Том (А) X ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1968 № 11

УДК 66.095.26:678.(746+745)-13

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АЛЛИЛЬНЫХ АМИНОВ НА ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ ПРИ ИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С АКРИЛОНИТРИЛОМ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

А. И. Агеев, А. И. Езриелев, Е. С. Роскин

Об относительной активности ненасыщенных аминов при сополимеризации с мономерами винильного ряда, в частности с акрилонитрилом, имеется очень мало сведений. Так, в большой обзорной статье Юнга [1] даются лишь примеры сополимеризации с 4-винилпиридином и с 2-метил-5-винилпиридином. Подробно исследована также сополимеризация акрилонитрила с *п*-аминостиролом в водной эмульсии [2].

Что касается сополимеризации аллильных аминов с мономерами винильного ряда, в том числе с акрилонитрилом, то о ней имеются лишь патентные данные [3—5], которые не являются результатами систематических исследований и в которых не приводятся относительные активности. В данной работе исследовалась сополимеризация акрилонитрила с серией аллильных аминов в различных средах и была сделана попытка связать относительные активности этих мономеров с их строением.

Экспериментальная часть

Бензол марки х.ч. дополнительно не очищали.

Диметилсульфоксид (ДМСО) марки ч. дополнительно не очищали.

N,N-Диметилаллиламин (ДМАА) синтезировали из аллилхлорида и диметиламина в водной среде [6]; т. кип. 63,5°, n_D^{20} 1,3978, d_4^{20} 0,703.

Металлиламин (МА) синтезировали из металлилхлорида и аммиака в водноспиртовой смеси [7]; т. кип. 78,9°, n_D^{20} 1,4308, d_4^{20} 0,783.

N-Оксиэтилметаллиламин (ОЭМА) синтезировали из металлилхлорида в значительном избытке моноэтаноламина [8]; т. кип. 75°, 4 *мм*, n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 0,891.

N,N-Диэтилметаллиламин (ДЭМА) синтезировали из металлилхлорида и избытка диэтиламина [8]; т. кип. 126°, n_D^{20} 1,4278, d_4^{20} 0,774.

Акрилонитрил (АН). Технический продукт обрабатывали 2%-ным водным раствором едкого натра, сушили хлористым кальцием и перегоняли; т. кип. 77,5°.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизовывали из метанола; т. пл. 100°.

Сополимеризация. Методика сополимеризации аналогична описанной в предыдущей статье [8]. Поскольку в сополимерах АН с аллильными аминами отсутствуют элементы, облегчающие анализ, количество незаполимеризованных мономеров после сополимеризации вычисляли, исходя из выхода полимера и содержания в фильтрате остаточного ненасыщенного амина, который поглощался титрованной серной кислотой; ее избыток оттитровывали 0,1 н. водным раствором щелочи в присутствии метилоранжа. Конверсию мономеров в этих случаях необходимо доводить до 40—60%, что существенно повышает точность метода. Сополимеризацию АН с аллильными аминами осуществляли при 60° в массе, в бензоле и в среде ДМСО с использованием ДАК в качестве инициатора. При проведении процесса в бензоле и в среде ДМСО концентрация мономеров в смеси составляла 30 вес.%. При сополимеризации в среде бензола сополимер отделяли на фильтре Шотта и промывали бензолом; фильтрат экстрагировали титрованным раствором H_2SO_4, который затем освобождали от бензола в делительной воронке и путем отгонки, после чего титровали водным раствором щелочи. При сополимеризации в ДМСО раствор сополимера выли-

вали в воду и выделившийся осадок промывали водой; в фильтрате обратным титрованием определяли количество амина. При сополимеризации в массе методика была аналогична сополимеризации в бензоле. Сополимеры сушили при 60° до постоянного веса, после чего определяли их выход.

