

УДК 66.095.26+678.744

**РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА
В РАСТВОРЕ В ХЛОРИСТОМ ЭТИЛЕ ***

Н. Н. Розовская, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин

Исследования в области радиационной полимеризации, выполненные в последние годы, показали, что при действии радиации в условиях низких температур реализуется ионный механизм полимеризации — катионный или анионный, в зависимости от природы мономера и характера реакционной среды [1—3]. В частности, было показано, что акрилонитрил, обладающий ярко выраженными электроноакцепторными свойствами, полимеризуется при низких температурах под действием радиации по анионному механизму [3—6].

Представляло интерес выяснить, в какой мере будет проявляться склонность к анионной радиационной полимеризации у метилакрилата. Известно, что метилакрилат полимеризуется под действием катализаторов анионного типа.

Предварительные опыты показали, что метилакрилат (МА) в условиях радиации как при обычных, так и при низких температурах хорошо полимеризуется не только в электронодонорных средах, благоприятствующих анионному процессу, но также в растворителях электроноакцепторной природы.

Для решения вопроса о механизме радиационной полимеризации МА нами была подробно исследована его раздельная и совместная полимеризация со стиролом и акрилонитрилом в электроноакцепторных и электронодонорных растворителях. В данном сообщении рассматриваются результаты исследования полимеризации в хлористом этиле.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Метилакрилат обрабатывали 5%-ным раствором NaOH, промывали водой, сушили сернокислым натрием и перегоняли под уменьшенным давлением.

Стирол обрабатывали 40%-ным раствором NaOH, промывали водой, сушили над прокаленным хлористым кальцием и перегоняли в вакууме. Акрилонитрил обрабатывали 2%-ным раствором соды, промывали водой, сушили над хлористым кальцием и перегоняли при атмосферном давлении. Мономеры после очистки, а также хлористый этил сушили гидридом кальция, хранили в отсутствие воздуха (мономеры при температуре сухого льда) и перед использованием дополнительно перегоняли в вакууме при низкой температуре.

Методика. Опыты проводили на источнике Со⁶⁰ мощностью 20 000 г-экв радиации [7]. Для исследования кинетики полимеризации в условиях облучения был использован дилатометр специальной конструкции; изменение объема системы вследствие полимеризации регистрировалось по изменению электрического сопротивления платиновой проволоки и столба ртути, находящихся в капилляре дилатометра.

* 1-е сообщение из серии «Исследование механизма радиационной полимеризации метилакрилата в различных растворителях в условиях низких температур».

Выход полимера контролировался также по весу образовавшегося полимера (конверсия не превышала 3%). Подробное описание дилатометра и методики его заполнения компонентами реакционной смеси приведено ранее [8]. Термостатирование дилатометров и ампул в условиях низких температур проводилось при помощи криостата [9].

Полимеры выделяли из реакционной смеси гептаном в присутствии гидрохинона и после промывки осадителем высушивали в вакууме до постоянного веса при 50°.

Молекулярные веса вычисляли из величин характеристической вязкости растворов полимеров в метилэтилкетоне по формуле [10]:

$$[\eta] = 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,81}$$

Состав сополимеров определяли по данным микроанализа * на содержание C, H, N (по методу Дюма) и Cl.

Результаты опытов и их обсуждение

Раздельная полимеризация. Была исследована зависимость скорости радиационной полимеризации (γ -лучи) МА в растворе в хлористом этиле и молекулярного веса образующихся полимеров от температуры

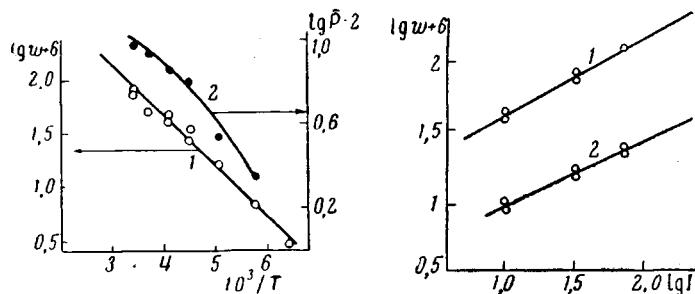


Рис. 1

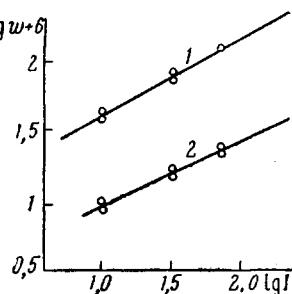


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости (1) полимеризации метилакрилата в растворе в хлористом этиле (1 моль/л) и среднего коэффициента полимеризации (2) от температуры. Мощность дозы 30 рад/сек

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации метилакрилата в растворе в хлористом этиле (1 моль/л) от интенсивности излучения:
1 — +25°, 2 — -78°

ры при концентрации мономера 1 моль/л. Исследования проводили в интервале температур +25 — —116° при мощности дозы 30 рад/сек.

