

УДК 66.095.26+678.744+678.745

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА, МЕТАКРИЛОНИТРИЛА  
И АКРИЛОНИТРИЛА, ИНИЦИИРУЕМАЯ РАСТВОРОМ  $\text{KNH}_2$ ,  
СУСПЕНЗИЯМИ  $\text{LiNH}_2$  и  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$   
В ЖИДКОМ  $\text{NH}_3$  И ТВЕРДЫМ  $\text{KNH}_2$**

*E. H. Звягинцева, A. I. Шатенштейн*

В предыдущей работе [1] мы показали, что молекулярный вес (МВ) полиметилметакрилата (ПММА), полученного при инициировании полимеризации амидами щелочных и щелочноземельных металлов, зависит от фазового состояния, в котором находится амид (раствор или суспензия в жидком  $\text{NH}_3$ , твердый амид без растворителя). Наличие твердой фазы (даже в присутствии большого количества жидкого  $\text{NH}_3$ ) вызывало значительное увеличение МВ полимера. Возникает вопрос, сохраняется ли эта закономерность, если вместо MMA взять другие мономеры.

Мы провели опыты по полимеризации метилакрилата (МА), метакрилонитрила (МАН) и акрилонитрила (АН) в растворе  $\text{KNH}_2$ , на суспензиях  $\text{LiNH}_2$  и  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$  в жидком  $\text{NH}_3$  и на твердом  $\text{KNH}_2$ . Для контроля поставлены опыты с метилметакрилатом (ММА), подтвердившие прежние результаты.

Большое внимание обращено на чистоту мономеров, часть из которых специально синтезировали. Опыты обычно проводили с несколькими препаратами каждого из мономеров. Методику опытов по полимеризации [1] усовершенствовали в направлении большей стандартизации условий их проведения. Обеспечивали отсутствие следов кислорода и влаги. Полимеризация МАН и АН сопровождалась появлением окраски, причем цвет полимера зависел от условий опыта. Выход полимеров в растворе обычно составлял 70—100%, на суспензиях 50—80%, а при полимеризации на твердом  $\text{KNH}_2$  он сильно зависел от количества инициатора даже при данной его видимой поверхности. Для краткости опускаем детали опытов и сделанные наблюдения.

МВ вычисляли по следующим уравнениям.

$$\text{ПММА: } [\eta]_{25^\circ}^{\text{CHCl}_3} = 4,85 \cdot 10^{-5} M^{0,80}; \quad \text{ПМА: } [\eta]_{30^\circ}^{\text{C}_6\text{H}_6} = 1,28 \cdot 10^{-4} M^{0,714};$$

$$\text{ПМАН: } [\eta]_{30^\circ}^{\text{ДМФ}} = 3,06 \cdot 10^{-3} M^{0,503}; \quad \text{ПАН: } [\eta]_{25^\circ}^{\text{ДМФ}} = 2,43 \cdot 10^{-4} M^{0,75}.$$

Полимеры МАН и АН, полученные в 0,06 н. растворе  $\text{KNH}_2$ , и ПАН, образовавшийся на суспензии  $\text{LiNH}_2$ , не полностью растворимы в диметилформамиде (ДМФ) даже при 60°. Осадок, составляющий 30—50% от веса полимера, отфильтровывали, и при расчете  $[\eta]$  вводили поправку в навеску. Во всех остальных случаях названные полимеры полностью растворимы в ДМФ.

ПМАН, полученный Овербергером (2) полимеризацией в растворе  $\text{KNH}_2$ , имел МВ значительно более низкий, чем в нашей работе:  $(7-18) \cdot 10^{-3}$ . Препарат III (менее чистый) давал полимер с МВ, близким к указанному в [2].

Таблица 1

Результаты опытов по полимеризации при  $-50^{\circ}$ 

Раствор (0,06н)				Суспензия амида				Твердый $\text{KNH}_2$				
№	$m$	[ $n$ ]	$M_v \cdot 10^{-3}$	амид	№	$m$	[ $n$ ]	$M_v \cdot 10^{-3}$	№	$m$	[ $n$ ]	$M_v \cdot 10^{-3}$
Метилакрилат												
I	20	0,040	3	Ba	II	10	0,036	3	I *	20	0,076	8
I	17	0,092	2	Ba	II	20	0,036	3	II *	20	0,079	8
II	20	0,040	3	Li	II	11	0,100	11	II *	0,8	0,080	9
				Li	II	17	0,088	9	II	0,4	0,275	46
				Li	II	15	0,052	5				
Метакрилонитрил												
I	17	2,20	480	Ba	I	20	3,50	1200	II *	0,6	7,3	5200
I	12	1,98	380	Ba	I	16	7,30	5200	II *	0,3	9,3	8400
III	12	0,20	4	Ba	II	18	8,37	6800	II ****	0,5	10,8	11300
II **	210	1,30	170	Li	II	20	2,30	520				
II **	250	1,80	320	Li	II	20	2,35	540				
				Li	II ***	23	1,99	390				
Акрилонитрил												
I	20	0,82	50	Ba	I	21	0,28	12	I *	30	5,9	700
I	20	0,75	45	Ba	I	20	0,59	33	I *	20	4,8	530
II	20	0,72	43	Ba	I	20	0,51	27	I	0,9	5,7	670
									I	1,3	7,1	900

