

УДК 66.095.26:678.(744+745)-13

О РОЛИ ЛАБИЛЬНЫХ ЗАГОТОВОК ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
СТЕКЛО — КРИСТАЛЛ

*А. Н. Гвоздецкий, А. Г. Азизов, Н. В. Горбунова,
В. А. Кабанов*

Известно [1—3], что в кристаллах мономеров, содержащих активные центры, вдали от критических температур (даже намного выше их) скорость полимеризации очень мала. С другой стороны, эти же мономеры могут быстро полимеризоваться в критических точках под влиянием тех же активных центров, причем кристаллическая фаза играет весьма существенную роль. На первый взгляд, эти факты противоречат друг другу.

Для устранения этого противоречия необходимо допустить, что наиболее благоприятные условия для образования полимерной цепи возникают в тот момент, когда молекулы мономера находятся в упорядоченном расположении друг относительно друга, но обладают еще достаточно высокой подвижностью. По-видимому, комплекс этих условий реализуется в момент фазовых переходов хотя бы в очень узких слоях, пограничных между уже образовавшимися кристаллами и не успевшей еще закристаллизоваться стеклообразной массой (или в пограничной области между кристаллами двух модификаций).

Это означает, что при движении фронта кристаллизации в пограничной области хотя бы на очень короткое время возникают лабильные заготовки из упорядоченных молекул мономера, которые могут быстро превратиться в полимерные цепи; при этом фронт полимеризации движется синхронно с фронтом фазового превращения. Релаксация напряжений, возникающих при росте макромолекул, обеспечивается лабильностью такой заготовки, т. е. ослабленной связью с твердой подложкой, на которой она образуется.

Всякая информация о том, в каком состоянии находится ансамбль полимеризующихся молекул в момент, непосредственно предшествующий собственно полимеризации (т. е. перед распределению валентных связей), является очень важной для обоснования гипотезы о лабильных заготовках. Одна из возможностей получить такую информацию состоит в изучении состава и структуры сополимеров, образующихся при совместной полимеризации в таких условиях двух мономеров, поскольку полимерные продукты будут являться как бы отпечатком состояния системы в момент их образования.

Данная работа посвящена изучению полимеризации в замороженных молекулярных смесях акрилонитрил (АН) — метилметакрилат (ММА). В литературе имеются детальные описания использованной методики [4]. В качестве возбудителя полимеризации применяли металлический маг-

ний. Реакция полимеризации в таких условиях может происходить в условиях стационарного теплового режима или иметь характер теплового взрыва. Путем изменения условий опыта были исследованы оба случая.

По данным, полученным из термографического анализа, была построена фазовая диаграмма системы (АН) — (ММА), представленная на рис. 1. Как видно из этой диаграммы, данные мономеры образуют простую эвтектику с мольным отношением АН : MMA = 0,88 : 0,12.

Следовательно, при полной кристаллизации смеси произвольного состава в изучаемой системе присутствует эвтектика и компонент, взятый в избытке, в виде отдельной фазы. С позиций гипотезы лабильных заготовок естественно предположить, что в выбранной системе должно происходить образование сополимера, имеющего блочное строение и эвтектический состав, и гомополимера компонента, взятого в избытке, причем для каждого исходного состава количественные соотношения образовавшихся сополимера и гомополимера должны подчиняться правилу «рычага».

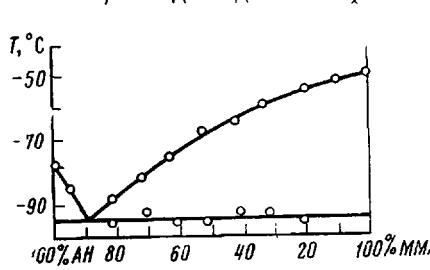


Рис. 1. Диаграмма состояний системы акрилонитрил — метилметакрилат

При конденсации паров АН, MMA и магния на охлажденную жидким азотом поверхность (независимо от исходного состава) получали прозрачные стеклообразные слои, окрашенные в красно-коричневый цвет. Глубина превращения достигала 100%.