Из данных, приведенных на рис. 1, видно, что скорость полимеризации МА и молекулярные веса образующихся полимеров уменьшаются с понижением температуры. Зависимость $lg w - (1/T)$ в исследованном интервале температур близка к линейной. Найденная величина суммарной энергии активации полимеризации составляет $\sim 2,5$ ккал/моль, что значительно ниже известной из литературы величины для радикальной полимеризации МА при фотоинициировании, равной 4,7 ккал/моль [11].

Была также исследована зависимость скорости полимеризации МА от интенсивности излучения при 25 и —78° (концентрация мономера в хлористом этиле 1 моль/л).

Из рис. 2, на котором приведена зависимость скорости полимеризации от интенсивности излучения в координатах $lg w - lg I$, следует, что в данном случае $w \simeq kI^{0.5}$ (показатель степени равен 0,46—0,47). Такая зависимость, как известно, характерна для радикальной полимеризации.

Сополимеризация МА (M_1) и стирола (M_2). Были исследо-

* Авторы выражают благодарность К. А. Самурской и И. Н. Муромцевой за выполнение анализов.

ваны составы сополимеров * МА и стирола, полученных в растворе в хлористом этиле при 0 и -78° , а также начальные скорости сополимеризации. Полученные результаты приведены на рис. 3, а и 4.

Из приведенных данных видно, что сополимеры МА и стирола, полученные при 0 и -78° , практически не отличаются друг от друга по составу и близки к полимерам, полученным при радикальной сополимеризации

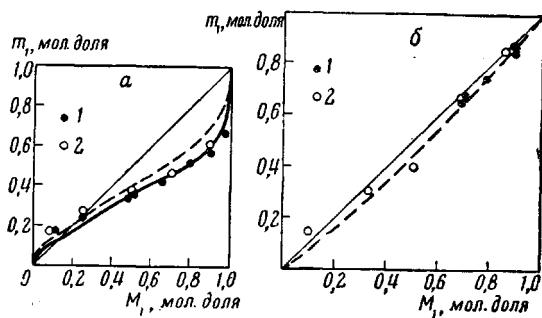


Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси для систем:
а — метилакрилат (M_1) — стирол; б — метилакрилат — акрилонитрил. Полимеризация в растворе в хлористом этиле (2 моль/л); мощность дозы 70 рад/сек

а: 1 — -78° , 2 — 0°; пунктир — радикальная полимеризация при 60°, инициированная перекисью бензоила, [13]; б: 1 — -78° , 2 — 0°, пунктир — радикальная полимеризация при 60°, инициированная динитрилом азотизомасляной кислоты [14]

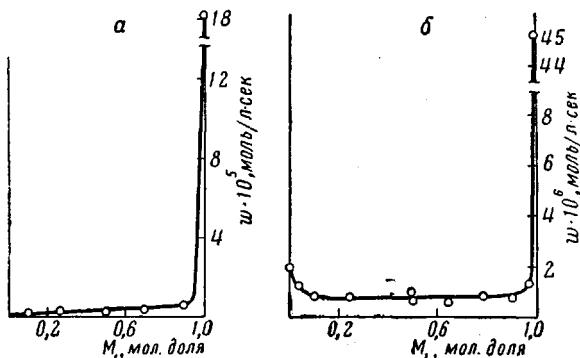


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации метилакрилата и стирола в хлористом этиле (2 моль/л) от состава мономерной смеси; мощность дозы 70 рад/сек: а — 0°, б — -78°

этих мономеров, хотя, как видно из рис. 3, а, радиационные полимеры содержат несколько большее количество стирольного компонента, чем это соответствует радикальной полимеризации при 60° (пунктирная кривая) [13].

Из данных о составе радиационных сополимеров при 0 и -78° были найдены: $r_1 = 0,07$, $r_2 = 0,9$.

Расчет производили по упрощенному уравнению [12]. В случае перекисного инициирования $r_1 = 0,18$; $r_2 = 0,75$ [13].

* Сополимеры содержали Cl (1,5—3%); при вычислении составов сополимеров вводили соответствующую поправку.

Из рис. 4, на котором представлены зависимости начальной скорости полимеризации МА и стирола в хлористом этиле от состава мономерной смеси, видно, что при инициировании γ -лучами скорость полимеризации при 0 и -78° резко падает при добавлении к МА малых количеств стирола, аналогично тому, как это имеет место при радикальной сополимеризации этих мономеров [13]. Однако в кинетическом поведении этой системы наблюдается резкое различие при переходе от 0 к -78° . Это различие состоит в том, что, как это видно из рис. 4, б, скорость полимеризации при -78° уменьшается не только в зоне малых добавок стирола, но и (хотя не столь сильно) малых количеств МА. В случае сополимеризации этих мономеров в присутствии перекиси бензоила (60°) скорость полимеризации увеличивается при добавлении МА к стиролу [13].

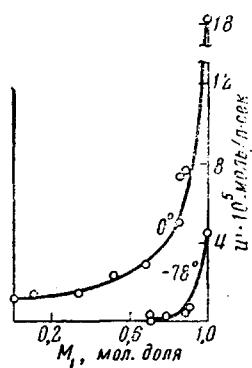


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации метилакрилата и акрилонитрила в хлористом этиле (2 моль/л) от состава мономерной смеси; мощность дозы 70 рад/сек

Наблюдающееся различие в кинетическом поведении указанных мономеров при их сополимеризации при 0 и -78° обусловлено тем, что при низких температурах в условиях γ -инициирования в зоне больших концентраций стирола полимеризация частично протекает по катионному механизму. Только в этом случае добавление малых количеств МА к стиролу может вызвать уменьшение скорости полимеризации.