Результаты исследования сополимеризации АН и аллильных аминов в различных средах представлены в табл. 1—4. Относительные активности рассчитывали

Таблица 1

Состав и выход сополимеров АН и МА (r_2=0)

Мольное соотношение АН : МА в исходной смеси мономеров	Среда	ДАК, вес. %	Время, часы	Выход, %	Количество амина в фильтрате, % от исходного	Мольное соотношение АН : МА в непрореагировавшей смеси мономеров	Мольное соотношение АН : МА в сополимере	r_1	r_1 средн.
96,5 : 3,5	В массе	0,6	8	31,4	53,3	97,3 : 2,7	95,1 : 4,9	0,56	0,70±0,12
92,4 : 7,6		1,3	8	36,4	54,0	93,6 : 6,4	90,4 : 9,6	0,64	
88,7 : 11,3		1,7	8	36,7	61,4	89,0 : 11,0	88,1 : 11,9	0,81	
85,3 : 14,7		2,2	8	28,8	70,5	85,4 : 14,6	84,9 : 15,1	0,78	
96,4 : 3,6	Бензол	2,0	8	39,2	61,0	96,35 : 3,65	96,5 : 3,5	0,92	1,09±0,17
92,3 : 7,7		3,0	16	28,2	73,2	92,15 : 7,85	92,7 : 7,3	1,08	
89,1 : 10,9		4,2	24	56,0	54,3	86,55 : 13,45	91,1 : 8,9	1,26	
96,7 : 3,3	ДМСО	1,4	8	53,9	51,0	96,3 : 3,7	97,0 : 3,0	1,12	1,10±0,16
93,2 : 6,8		2,0	12	51,5	50,9	92,8 : 7,2	93,5 : 6,5	1,01	
89,2 : 10,8		3,0	18	56,6	47,8	88,1 : 11,9	90,1 : 9,9	1,03	
84,7 : 15,3		2,9	24	56,6	56,3	79,7 : 20,3	88,4 : 11,6	1,38	
75,8 : 24,2		4,1	30	57,5	52,6	69,5 : 30,5	80,4 : 19,6	1,13	
67,4 : 32,6		4,0	36	52,7	55,4	61,8 : 38,2	72,8 : 27,2	0,91	

Таблица 2

Состав и выход сополимеров АН и ОЭМА (r_2=0)

Мольное соотношение АН : ОЭМА в исходной смеси мономеров	Среда	ДАК, вес. %	Время, часы	Выход, %	Количество амина в фильтрате, % от исходного	Мольное соотношение АН : ОЭМА в непрореагировавшей смеси мономеров	Мольное соотношение АН : ОЭМА в сополимере	r_1	r_1 средн.
94,7 : 5,3	В массе	0,8	15	32,2	64,0	94,8 : 5,2	94,1 : 5,9	0,81	0,85±0,08
88,0 : 12,0		1,7	15	43,2	54,6	88,5 : 11,5	87,4 : 12,6	0,78	
83,9 : 16,1		2,5	15	41,1	60,0	83,4 : 16,6	84,2 : 15,8	0,86	
77,6 : 22,4		3,8	15	38,3	66,8	75,8 : 24,2	80,7 : 19,3	0,96	
94,8 : 5,2	Бензол	1,4	36	43,3	58,5	94,65 : 5,35	95,0 : 5,0	1,01	1,09±0,07
89,5 : 10,5		1,8	36	32,1	71,9	88,9 : 11,1	90,8 : 9,2	1,07	
84,2 : 15,8		2,2	36	29,2	76,1	83,0 : 17,0	87,1 : 12,9	1,12	
77,5 : 22,5		4,1	36	29,9	77,0	75,4 : 24,6	82,7 : 17,3	1,17	
97,2 : 2,8	ДМСО	1,7	8	70,6	31,8	97,0 : 3,0	97,3 : 2,7	1,04	0,91±0.11
94,5 : 5,5		2,3	8	53,3	43,9	94,8 : 5,2	94,2 : 5,8	0,87	
89,4 : 10,6		3,8	8	49,5	47,1	90,1 : 9,9	88,7 : 11,3	0,79	
83,6 : 16,4		4,9	8	39,2	63,7	82,8 : 17,2	84,8 : 15,2	0,93	

с использованием приближенного уравнения интегрального состава сополимера [9]. Так как ранее было показано, что все изученные производные аллильного и металлильного типов при сополимеризации с мономерами акрилового и метакрилового рядов имеют константу сополимеризации $r_2 = 0$ [1, 8], то в данном случае при расчетах r_2 принимали равным нулю и вычисляли только константу r_1.

