

УДК 66.095.26+678.13+678.675+678.746

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА
С N-МЕТАКРИЛОИЛКАПРОЛАКТАМОМ В ϵ -КАПРОЛАКТАМЕ**

***T. M. Фрунзе, B. B. Коршак, E. L. Баранов,
B. B. Локшин***

Описанный нами ранее [1, 2] процесс двухстадийной сополимеризации заключается в прививке ϵ -капролактама к макромолекулам сополимера стирола с N-метакрилоилкапролактамом, образующимся на первой стадии процесса. Процесс проводится в ϵ -капролактаме (КЛ), который на первом этапе реакции является растворителем, а на втором вступает в реакцию сополимеризации, образуя привитый сополимер. Это позволяет проводить обе стадии процесса без промежуточного выделения продукта сополимеризации винильных соединений, что чрезвычайно упрощает процесс.

Сополимеризацию стирола с N-метакрилоилкапролактамом (МАКЛ) изучали Вихтерле и Грегор [3], но они проводили реакцию без растворителя.

О полимеризации и сополимеризации винильных мономеров в растворе в КЛ в литературе данных нет. Поэтому целью данной работы было нахождение оптимальных условий сополимеризации стирола с МАКЛ в КЛ, определение относительных активностей мономеров в этих условиях, а также определение константы передачи цепи через растворитель (КЛ).

При этом соотношения исходных мономеров выбирали в пределах, соответствующих требованиям осуществления второй стадии процесса, где остатки МАКЛ играют роль инициаторов полимеризации КЛ.

Для оценки состава сополимеров нами был использован метод ИК-спектроскопии, так как чувствительность метода элементарного анализа недостаточна для определения количества амидных групп в сополимерах стирола с МАКЛ по содержанию азота. Элементарный анализ позволяет определить количество амидных групп при содержании их не ниже 7,6—10% ($N = 1,0—1,28\%$), тогда как в нашей работе содержание амидных групп составляет не более 1—5%. Поэтому анализ проводился сравнением интенсивностей полос поглощения, принадлежащих полистиролу и МАКЛ в спектре сополимера.

Поскольку приготовить эталонные сополимеры с точно известным содержанием МАКЛ не представлялось возможным, для построения градуировочной кривой были использованы эталонные смеси полистирола с МАКЛ. Хотя это несколько отражается на точности результатов, однако такое приближение, по-видимому, является возможным, во всяком случае, для некоторых полос поглощения. Это видно из рис. 1, где приведены спектры полистирола, МАКЛ, смесей МАКЛ с полистиролом, а также одного из сополимеров. Спектры сополимера и смеси с близким содержанием МАКЛ весьма сходны.

Нами было найдено, что наиболее подходящими для измерений оказались полосы 1028 см^{-1} полистирола и 975 см^{-1} МАКЛ, отмеченные на рис. 1 стрелками. Содержание МАКЛ определяли по градуировочному графику, где по осям отложены содержание МАКЛ (в %) и отношение оптических плотностей аналитических полос (975 и 1028 см^{-1}). Оптические плотности измеряли в максимумах поглощения полос, отсчет проводили от базовых линий, проходящих через основания полос. Градуировочный график не является линейным, однако проведенные по нему определения хорошо совпадают с данными о содержании МАКЛ, полученными из анализа соотношения реагирующих веществ или из анализа полученных сополимеров на содержание азота.

Измерения проводили в растворах в CCl_4 . Разброс результатов отдельных измерений был не более $\pm 0,5\%$, хотя в большинстве случаев расхождение не превышало $\pm 0,2\%$.

Анализы проводили на двухпризменном ИК-спектрометре ИКС-6, переоборудованном для работы по двухлучевой схеме с призмами из NaCl . Приведенные на рис. 1 спектры получены на ИК-спектрометре ИКС-14 с призмой из NaCl .

Полученные результаты исследования приведены в табл. 1—5.