Сополимеризация МА (M_1) и акрилонитрила (M_2). Были исследованы составы сополимеров МА и акрилонитрила, полученных в хлористом этиле при 0 и -78° , а также начальные скорости сополимеризации. Результаты приведены на рис. 3, б и 5. При -78° акрилонитрил в хлористом этиле раздельно не полимеризуется. Сополимеризация МА с акрилонитрилом была изучена в смесях, содержащих до 30 мол. % акрилонитрила.

Из рис. 3, б видно, что радиационные сополимеры МА и акрилонитрила, полученные при 0 и -78° (в изученном интервале концентраций) в хлористом этиле, по своему составу близки к исходной мономерной смеси. Такая зависимость характерна для радикальной сополимеризации этих мономеров (пунктирная кривая) [14]. Найдено, что при 0 и -78° $r_1 = 0,9$; $r_2 = 1,1$. При радикальной полимеризации $r_1 = 0,95$, $r_2 = 1,4$ [14].

Из рис. 5, на котором представлена зависимость скорости сополимеризации МА и акрилонитрила в хлористом этиле от состава мономерной смеси, видно, что добавление акрилонитрила к МА приводит к уменьшению скорости полимеризации как при 0, так и при -78° , хотя при низкой температуре ингибирование акрилонитрилом сильнее. Так, добавление 10 мол. % акрилонитрила к МА приводит к уменьшению скорости полимеризации при 0° примерно в 2,5 раза, а при -78° — примерно в 9 раз. Это может быть обусловлено определенной ролью ионных реакций при -78° , ведущих к обрыву реакционной цепи.

Выходы

1. Показано, что скорость полимеризации метилакрилата в хлористом этиле и молекулярный вес образующихся полимеров уменьшаются с понижением температуры (в интервале температур $+25$ — -116°). Суммарная энергия активации полимеризации для исследованного интервала температур составляет 2,5 ккал/моль. Показано, что при 25 и -78° скорость пропорциональна $I^{0,5}$. Эти данные указывают на радикальный механизм полимеризации метилакрилата в хлористом этиле при низких температурах.

2. Установлено, что сополимеризация метилакрилата со стиролом и акрилонитрилом в хлористом этиле протекает при 0° по радикальному механизму; при -78° некоторое значение (кинетические данные) приобретают ионные реакции.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 IX 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Л. П. Межирова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960, секция 2, стр. 410.
2. М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 3, 828, 1961.
3. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Л. П. Межирова, Ж. физ. химии, 33, 2636, 1959.
4. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 3, 99, 1961.
5. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 153, 1378, 1963.
6. Л. П. Межирова, З. Смагасевич, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 5, 473, 1963.
7. А. Х. Брегер, В. А. Белынский, В. Л. Карпов и др., Тр. Всес. науч.-техн. конф. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, Москва, апрель 1957 г., Изд. АН СССР, 1958.
8. А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 3, 710, 1961.
9. А. П. Шейнкер, А. С. Яров, А. Л. Аузер, А. Д. Абкин, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 208.
10. И. Г. Соболева, Н. В. Маклещова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 94, 289, 1954.
11. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 4319, 1958.
12. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
13. А. Д. Абкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 344.
14. Takashi Tamikado, Yoshio Yawakura, J. Polymer Sci., 36, 529, 1959.

RADIATION POLYMERIZATION OF METHYL ACRYLATE IN ETHYL CHLORIDE SOLUTION

N. N. Rozovskaya, A. P. Shetnker, A. D. Abkin

Summary

The rate of polymerization of methyl acrylate (γ -rays) in ethyl chloride and the molecular weight of the resultant polymers decrease with decreasing temperature over the range $25 - -116^\circ$. The over-all activation energy of polymerization is $\sim 2,5$ kcal/mole. The polymerization rate at 25° and -78° is proportional to $I^{0.5}$. The results obtained bear evidence of a radical mechanism for the radiation polymerization of methyl acrylate in ethyl chloride over the temperature range investigated. The copolymers of methyl acrylate and acrylonitrile and of methyl acrylate and styrene formed in ethyl chloride at 0 and -78° are close in composition to the copolymers formed in the radical polymerization: r_1 (methyl acrylate) = 0.9 and r_2 (acrylonitrile) = 1.1; r_1 (methyl acrylate) = 0.07 and r_2 (styrene) = 0.9. The polymerization of methyl acrylate at 0° and -78° is inhibited by small additions of styrene and acrylonitrile. Inhibition by acrylonitrile is especially appreciable at -78° . The polymerization rate of styrene at -78° also falls in the region of low methyl acrylate additions. The copolymerization of methylacrylate with styrene and acrylonitrile in ethyl chloride proceeds at 0° according to a radical mechanism; at -78° ionic reactions become of some importance.