Полимерные продукты после переосаждения экстрагировали ацетоном или бензолом и определяли весовые количества растворимой и нерастворимой в данном растворителе фракций. Для разных исходных составов и при проведении полимеризации со взрывом результаты извлечения ацетоном представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты экстракции ацетоном полимерных продуктов, полученных при проведении реакции со взрывом

Мольное отношение АН : MMA в исходной смеси	Навеска полимера, г		Вес извлеченного поли- мера, г		Количество поли- метилметакрилата, % от теоретического
	до экстрак- ции	после экстракции	практи- чески	теорети- чески	
0,88:0,12 (эвтектиче- ское)	0,0920	0,0920	—	—	Не должно из- влекаться
0,33:0,67	0,0873	0,0700	0,0173	0,0220	79
0,25:0,75	0,0968	0,0328	0,0640	0,0760	84

Как видно из табл. 1, в случае эвтектического исходного состава в образовавшихся полимерных продуктах нет гомополимерного полиметилметакрилата. При увеличении относительного количества MMA в исходной смеси возрастает и доля извлеченного полимера, причем постоянно из полимерных продуктов извлекается около 80% от теоретически возможного количества полиметилметакрилата. Остаток после экстракции представляет собой сополимер, образовавшийся в эвтектике. Действительно, как показывает элементарный анализ, его состав практически не зависит от исходного состава смеси мономеров и соответствует составу эвтектики.

Данные ИК-спектроскопии также свидетельствуют о том, что в эвтектике оба мономера участвуют в полимеризации, так как в ИК-спектрах соответствующих образцов присутствуют полосы поглощения, характерные как для метилметакрилатных (1730 cm^{-1} и др.), так и для акрилонитрильных (2250 cm^{-1}) звеньев. Спектры остатков после экстрагирования

для разных исходных соотношений мономеров практически не отличаются друг от друга.

Для окончательного подтверждения факта сополимеризации в эвтектике было проведено турбидиметрическое титрование. Кривые турбидиметрического титрования были сняты для гомополимеров АН и ММА, механической смеси этих гомополимеров (валовый состав АН : ММА = = 0,88 : 0,12) и для сополимера, полученного из смеси мономеров эвтектического состава. При получении механической смеси гомополимеры син-

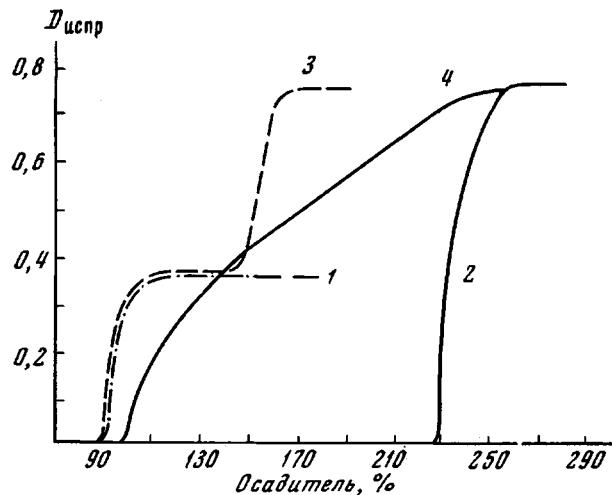


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования:
1 — гомополимер АН; 2 — гомополимер ММА; 3 — механическая смесь поли-АН и поли-ММА; 4 — эвтектический сополимер АН и ММА

тезировали таким же методом и в тех же условиях, какие применяли на протяжении всей работы.

Кривые турбидиметрического титрования, представленные на рис. 2 (растворитель — диметилформамид, осадитель — метиловый спирт), свидетельствуют о том, что остаток после экстрагирования представляет собой сополимер эвтектического состава.

В соответствии с выдвинутыми выше предположениями, этот сополимер должен обладать блочным строением. С этим хорошо согласуются данные ИК-спектроскопии (рис. 3). Так, в пользу предположения о блочном строении эвтектического сополимера свидетельствует сравнение ИК-спектров образцов эвтектического сополимера и статистического сополимера того же валового состава (специально полученного радикальной сополимеризацией) со спектрами тех же самых образцов после двухчасового нагревания при 200°. (При нагревании образец эвтектического сополимера темнеет; образец статистического сополимера не изменяется.)

В эвтектическом сополимере полосы поглощения в областях 2940 и 2250 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связей C—H (в CH_2 -группах) и C≡N, соответственно, имеют примерно одинаковую интенсивность. После термической обработки пик при 2940 см^{-1} остается неизменным, что свидетельствует об отсутствии деструкции полимера в этих условиях, а высота пика при 2250 см^{-1} уменьшается приблизительно в 2—3 раза. Одновременно с этим вместо хорошо разрешенного спектра в области 1500—1700 см^{-1} наблюдается сплошная широкая полоса поглощения. Эти данные указывают на процесс циклизации в звеньях акрилонитрила при нагревании и образование C≡N-сопряженных связей, что возможно только в том случае, если звенья акрилонитрила в полимерной молекуле образуют достаточно длинные последовательности.