Обсуждение результатов

Подробное рассмотрение констант сополимеризации АН и аллильных мономеров, представленных в табл. 1—4, позволяет сделать ряд интересных заключений о влиянии строения аллильных мономеров и характера

Таблица 3

Состав и выход сополимеров АН и ДЭМА ($r_2 = \underline{0}$)

Мольное соотношение АН : ДЭМА в исходной смеси мономеров	Среда	ДАК, вес. %	Время, часы	Выход, %	Количество амина в фильтрате, % от исходного	Мольное соотношение АН : ДЭМА в непрореагировавшей смеси мономеров	Мольное соотношение АН : ДЭМА в сополимере	r_1	r_1 средн.
96,35 : 3,65	В массе	0,6	12	72,7	18,6	97,5 : 2,5	95,9 : 4,1	0,73	0,80±0,14
92,05 : 7,95		1,4	12	61,0	37,1	92,45 : 7,55	91,8 : 8,2	0,87	
87,5 : 12,5		2,1	12	57,8	45,4	86,6 : 13,4	88,2 : 11,8	0,96	
78,8 : 21,2		4,6	12	53,2	44,0	80,1 : 19,9	77,7 : 22,3	0,65	
96,5 : 3,5	Бензол	1,0	30	41,6	62,0	96,3 : 3,7	96,8 : 3,2	1,10	1,17±0,13
93,9 : 6,1		1,7	30	39,2	64,0	93,55 : 6,45	94,4 : 5,6	1,06	
89,2 : 10,8		2,0	30	32,2	73,5	88,3 : 11,7	91,1 : 8,9	1,17	
83,9 : 16,1		2,8	30	29,0	79,0	82,1 : 17,9	88,3 : 11,7	1,36	
96,4 : 3,6	ДМСО	1,0	15	63,2	35,1	96,55 : 3,45	96,3 : 3,7	0,91	0,90±0,10
92,0 : 8,0		1,7	15	66,6	26,2	92,7 : 6,3	91,2 : 8,8	0,72	
87,4 : 12,6		2,0	15	52,7	50,5	86,6 : 13,4	88,2 : 11,8	0,97	
79,1 : 20,9		2,6	25	46,4	56,8	77,8 : 22,2	80,2 : 19,8	0,94	
69,2 : 30,8		3,5	25	43,8	64,5	64,6 : 35,4	74,6 : 25,4	0,93	

Таблица 4

Состав и выход сополимеров АН и ДМАА ($r_2 = \underline{0}$)

