

УДК 66.095.26+678.744/746

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ
И АКРИЛОНИТРИЛОМ В РАСТВОРЕ В ТРИЭТИЛАМИНЕ *

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

В предыдущих сообщениях [1, 2], посвященных исследованию радиационной полимеризации метилакрилата (МА) в различных растворителях, было показано, что, хотя МА полимеризуется при обычных и низких температурах преимущественно по радикальному механизму, однако в специальных условиях может быть реализован и анионный механизм полимеризации. Данное сообщение посвящено исследованию сополимеризации МА со стиролом и акрилонитрилом в растворе в триэтиламине (ТЭА) при обычных и низких температурах.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. МА, стирол, акрилонитрил, а также ТЭА, используемый в качестве растворителя, подвергали очистке, аналогично описанной в работах [1, 2].

Методика. Для исследования кинетики процесса полимеризации был применен дилатометрический метод; отдельные опыты проводили в ампулах. Методика проведения опытов, а также конструкция дилатометра были описаны ранее [3]. Опыты проводили на источнике Co^{60} активностью 20000 $\text{г}\cdot\text{экв}$ радия [4]. Исследовалась начальная стадия процесса (до 5%-ного превращения).

Сополимеризацию МА и акрилонитрила проводили при 0 и -78° и концентрации мономеров 2 моль/л. Сополимеризация МА и стирола была исследована при 0° и концентрации мономеров 2,5 моль/л, а при -78° в зависимости от состава мономерной смеси при концентрации 2,5 моль/л (< 50 мол.% стирола) и 0,5–1 моль/л (> 50 мол.% стирола).

Осаждение полимеров из реакционной смеси производили гептаном в присутствии гидрохинона. Полимеры промывали гептаном и доводили до постоянного веса в вакууме при 50° .

Составы сополимеров определяли по результатам микроанализа на содержание С и Н и анализа на азот по методу Дюма **.

Результаты опытов и их обсуждения

Сополимеризация МА (M_1) и стирола (M_2). Были исследованы составы сополимеров МА и стирола, полученных в растворе в ТЭА при γ -иницировании (70 рад/сек), а также кинетика сополимеризации. Полученные результаты приведены на рис. 1, а и 2, а и б. Из рис. 1, а следует, что сополимеры МА и стирола, полученные при 0° в условиях радиации, по составу близки к соответствующим сополимерам, полученным в присутствии инициаторов радикальной полимеризации. Найдено: $r_1 = 0,3$, $r_2 = 0,65$. В случае иницирования перекисью бензоила [5]: $r_1 = 0,18$, $r_2 = 0,75$.

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

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

Из приведенных данных (рис. 1, а) в то же время видно, что составы сополимеров, полученных в ТЭА, в сильной степени изменяются при переходе от 0 к -78° . Сополимеры, полученные при -78° , содержат большее количество метилакрилатного компонента, чем при 0°. Обращает на себя внимание тот факт, что при малом содержании стирола в мономерной смеси (менее 10 мол. %) при -78° образуются сополимеры, по соста-

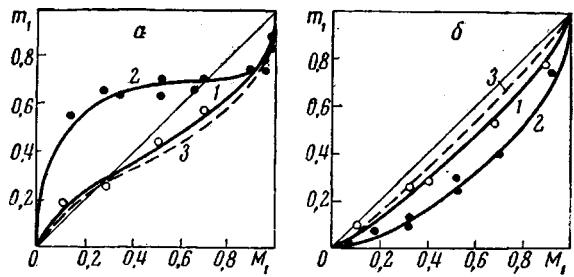


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси при полимеризации в растворе в триэтиламине (70 рад/сек):

a — метилакрилат (M_1) — стирол: 1 — 0°, 2 — -78° , 3 — радикальная полимеризация, инициированная перекисью бензоила, 60° [5]; *b* — метилакрилат (M_1) — акрилонитрил: 1 — 0°, 2 — -78° , 3 — радикальная полимеризация, инициированная динитрилом азотомасляной кислоты [6]

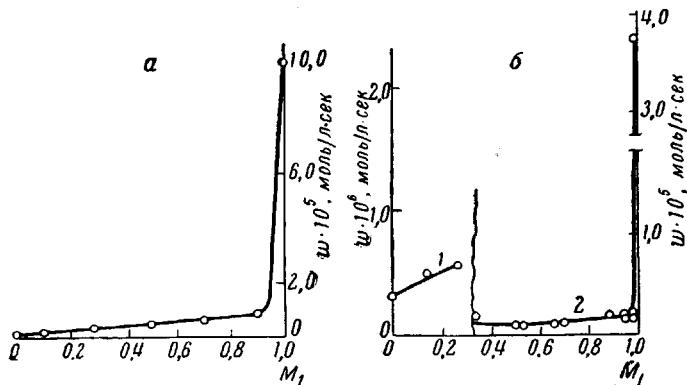


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации метилакрилата (M_1) и стирола в растворе в триэтиламине от состава мономерной смеси (70 рад/сек):

a — 0°; 2,5 моль/л; *b* — -78° ; 1 — концентрация 0,5, 2 — 2,5 моль/л

ву близкие к сополимерам, полученным при радикальной полимеризации, инициированной вещественными инициаторами [5]. Для этой зоны составов найдено: $r_1 = 0,16$, $r_2 = 0,4$.