Как видно из данных табл. 1, где приведены данные о влиянии концентрации реагентов на процесс сополимеризации, уменьшение концентрации реагентов сопровождается постепенным понижением выхода сополимеров. Одновременно наблюдается и значительное понижение характеристической вязкости продуктов. При этом, как видно из данных, приведенных в табл. 1, с понижением молекулярного веса сополимера количества на одну макромолекулу, значительно

Рис. 1. Спектры поглощения продуктов взаимодействия стирола с МАКЛ:

a — исходный МАКЛ; *b* — полистирол (ПС); *c* — смесь 99% ПС и 1% МАКЛ; *g* — сополимер стирола, содержащий 5% МАКЛ; *d* — смесь 95% полистирола и 5% МАКЛ. Спектры получены: *a* — для жидкой пленки, *b*—*d* — для 10%-ных растворов в CCl_4 .

во остатков МАКЛ, приходящихся уменьшается, и, естественно, возрастает вероятность образования гомополистирольных цепей. Последние для продуктов, получаемых в процессе двухстадийной полимеризации, являются нежелательным наполнителем, присутствие которого может отрицательно влиять на свойства изделий. Следовательно, проведение сополимеризации стирола с МАКЛ следует осуществлять при более высоких концентрациях.

Влияние концентрации инициатора (перекиси бензоила) показано в табл. 2. С увеличением количества взятой перекиси выход сополимера возрастает, но одновременно уменьшается содержание остатков МАКЛ в сополимере.

Оптимальная температура реакции (табл. 3), при которой наблюдается максимальный выход сополимера, соответствует 130° . Состав получаемых сополимеров при изменении температуры практически не меняется, что находится в соответствии с результатами, полученными Майо и Льюисом

Таблица 1

Влияние концентрации мономеров в КЛ при сополимеризации стирола с МАКЛ, взятых в весовом соотношении 97,4 : 2,6 (130°, 1% перекиси бензоила, продолжительность 3 часа)

Суммарная концентрация реагентов в КЛ, %	Выход сополимера, %	[η], дл/г	Мол. вес сополимера *	Содержание остатков МАКЛ в сополимере	
				найдено	вычислено на 1 макромолекулу **
85,0	84,5	0,30	53600	1,4	4,4
68,5	83,7	0,31	—	1,3	—
41,0	80,0	0,23	—	1,0	—
20,0	70,5	0,18	26300	1,2	2,2

* Мол. вес рассчитывали по формуле $[\eta] = 1,18 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,72}$ (как для гомополистирола). ** Расчет был приведен ранее [1].

Таблица 2

Влияние концентрации перекиси бензоила при сополимеризации стирола с МАКЛ, взятых в весовом соотношении 92,2 : 7,8 (130°, продолжительность 3 часа, суммарная концентрация мономеров 85%)

Количество перекиси бензоила, %	Выход сополимера, %	[η], дл/г	Содержание остатков МАКЛ в сополимере, вес. %
0,1	62,0	0,50	4,0
1,0	82,5	0,24	3,8
2,0	79,3	0,22	2,6
3,0	86,0	0,18	2,1

Таблица 3

Влияние температуры реакции при сополимеризации стирола с МАКЛ, взятых в весовом соотношении 98,2 : 1,8 (Суммарная концентрация мономеров 85%, продолжительность 6 час., 1% перекиси бензоила)

Температура, °C	Выход сополимера, %	[η], дл/г	Содержание остатков МАКЛ в сополимере, вес. %
70	41	0,33	0,9
100	73	0,33	0,9
130	90	0,33	1,0

Таблица 4

Влияние соотношения мономеров при сополимеризации стирола с МАКЛ (1% перекиси бензола, 130°, продолжительность 3 часа, концентрация мономеров 85%)

