

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1966

УДК 66.095.26+678.13+678.744+678.745

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА С БЕНЗИЛ- И ТЕТРАГИДРОФУРИЛАКРИЛАТАМИ

М. А. Аскаров, А. С. Банк

Сополимеры на основе акрилонитрила и эфиров α,β -непредельных кислот нашли широкое применение в качестве пластических масс, каучуков, химических волокон. Изучение свойств сополимеров целого ряда таких двухкомпонентных систем показало, что таким путем возможно осуществить синтез полимерных материалов, отвечающих самым разнообразным требованиям.

В настоящее время определены основные закономерности процессов совместной радикальной полимеризации акрилонитрила с алифатически-

Константы сополимеризации

АН (M_1)—эфир (M_2)	Константы сополимеризации			$\frac{1}{r_1}$	Q	e
	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$			
БА	$0,294 \pm 0,08$	$0,636 \pm 0,07$	$0,187$	3,50	0,433	-0,09
БМ	$0,206 \pm 0,02$	$0,810 \pm 0,02$	$0,167$	4,85	0,590	-0,13
ТА	$0,602 \pm 0,10$	$0,773 \pm 0,07$	$0,465$	1,66	0,160	+0,32
ТМ	$0,154 \pm 0,03$	$0,710 \pm 0,01$	$0,110$	6,50	0,664	-0,28

ми эфирами акриловой и метакриловой кислот, получены данные об относительной реакционной способности мономеров [1—4].

По мнению некоторых авторов, относительная реакционная способность мономеров одного гомологического ряда зависит главным образом от полярности молекул, а не от размеров алкильных групп спиртовых остатков (в случае эфиров непредельных кислот) [5, 6]. Однако, как было показано Тамикадо и Ивакура, активность эфиров акриловой кислоты в реакции сополимеризации с акрилонитрилом уменьшается с увеличением размеров спиртовой группы [7]. По-видимому, это объясняется тем, что стерические факторы могут значительно затруднять реакцию сополимеризации.

Таким образом, изучение влияния строения акриловых эфиров на их активность в реакции сополимеризации с акрилонитрилом представляет определенный интерес. В этой связи нами исследовались реакции сополимеризации акрилонитрила (АН) с бензиловыми и тетрагидрофуриловыми эфирами акриловой (БА и ТА соответственно) и метакриловой (БМ и ТМ соответственно) кислот в масле в присутствии $1,22 \cdot 10^{-2}$ моль/л динитрила азоизомасляной кислоты при 60° до небольших степеней превращения.

Константы сополимеризации мономеров определяли графическим способом, используя дифференциальное уравнение составов Майо и Льюиса [8] (таблица).

Значения относительных активностей мономерных эфиров к радикалу АН ($1/r_1$) свидетельствуют о большей активности метакрилатов по сравнению с эфирами акриловой кислоты.

Как видно из рис. 1, четыре пары мономеров могут образовывать азеотропные смеси с небольшим содержанием АН.

Константы Q и e , отражающие удельную активность (эффект сопряжения) мономеров и их полярность, определяли по методу Алфрея — Прайса [8]:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp [-e_1(e_1 - e_2)],$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp [-e_2(e_2 - e_1)],$$

где Q_1 и e_1 — удельная активность и полярность АН, равные 0,6 и +1,2 соответственно [1].

Как видно из таблицы и данных, представленных в обзорной статье [9], полярность бензиловых и тетрагидрофуриловых эфиров приближается к полярности алифатических эфиров акриловой и метакриловой кислот

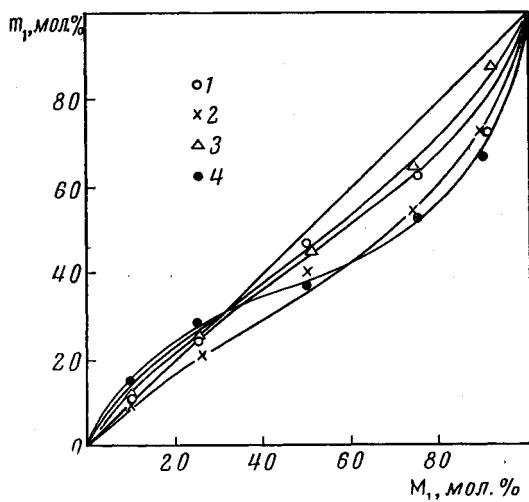


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от соотношения исходных мономеров:
1 — АН — БА, 2 — АН — БМ, 3 — АН — ТА, 4 — АН — ТМ. M_1 — содержание АН в исходной смеси, m_1 — содержание АН в сополимере