\*  $20^{\circ}$ . \*\*  $C_{\text{KNH}_2} = 0,004$  н. \*\*\* Выход 34%. \*\*\*\* Выход 23%.

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приводятся примеры результатов (№ — номер препарата,  $m$  — отношение между числом молей мономера и амида). Они имеют полуколичественный характер, прежде всего потому, что нельзя стандартизовать истинную поверхность твердого амида (в виде суспензии и без растворителя) и отсутствуют способы ее определения. Тем не менее, средние значения МВ полимеров, указанные в табл. 2, дают характерную картину. Меньший вес мы придаем результатам для ПМА, так как не удалось приготовить очень чистый препарат мономера.

Изменение фазового состояния системы, в которой происходит полимеризация, неодинаково отражается на МВ полимеров в зависимости от химического состава. Так, МВ при полимеризации ММА на суспензиях  $\text{LiNH}_2$  и  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$  близок к МВ полимера, образующегося на твердом  $\text{KNH}_2$ , но такое явление не наблюдается в случае МА. Молекулярные веса ПМАН, полученные при полимеризации в 0,004 н. растворе  $\text{KNH}_2$  и на суспензии  $\text{LiNH}_2$ , мало различаются, но МВ увеличивается при полимеризации на суспензии  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$  и на твердом  $\text{KNH}_2$ .

При полимеризации на твердом  $\text{KNH}_2$  без растворителя получаются полимеры со значительно более высоким МВ, чем при инициировании полимеризации раствором этого амида. Такой же результат дали ранее выполненные опыты со стиролом [3, 4].

Таблица 2  
Молекулярный вес полимеров ( $M_v \cdot 10^{-3}$ ), полученных при  $-50^{\circ}$ 

Полимер	Раствор $\text{KNH}_2$	Суспензия		Твердый $\text{KNH}_2$
		$\text{LiNH}_2$	$\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$	
ПММА *	40	900	1500	1300
ПМА	3	8	3	50**
ПМАН	300	500	4000	10000
ПАН	50	—	20	800

\* —  $33^{\circ}$ ; \*\* единичный опыт.

424

Поскольку инициаторами полимеризации в растворе и на сусpenзиях были амиды разных металлов, чтобы исключить эффект противоиона и показать, что при одном и том же катионе МВ ПММА зависит от фазового состояния амида, мы воспользовались низкой растворимостью  $\text{NaNH}_2$  в жидком  $\text{NH}_3$  при  $-70^\circ$  ( $\sim 0,01$  моль/л). Отобрав 5—7 мл 0,01 н. раствора  $\text{NaNH}_2$ , уменьшили его объем в 7—10 раз, испаряя растворитель. Часть  $\text{NaNH}_2$  выпадала в осадок, после чего добавляли ММА. Параллельно при  $-70^\circ$  полимеризовали ММА в 0,01 н. растворе  $\text{NaNH}_2$ , причем объемы соответствовали начальному ( $V_1$ ) и конечному ( $V_2$ ) объемам жидкости в опытах с сусpenзией  $\text{NaNH}_2$  (табл. 3), где  $n$  — число мо-

Таблица 3

Полимеризация ММА в растворе и сусpenзии  $\text{NaNH}_2$  при  $-70^\circ$

№	Раствор $\text{NaNH}_2$							Сусpenзия $\text{NaNH}_2$							
	$V_1$	$n \cdot 10^4$	$C_m$	$m$	Выход полимера, %	[M]	$M_v \cdot 10^{-3}$	$V_1$	$V_2$	$n \cdot 10^4$	$C_m$	$m$	Выход полимера, %	[M]	$M_v \cdot 10^{-3}$
I	7,0	29	0,4	40	83	0,50	104	—	—	—	—	—	—	—	—
I	0,7	35	5,0	500	86	0,75	170	7,0	0,7	28	4,0	400; 47 *	82	1,41	380
II	5,0	20	0,4	40	80	0,07	17	—	—	—	—	—	—	—	—
II	0,5	19	3,8	400	72	0,30	54	5,0	0,7	20	4,0	400; 44 *	85	1,21	314

\* Первое число выражает  $m$  по отношению к числу молей  $\text{NaNH}_2$  в растворе, а второе — относительно  $\text{NaNH}_2$ , находящегося в сусpenзии.