Исходное весовое соотношение мономеров стирол : МАК	Выход сополимера, %	[η], дл/г	Весовое соотношение в сополимере стирол : МАК
99,1: 0,9	85,0	0,31	99,3: 0,7
98,2: 1,8	84,7	0,30	99,1: 0,9
97,4: 2,6	84,5	0,32	98,7: 1,3
97,0: 3,0	82,0	0,31	98,6: 1,4
96,1: 3,9	83,7	0,30	98,1: 1,9
92,2: 7,8	82,5	0,24	96,1: 3,9
90,0: 10,0	80,0	0,25	95,0: 5,0
86,2: 13,8	79,0	0,20	92,7: 7,3
84,4: 15,6	80,8	0,20	92,1: 7,9

[4], которые показали, что температура оказывает на отношение реакционных способностей мономеров незначительное влияние. Характеристическая вязкость в данных условиях также остается постоянной.

При увеличении концентрации МАКЛ, взятого для сополимеризации со стиролом, выход сополимера несколько уменьшается (табл. 4), что совпадает с данными, полученными Вихтерле и Грегором [3]. Однако изменения продолжительность реакции (табл. 5), можно увеличить конверсию.

Таблица 5

Влияние продолжительности реакции при сополимеризации стирола с МАКЛ, взятых в весовом соотношении 92,2 : 7,8 (130°, суммарная концентрация мономеров 85%)

Продолжительность реакции, часы	Количество перекиси бензоила, %	Выход сополимера, %	$[\eta]$, д.л./г	Содержание остатков МАКЛ в сополимере, вес. %
9	0,1	84,0	0,52	3,9
6	0,1	72,0	0,52	4,3
3	0,1	62,0	0,50	3,4
3	1,0	82,5	0,24	3,3
1	1,0	72,0	0,25	4,1

На основании полученных усредненных экспериментальных данных было установлено, что количество МАКЛ, вступившего в сополимеризацию в разных условиях, перечисленных выше, при количестве перекиси 0,1–1% хорошо отвечает формуле: $A_1 = \beta A$, где A_1 — количество МАКЛ, вступившего в сополимеризацию (вес. %), A — количество МАКЛ, взятого в сополимеризацию, (вес. %), β — эмпирический коэффициент $\approx 0,5$.

С увеличением количества взятой перекиси до 2–3% количество МАКЛ, вступившего в сополимеризацию, нельзя вычислить по приведенной формуле.

Таким образом, полученные в данной работе результаты показывают, что оптимальными условиями проведения первой стадии процесса для получения сополимеров с максимальной конверсией ($\sim 85\%$) являются: температура 130°, суммарная концентрация мономеров в КЛ, равная 85%, и продолжительность реакции 3–9 час.

Определение констант сополимеризации производили по данным о составе их сополимеров при малых степенях превращения (до 12%). Опыты

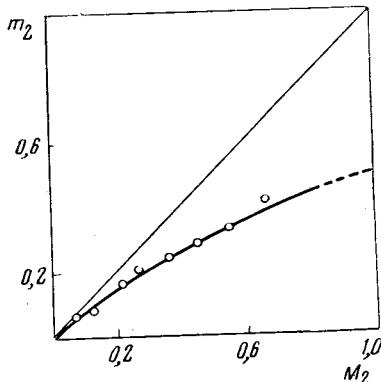


Рис. 2

Рис. 2. Кривая состава сополимеров стирола и МАКЛ

M_2 — содержание МАКЛ в исходной смеси мономеров (мол. доли), m_2 — содержание МАКЛ в сополимере (мол. доли)

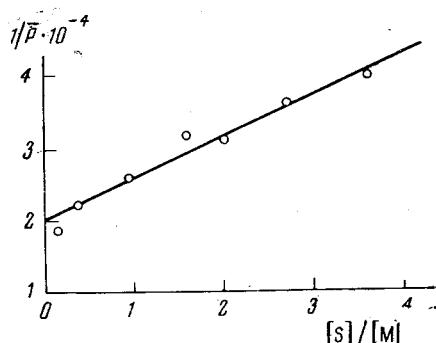


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость обратного коэффициента полимеризации ($1/\bar{P}$) стирола от молярной концентрации растворителя $([S]/[M])$

проводили при 90° при постоянной суммарной концентрации мономеров в растворе. Расчет констант сополимеризации осуществляли графическим методом по Майо и Льюису [4].