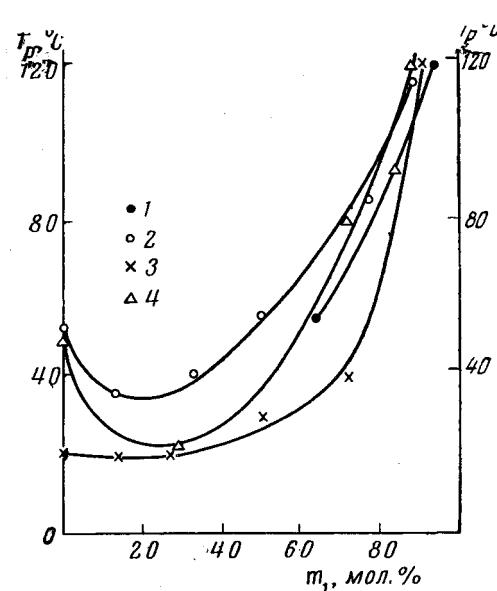


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения T_p от состава сополимеров:

1 — АН — БА, 2 — АН — БМ, 3 — АН — ТА, 4 — АН — ТМ. m_1 — содержание АН в сополимере

Число e уменьшается, а Q увеличивается [8].

С увеличением доли эфирных компонентов в сополимерах увеличивается растворимость сополимеров, понижаются их температуры размягчения,

с тем же числом углеродных атомов, хотя активность первых в реакции сополимеризации с АН больше. Очевидно, здесь имеют значение стерические факторы, определяемые большими размерами алифатических групп. Таким образом, при введении в молекулы эфиров фенильных и тетрагидрофурановых циклов полярность мономеров изменяется, о чем свидетельствуют константы относительных реакционных способностей бензиловых и тетрагидрофуриловых эфиров акриловой и метакриловой кислот.

Произведения констант сополимеризации мономеров каждой пары имеют небольшие значения, что свидетельствует о высокой склонности мономеров к чередованию. Из значений Q и e видна общая закономерность, присущая винильным мономерам: при появлении метильной группы у двойной связи вели-

что видно из рис. 2. При рассмотрении термомеханических кривых сополимеров видно, что при 70—80% -ном содержании эфиров температуры размягчения принимают минимальное значение, однако сополимеры с содержанием акрилонитрильных звеньев до 80—90% имеют достаточно высокие температуры размягчения. Таким образом, сополимеры с большим содержанием АН вполне пригодны для получения синтетического волокна, что было показано формованием волокон водно-диметилформамидным способом.

Экспериментальная часть

Исходные эфиры были получены по известной методике [10]. Методом ИК-спектроскопии и тонкослойной хроматографии установлена высокая степень чистоты мономеров. АН после стандартной очистки имел т. кип. 76° / 728 мм, n_D^{20} 1,3905, d_4^{20} 0,810. Сополимеризацию проводили в ампулах; мономеры освобождали от растворенного воздуха многократным замораживанием и оттаиванием в токе азота. Сополимеры переосаждали водой из диметилформамида, сушили до постоянного веса и анализировали на содержание азота методом Кельдаля. Составы сополимеров рассчитывали по формуле:

$$m_1 = \frac{A \cdot N \cdot 100}{1400 + N(A - B)},$$

где m_1 — молярная доля АН в сополимерах, %; В, А — молекулярные веса мономеров; N — содержание азота, %.

Термомеханические кривые снимали на динамометрических весах Каргина с образцов, полученных прессованием порошков сополимеров.

Выводы

1. Проведена сополимеризация акрилонитрила с бензиловыми и тетра-гидрофуриловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот в массе в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

2. Определены константы сополимеризации этих эфиров и найдены значения их полярности и удельной активности. Изучены термомеханические свойства сополимеров.

Научно-исследовательский
институт химии и технологии
целлюлозы АН УзССР

Поступила в редакцию
29 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. The chemistry of acrylonitrile, N. Y., 1951.
2. P. F r a m, G. T. S t e w a r t, A. J. S z l a c h t u n, Industr. and Engng. Chem., **47**, 1000, 1955.
3. J. M i l l e r, Chem. Listy, **48**, 1591, 1954.
4. A. S. N a i r, M. S. M u t h a n a, Makromolek. Chem., **47**, 138, 1961.
5. C. S. M a r v e l l, R. S c h w e n, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 6003, 1957.
6. C. H. B a m f o r d, A. D. J e n k i n s, E. F. W h i t e, J. Polymer Sci., **34**, 271, 1958.
7. T. T a m i c a d o, Y. I w a k u r a, J. Polymer Sci., **36**, 530, 1959.
8. Т. А л ф р е й, Д. Б о р е р, Г. М а р к, Сополимеризация. Изд. иностр. лит., 1953.
9. L. J. Y o u n g, J. Polymer Sci., **54**, 411, 1961.
10. М. А. А с к а р о в, А. С. Б а н к, Сб. Физика и химия природных и синтетических полимеров, вып. 1, 1962, стр. 172.

STUDYING OF ACRYLONITRILE COPOLYMERIZATION WITH BENZYL- AND TETRAHYDROFURYL ACRYLATES

M. A. Askarov, A. S. Bank

Summary

Copolymerization of acrylonitrile with benzyl and tetrahydrofuryl esters of methacrylic acid was carried out in mass at 60° C in presence of bis-azobutyronitrile. It were determined the copolymerization constants relative activities of the esters to acrylonitrile radical, polarity factors and specific activities. The copolymers thermomechanical properties were studied.