Мольное соотношение АН : ДМАА в исходной смеси мономеров	Среда	ДАК, вес. %	Время, часы	Выход, %	Количество амина в фильтрате, % от исходного	Мольное соотношение АН : ДМАА в непрореагировавшей смеси мономеров	Мольное соотношение АН : ДМАА в сополимере	r_1	r_1 средн.
97,5 : 2,5	В массе	0,2	6	62,8	60,0	96,0 : 4,0	98,4 : 1,6	1,93	1,93±0,05
92,7 : 7,3		0,4	6	27,8	84,2	91,5 : 8,5	96,0 : 4,0	1,94	
80,6 : 19,4		0,7	9	25,3	58,7	84,75 : 15,25	89,0 : 11,0	1,86	
72,5 : 27,5		1,1	12	38,8	76,5	64,1 : 35,9	84,5 : 15,5	1,99	
94,2 5,8	Бензол	0,8	12	51,1	65,7	92,0 : 8,0	96,2 : 3,8	1,72	1,72±0,20
89,8 : 10,2		1,8	12	46,3	66,0	87,4 : 12,6	92,6 : 7,4	1,45	
80,7 : 19,3		2,7	12	43,1	75,0	74,6 : 25,4	89,8 : 11,2	1,95	
72,6 : 27,4		2,7	12	30,5	81,7	67,8 : 32,2	83,6 : 16,4	1,73	
97,6 : 2,4	ДМСО	0,6	6	52,3	60,8	96,95 : 3,05	98,2 : 1,8	1,48	1,66±0,16
93,8 : 6,2		1,0	9	68,0	50,4	89,45 : 10,55	95,8 : 4,2	1,68	
86,2 : 13,8		2,6	16	74,0	47,0	73,6 : 26,4	91,1 : 8,9	1,86	
78,8 : 21,2		2,4	16	60,9	57,5	68,8 : 31,2	85,2 : 14,8	1,60	

среды на относительные активности. Так, наблюдается интересная аналогия между аллилхлоридом и металлилхлоридом [8] и аминами аллильного и металлильного рядов в том, что аллильные мономеры значительно хуже сополимеризуются с АН, чем соответствующие металлильные мономеры. Можно предполагать, что этот вывод справедлив и для сополимеризации аллильных и металлильных производных с другими мономерами винильного ряда.

В табл. 5 приведены литературные данные [1] о влиянии метильной группы, находящейся в α-положении к двойной связи, на резонансные (Q) и полярные (e) факторы соответствующих мономеров.

Из этих данных получаются средние величины: $Q_{исх} / Q_{мет} = 0{,}695$ и $(e_{исх} - e_{мет}) = 0{,}333$. Если константу сополимеризации АН с соответствующим аллильным соединением записать в виде:

$$r_{1\,исх} = \frac{1{,}20}{Q_2} \cdot e^{-0{,}6(0{,}6-e_2)},$$

Таблица 5

Резонансный и полярный факторы некоторых винильных мономеров

Исходный мономер	Исходный мономер		Мономер с CH_3-группой в α-положении		$\frac{Q_{исх}}{Q_{мет}}$	$e_{исх} - e_{мет}$
	Q	e	Q	e		
Акролеин	1,08	+0,89	1,70	−0,26	0,635	+1,15
Акриламид	1,18	+1,30	1,46	+1,24	0,810	+0,06
Акриловая кислота	1,15	+0,77	2,34	+0,65	0,492	+0,12
Акрилонитрил	1,20	+0,60	1,12	+0,81	1,070	−0,21
Аллилацетат	0,028	−1,13	0,037	−1,33	0,757	+0,20
Аллилхлорид	0,056	+0,11	0,12	−0,91	0,417	+1,02
Метилакрилат	0,42	+0,60	0,74	+0,40	0,568	+0,20
Метилвинилкетон	0,69	+0,68	1,49	+0,57	0,463	+0,11
Стирол	1,00	−0,80	0,98	−1,27	1,020	+0,47
Бутадиен	2,39	−1,05	3,33	−1,22	0,717	+0,17

где Q_2 и e_2 — резонансный и полярный факторы аллильного соединения, то, воспользовавшись средними значениями $\frac{Q_{исх}}{Q_{мет}}$ и $(e_{исх} - e_{мет})$, можно константу сополимеризации АН с соответствующим металлильным соединением записать в виде:

$$r_{1_{мет}} = 0{,}695 \frac{1{,}20}{Q_2} \cdot e^{-0{,}6(0{,}6-e_2+0{,}333)}$$

откуда получаем соотношение констант:

$$\frac{r_{1_{исх}}}{r_{1_{мет}}} = \frac{1}{0{,}695} \cdot e^{+0{,}6 \cdot 0{,}333} = 1{,}76.$$

Учитывая очень приближенный характер $(Q - e)$-схемы, совпадение между отношением полученных из опыта констант сополимеризации АН с аллильным и металлильными аминами и расчетным значением представляется даже слишком хорошим.