Найденные значения констант сополимеризации оказались равными: $r_1 = 1,86 \pm 0,10$ (стирол) и $r_2 = 0$ (МАКЛ). Таким образом, полученные данные показывают, что стирол является более активным реагентом в этом

процессе, чем МАКЛ, и сополимеры всегда обогащены стиролом по сравнению с исходной смесью мономеров.

На рис. 2 представлена кривая зависимости состава сополимера от состава смеси мономеров. Для проверки полученных результатов был проведен расчет по уравнению Алfreя [5], подтвердивший найденные величины.

Константы сополимеризации этих мономеров, проведенной в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, определенные Вихтерле и Грэгорм [3], равны соответственно $r_1 = 1$ и $r_2 = 0$. Константа передачи цепи через КЛ как растворитель была определена для полимеризации стирола при 90° в течение 4 час. Полученные данные представлены на рис. 3. Константа передачи цепи оказалась равной $6,1 \cdot 10^{-5}$. Величина константы передачи цепи показывает, что КЛ является достаточно пригодным растворителем для полимеризации винильных соединений и не оказывает существенного влияния на рост полимерной цепи.

Экспериментальная часть

Исходные вещества: стирол, дважды перегнанный, с т. кип. $69,5^\circ/60\text{ mm}$ и $\eta_{D}^{20} 1,5163$; МАКЛ, полученный по методике Вихтерле и Грэгора [3]; КЛ с т. кип. $68,5^\circ$; перекись бензоила, дважды переосажденная из хлороформа в метанол, с т. разл. $104,5^\circ$.

Сополимеризацию стирола с МАКЛ проводили в круглодонной колбе, нагревавшейся на глицериновой бане и снабженной обратным холодильником и мешалкой. Температура реакции в зависимости от требований эксперимента варьировалась в пределах от 70 до $130 \pm 2^\circ$. Полученные сополимеры стирола с МАКЛ очищали переосаждением из бензольного раствора в десятикратный избыток метанола, тщательно промывали на фильтре метанолом и сушили в вакууме при $75-78^\circ$.

Выводы

1. Изучены условия проведения первого этапа процесса двухстадийной сополимеризации стирола с ϵ -капролактамом.
2. Найдены условия получения сополимеров стирола с N-метакрилоил-капролактамом.
3. Разработана методика применения ИК-спектроскопии для количественного анализа полученных сополимеров.
4. Установлена эмпирическая зависимость содержания N-метакрилоил-капролактама в сополимере от исходного количества его.
5. Определены относительные активности стирола и N-метакрилоил-капролактама при их сополимеризации в растворе в капролактаме.
6. Определена константа передачи цепи через растворитель при полимеризации стирола в капролактаме.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Е. Л. Баранов, Докл. АН СССР, 160, 349, 1965.
2. Е. Л. Баранов, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, 1860.
3. O. Wichterle, V. Gregor, J. Polymer Sci., 34, 309, 1959.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944; F. R. Mayo, C. Walling, Chem. Revs., 46, 191, 1950.
5. T. Alfrey, E. Mergz, H. Mark, J. Polymer Sci., 1, 37, 1946.

**COPOLYMERIZATION OF STYRENE
WITH N-METHACRYLOYLCAPROLACTAME IN PRESENCE
OF ϵ -CAPROLACTAME**

T. M. Frunze, V. V. Korshak, E. L. Baranov, B. V. Lokshin

Summary

It was studied the copolymerization of styrene with N-methacryloylcapro lactame (MACL). The optimum copolymerization condition were established. The empirical dependence of MACL in copolymer on its amount in the feed mixture was found. The relative reactivities of these monomers at copolymerization in ϵ -caprolactame solution were determined. It was determined the chain transfer constant through ϵ -caprolactame which show that ϵ -caprolactame does not considerably effect the chain growth and is suitable solvent for the reaction.