитрил	100	90	75	50	25	10	0
метилметакрилат	0	10	25	50	75	90	100
Выход сополимера, %	98,0	98,0	97,0	85,0	71,7	90,0	97,0
[ $\eta$ ]	1,83	1,65	1,40	1,68	0,0	0,2	0,28
Молекулярный вес	35600	—	—	—	—	29000	—
Температура плавления, °C	290	270	270	280	160	190	220
Содержание азота, %	24,5	23,05	20,04	16,03	10,3	7,66	—

Состав исходной смеси, моль. %:

акрилонитрил	100	90	75	50	25	10	9
винилацетат	0	10	25	50	75	90	100
Выход сополимера, %	98	81,0	76,5	50,5	17,0	10,7	88
[ $\eta$ ]	1,83	1,33	1,06	0,71	0,532	—	0,3
Молекулярный вес	35600	—	—	—	—	—	31600
Температура плавления, °C	290	270	270	250	220	—	80

Составы сополимеров АН и ММА при различном соотношении мономеров в исходной смеси выражаются следующими цифрами, а также графическими данными (см. рисунок).

Содержание акрилонитрила в смеси мономеров, мол. %

90      75      50      25      10

Содержание акрилонитрила в сополимере, мол. %

93,0    85,5    74,5    54,5    44,7

Из рисунка следует, что сополимеры обогащены акрилонитрилом, что свидетельствует о большей его активности. Это подтверждается и коэффициентами активности: для анионной сополимеризации  $r_1 = 0,9$  (АН),  $r_2 = 0,32$  (ММА), в случае радикальной полимеризации  $r_1 = 0,28$ ;  $r_2 = 1,35$ . Эти данные указывают на различное поведение мономеров в случае ионной и радикальной полимеризаций.

ИК-спектры отмечают наличие в сополимере групп  $\text{NH}_2$ ; вероятно обрыв растущих макроцепей идет за счет реакции передачи цепи через растворитель.

### Обсуждение результатов

Изучение влияния количества катализатора на выход полимеров показало, что влияние этого параметра на полимеризацию зависит от природы мономеров. С возрастанием количества катализатора наблюдается рост выхода полимера, который достигает максимального значения при определенном оптимальном количестве катализатора. АН, как наиболее реакционноспособный мономер, полимеризуется даже при содержании в системе 0,0057 г-атома натрия на 1 моль мономера, тогда как в случае MMA и ВА для тех же выходов полимеров требуется увеличить содержание натрия в несколько раз. Увеличение количества катализатора выше оптимального не приводит к улучшению свойств полимеров, а наоборот, согласно общей закономерности, вызывает уменьшение молекулярных весов и ухудшение физико-механических показателей. Наиболее оптимальным количеством катализатора в случае АН является 0,023 г-атома натрия на 1 моль мономера; в случае MMA и ВА — 0,3 г-атома натрия на 1 моль мономера.

Влияние времени на полимеризационный процесс также связано с природой выбранного мономера. Если полимеризация АН проходит мгновенно, то для полимеризации MMA и ВА требуется около 2 час. Это связано с тем, что в случае менее активных компонентов необходимо дополнительное время для накопления активных центров, способных вызвать полимеризацию. Продолжительность полимеризации для каждого мономера имеет оптимум, выше которого она не оказывает влияния на полимеризационный процесс.

Данные, полученные в случае сополимеризации, показывают, что с увеличением содержания в смеси мономеров менее активного компонента происходит снижение выхода сополимера и его молекулярного веса. В этом случае по мере израсходования более активного мономера к растворенному макроиону начинают присоединяться молекулы менее активного мономера, что приводит к образованию относительно слабо активного макроиона, что затрудняет дальнейший рост цепи. Как видно из приведенных данных, средние значения молекулярных весов относительно не велики, что является одной из характерных особенностей анионной полимеризации под влиянием амида натрия в жидким аммиаке, которая была отмечена также и другими исследователями [2, 8]. Однако следует отметить, что при анионной сополимеризации АН с ММА и ВА при пониженных температурах при любых соотношениях мономеров наблюдается обогащенность сополимера акрилонитрилом. Найдено, что коэффициент активности АН  $r_1 = 0,9$ , ММА  $r_2 = 0,32$ .

Молекула АН, содержащая в своем составе электроотрицательную нитрильную группу, сильно поляризована по месту двойной связи и поэтому в реакциях сополимеризации с ММА и ВА проявляет большую склонность к реакции полимеризации под влиянием ионного катализатора. Эти же системы мономеров при радикальном механизме сополимеризации отличаются пониженным коэффициентом активности АН по сравнению с коэффициентом активности ММА.

### Выводы

1. Проведена анионная сополимеризация акрилонитрила с метилметакрилатом и винилацетатом в жидким аммиаке в присутствии амида натрия при низких температурах и получены сополимеры, обогащенные во всех случаях акрилонитрилом.

2. Выход и молекулярный вес полимеров зависят от количества катализатора и продолжительности полимеризации. С увеличением содержания в смеси метилметакрилата и винилацетата отмечено понижение выходов и молекулярных весов.

3. Исследованы составы сополимеров и рассчитаны коэффициенты активности мономеров, которые свидетельствуют о различном поведении компонентов в процессах, протекающих по ионному и радикальному механизмам.

Институт химии полимеров  
АН УзССР

Поступила в редакцию  
3 II 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Beamen, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3115, 1948.
2. William, E. Goode, William H. Snydes, Robert C. Fittes, J. Polymer Sci., 42, 367, 1960.
3. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
4. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 128, 1232, 1959.
5. Д. Натта, Химия и технол. полимеров, 1959, № 2, 98.
6. Н. Morita, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5853, 1957.
7. Е. Дейnton, Д. Вайлз, А. Вайти, Химия и технол. полимеров, 1960, № 1, 57.
8. С. Овербергер, М. Пирс, М. Мейс, Химия и технол. полимеров, 1959, № 1, 65.
9. Д. Натта, Д. Маззанти, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7, 17.
10. I. I. Saunderson, C. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1595, 1949.
11. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, Успехи химии, 27, 1056, 1958.
12. М. А. Аскаров, С. Н. Трубицына, З. А. Страту, Сб.: Вопросы использования минерального и растительного сырья Средней Азии, Изд. АН Уз. ССР, 1961, стр. 123.

**ANIONIC COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE WITH VINYL MONOMERS  
AT LOW TEMPERATURES**

***M. A. Askarov, S. N. Trubitsyna***

**S u m m a r y**

The anionic copolymerization of acrylonitrile with methyl methacrylate and vinyl acetate and the homopolymerization of the monomers in liquid ammonia in the presence of sodium amide at  $-60^{\circ}$  has been carried out. The dependence of the polymer yield upon the catalyst content and polymerization time has been investigated, permitting optimum conditions for the copolymerization to be selected. The yields, intrinsic viscosities, m. p. s, IR spectra and compositions of the resultant copolymers have been determined. The monomer reactivity ratios have been calculated.