Сополимеры, полученные из мономерных смесей, содержащих большее количество стирола, сильно обогащены метилакрилатным компонентом, что характерно для сополимеризации указанных мономеров под действием инициаторов анионного типа. При этом степень обогащения сополимера метилакрилатным компонентом тем больше, чем больше стирола содержится в мономерной смеси. Для мономерных смесей, содержащих более 80 мол. % стирола, найдено: $r_1 = 5,0$, $r_2 = 0,13$.

Из сказанного выше следует, что при сополимеризации МА со стиролом в условиях низких температур в электронодонорном растворителе наряду с радикальными реализуются также цепи анионной природы.

Анионная природа реакции проявляется особенно при относительно больших концентрациях стирола в мономерной смеси. Это может быть обусловлено уменьшением доли радикальных реакций в общем полимеризационном процессе. Из данных, приведенных на рис. 2, а и б, следует, что при добавлении к МА малых количеств стирола (до 10 мол. %) скорость полимеризации резко уменьшается. Аналогичное кинетическое поведение этих мономеров наблюдается при их сополимеризации, инициированной перекисью бензоила [5]. При увеличении содержания стирола в мономерной смеси больше 10 мол. % скорость реакции медленно уменьшается; при этом уменьшение скорости (в этой зоне составов) более заметно при 0°, чем при -78°. Эти данные согласуются с предположением о существенном уменьшении доли радикальной полимеризации по сравнению с ионной при низкой температуре.

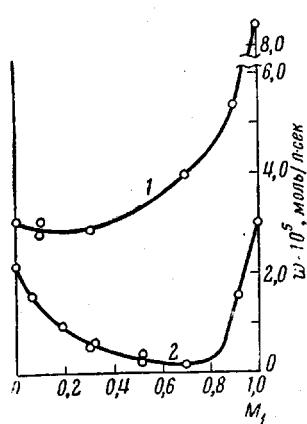


Рис. 3. Зависимость начальной скорости сополимеризации метилакрилата (M_1) и акрилонитрила в растворе в триэтиламине (2 моль/л) от состава мономерной смеси (70 рад/сек): 1 — 0°, 2 — -78°

Мономеры МА и акрилонитрила, полученные при -78°, обогащены нитрильным компонентом. Найдено: $r_1 = 0,4$, $r_2 = 1,1$. При инициировании динитрилом азоизомасляной кислоты [6] $r_1 = 0,95$, $r_2 = 1,4$. Как видно из данных, приведенных на рис. 3, скорость полимеризации при 0° уменьшается при добавлении к МА акрилонитрила. Такая кинетическая зависимость возможна при радикальной сополимеризации этих мономеров.

Сополимеры МА и акрилонитрила, полученные при -78°, обогащены нитрильным компонентом. Найдено: $r_1 = 0,7$, $r_2 = 3,6$.

При -78° добавление акрилонитрила к МА вызывает резкое уменьшение скорости полимеризации, которая достигает минимального значения при содержании акрилонитрила в мономерной смеси ~30 мол. %. При дальнейшем увеличении содержания акрилонитрила в смеси скорость реакции возрастает, достигая скорости раздельной полимеризации акрилонитрила.

Приведенные результаты показывают, что механизм сополимеризации МА с акрилонитрилом при -78° отличается от механизма при 0°. Из данных о составе и из кинетических данных видно, что сополимеризация МА с акрилонитрилом в растворе в ТЭА при -78° протекает преимущественно по анионному механизму.

Выводы

- Показано, что сополимеризация метилакрилата и стирола в растворе в триэтиламине протекает при 0° по радикальному механизму, а при -78°, в зависимости от содержания стирола в мономерной смеси, по радикальному или по анионному механизму.

- Установлено, что механизм сополимеризации метилакрилата и акрилонитрила в растворе в триэтиламине переходит от радикального при 0° к анионному при -78°.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 IX 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Розовская, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 7, 1381, 1965.
 2. Н. Н. Розовская, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 7, 1375, 1965.
 3. А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 3, 716, 1961.
 4. 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, Изд. АН СССР, 1958.
 5. А. Д. Абкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 344.
 6. Takashi Tamikado, Yoshiro Yawakura, J. Polymer Sci., 36, 529, 1959.
-

COPOLYMERIZATION OF METHYL ACRYLATE WITH STYRENE AND ACRYLONITRILE IN TRIETHYLAMINE SOLUTION

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

Summary

Methyl acrylate-styrene copolymers formed at 0° in triethylamine are close in composition to the corresponding polymers obtained in the presence of radical polymerization initiators. Found: r_1 (methyl acrylate) = 0.3; r_2 (styrene) = 0.65. At -78° for monomeric mixtures containing less than 10 mole % styrene r_1 = 0.16; r_2 = 0.4; for mixtures containing more than 80 mole % styrene r_1 = 5.0; r_2 = 0.13. The results obtained show that at low temperatures anion chains occur in addition to radical chains, especially on raising the styrene concentration in the monomeric mixture. Methyl acrylate—acrylonitrile copolymers obtained at 0° in triethylamine possess a composition similar to that of the copolymers formed in radical polymerization: r_1 (methyl acrylate) = 0.4; r_2 (acrylonitrile) = 1.1. Copolymers obtained at -78° are appreciably enriched in the nitrile component (r_1 = 0.7; r_2 = 3.6), which indicates that in this case the polymerization process is of an anionic nature. The polymerization kinetics of the monomer pairs at -78° differ from the kinetics at 0°.