лей мономера;  $C_m$  — его концентрация, моль/л; % — выход полимера в процентах. Опыты выполнены с двумя препаратами ММА. Второй из них отличался только тем, что некоторое время находился в контакте с воздухом. Это привело к сильному понижению МВ полимера в опыте с раствором, но мало отразилось на МВ полимера, полученного в присутствии твердого амида. По-видимому, амид способствует удалению некоторых загрязнений, вызывающих обрыв цепи. Аналогичное наблюдение было ранее сделано [4] в нашей лаборатории при полимеризации стирола.

Табл. 3 показывает, что в присутствии твердой фазы МВ значительно повышается особенно в случае препарата II. Полимеризация может одновременно идти как на поверхности твердого  $\text{NaNH}_2$ , так и в его растворе. Поэтому средний МВ должен быть занижен по сравнению с тем, который получился бы, если существовала сусpenзия  $\text{NaNH}_2$  в чистом аммиаке. Следовательно, можно считать доказанным, что если инициатор находится в виде твердой фазы, то независимо от противоиона, МВ некоторых полимеров повышается даже при избытке аммиака. Представляет интерес более подробное изучение этого явления.

Приносим благодарность Е. А. Израилевич, усовершенствовавшей методику опытов, З. Н. Овчинниковой, участвовавшей в их выполнении, П. П. Алиханову, Л. Я. Машковой и Г. Г. Щегловой, определившим чистоту мономеров хроматографическим методом.

### Выводы

1. Проведена при  $-50^\circ$  полимеризация метилакрилата, метакрилонитрила и акрилонитрила, инициированная раствором  $\text{KNH}_2$ , сусpenзиями  $\text{LiNH}_2$  и  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$  в жидком  $\text{NH}_3$  и твердым  $\text{KNH}_2$  без растворителя. Проведена полимеризация метилметакрилата при  $-70^\circ$  в аммиачном растворе  $\text{NaNH}_2$  и на сусpenзии  $\text{NaNH}_2$  в его растворе.

2. Степень увеличения молекулярного веса (МВ) полимеров, полученных на сусpenзиях амидов, по сравнению с раствором амида неодинакова для разных мономеров и может зависеть от катиона инициатора.

3. На поверхности твердого амида без растворителя, как правило, получаются полимеры со значительно более высоким МВ, чем при инициировании полимеризации раствором амида в жидком  $\text{NH}_3$ .

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
7 V 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн, Е. Н. Звягинцева, З. Н. Овчинникова, Сб. Картинки высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 189.
2. C. G. Overberger, H. Yuki, N. Urakawa, J. Polymer Sci., 45, 127, 1960.
3. А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, Е. А. Коврижных, П. Н. Маночкина, Н. А. Правикова, Высокомолек. соед., 4, 42, 1962.
4. А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, Э. С. Петров, Докл. АН СССР, 136, 882, 1961.

#### POLYMERIZATION OF METHYL ACRYLATE, METHACRYLONITRILE AND ACRYLONITRILE INITIATED BY SOLUTIONS OF $\text{KNH}_2$ AND SUSPENSIONS OF $\text{LiNH}_2$ AND $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ IN LIQUID $\text{NH}_3$ AND BY SOLID $\text{KNH}_2$

*E. N. Zvyagintseva, A. I. Shatenshtain*

#### Summary

The polymerization of methyl acrylate, methylacrylonitrile and acrylonitrile initiated by solutions of  $\text{KNH}_2$  and suspensions of  $\text{LiNH}_2$  and  $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$  in liquid  $\text{NH}_3$  and by solid  $\text{KNH}_2$  without solvent has been carried out at  $-50^\circ$ . Methyl methacrylate has been polymerized at  $-70^\circ$  in an ammonia solution of  $\text{NaNH}_2$  and in the presence of a suspension of  $\text{NaNH}_2$  in its solution. As a rule polymers of considerably higher molecular weight (MW) are formed on the surface of the solid amide than when the polymerization is initiated by a solution of the amide in liquid  $\text{NH}_3$ . The presence of a solid phase in the ammoniacal suspensions of amides causes an increase in MW of a number of polymers. The change in MW of the polymers obtained on the amide suspensions as compared with amide solutions differs for different monomers and may depend on the cation of the initiator.