Что касается влияния среды на относительные активности аллильных и металлильных аминов при их сополимеризации с АН, то оно оказывается незначительным. Это объясняется, по-видимому, тем, что при сополимеризации в гетерогенных условиях (в массе и в бензоле) вследствие низкого поверхностного натяжения этих органических сред отсутствует сколько-нибудь существенная разница в сорбируемости обоих мономеров растущими глобулами полимеров, а также отсутствием заметного влияния различий в ассоциации и комплексообразовании этих мономеров с растворителями на константы сополимеризации. Нельзя также исключить взаимнокомпенсирующего влияния этих факторов. Из рассмотрения констант сополимеризации аминов металлильного ряда с АН вытекает важный вывод, что характер заместителей у атома азота в аминах металлильного ряда не оказывает практически никакого влияния на относительные активности при их сополимеризации с АН в любой среде. Это объясняется, по-видимому, слишком большим расстоянием между заместителями у атома азота и двойной связью металлильной группы, а также отсутствием сопряжения между двойной связью и заместителями у атома азота через аминометильную группу.

Полученные экспериментальные результаты и величины констант сополимеризации АН с различными металлильными аминами позволяют сделать вывод, что при небольших отношениях металлильного мономера к АН состав образующегося сополимера практически не будет отличать-

ся от состава мономерной смеси и будет сохраняться постоянным до высоких степеней конверсии мономеров. Такое поведение представляет значительный интерес с точки зрения получения волокнообразующих сополимеров.

Выводы

1. Исследована сополимеризация акрилонитрила с аминами металлильного и аллильного рядов и определены относительные активности в массе, в бензоле и в диметилсульфоксиде при 60°.

2. Показано, что производные металлиламина входят в цепь примерно в 2 раза быстрее, чем производные аллиламина; строение заместителя у атома азота, природа растворителя и гомогенный или гетерогенный характер процесса сополимеризации практически не влияют на относительные активности.

3. Предложено возможное объяснение полученных результатов.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
13 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
2. Г. И. Кудрявцев, Е. А. Васильева-Соколова, М. А. Жаркова, Ж. прикл. химии, 32, 2594, 1959.
3. E. J. Kowolik, J. W. Fisher, Англ. пат. 757 203, 1956; Chem. Abstrs, 51, 6224, 1957.
4. D. W. Chaney, пат. США 2 662 877, 1953; Chem. Abstrs, 48, 3701, 1954.
5. J. A. Price, W. M. Thomas, J. J. Padburg, пат. США, 2 626 946, 1953; Chem. Abstrs, 47, P6701, 1953.
6. W. Weston, J. Amer. Chem. Soc., 65, 674, 1943.
7. M. Tamele, C. J. Ott, K. E. Marple, G. Hearne, Industr. and Engng Chem., 33, 115, 1941.
8. А. И. Агеев, А. И. Езрилеев, Е. С. Роскин, Высокомолек, соед., Б9, 571, 1967.
9. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 12, 1269, 1947.

EFFECT OF STRUCTURE OF ALLILIC AMINES ON RELATIVE REACTIVITY IN COPOLYMERIZATION WITH ACRYLONITRILE IN DIFFERENT MEDIA

A. I. Ageev, A. I. Ezrielev, E. S. Roskin

Summary

Copolymerization of acrylonitrile with amines of allilic and methallilic series has been studied at $60 \pm 0{,}1°$ C in mass in benzene and dimethylsulphoxide solutions. Relative reactivities of acrylonitrile and of the amines are practically independent on medium. For copolymerization with N,N-dimethylallylamine $r_1 = 1{,}8 \pm 0{,}15$, $r_2 = 0$, at copolymerization with methallylamine, N-hydroxyethylmethallylamine and N,N-diethylmethallylamine $r_1 = 0{,}95 \pm 0{,}12$ and $r_2 = 0$.