Иная картина наблюдается в случае статистического сополимера. Интенсивность пика в области 2250 см^{-1} у образца статистического сополимера, подвергавшегося термической обработке, такая же, как и у исходного образца. Так же полностью совпадают спектры обоих образцов (до и после термической обработки) статистического сополимера в интервале

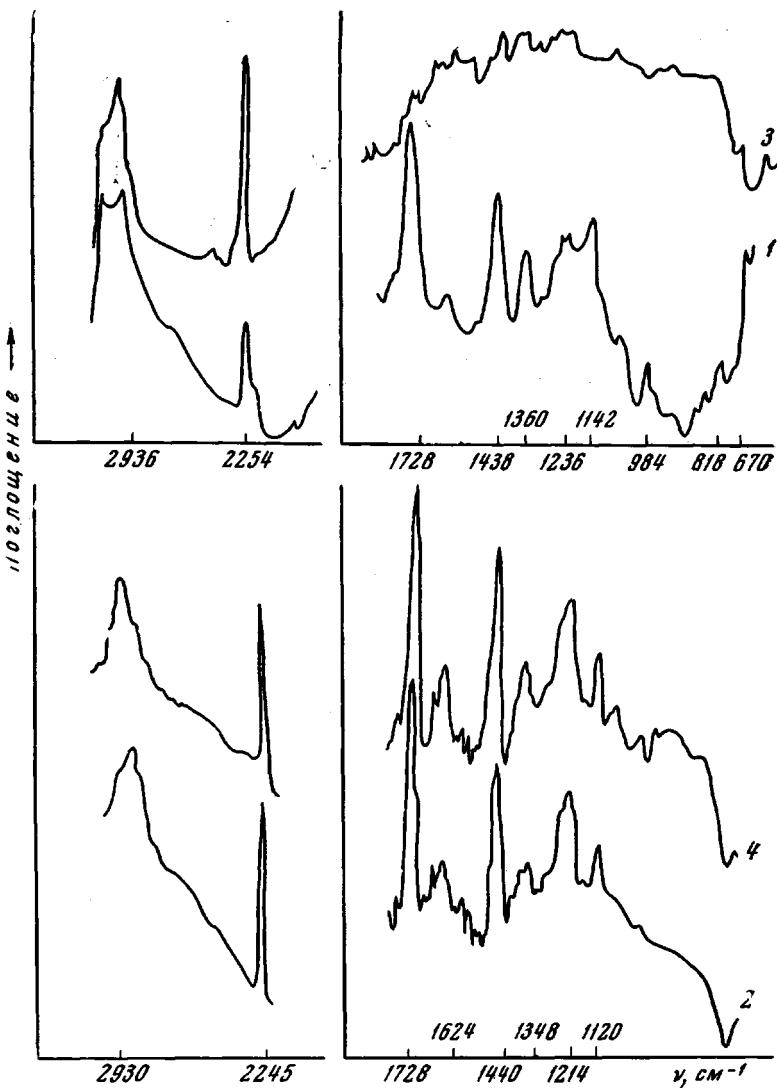


Рис. 3. ИК-спектры эвтектического (1, 3) и статистического (2, 4) сополимеров до термической обработки (1, 2) и после выдержки при 200° в течение 2 час. (3, 4). Для эвтектического сополимера в области $2000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ верхняя кривая соответствует образцу, а нижняя — после термической обработки

от 1120 до 1700 см^{-1} . Следовательно, можно считать доказанной и блочную структуру сополимера, полученного в условиях эвтектики.

Аналогичные результаты были получены при проведении полимеризации в условиях стационарного теплового режима.

Табл. 2 содержит данные по экстракции ацетоном и бензолом полимерных продуктов, полученных в условиях стационарного теплового режима. Из приведенных данных видно, что в большинстве опытов количества полимера, извлеченного экстракцией ацетоном, немного больше теоретически рассчитанных. Это, вероятно, связано с тем, что какая-то часть сополимера растворяется в ацетоне и извлекается вместе с гомополимером

метилметакрилата. В пользу этого свидетельствуют также данные ИК-спектроскопии и элементарного анализа. Поэтому в дальнейшем в качестве растворителя при экстракции использовали бензол.

Как видно, количество извлеченного бензолом полимера очень близко к теоретически рассчитанному. Кроме того, в извлеченному продукте по данным ИК-спектров и элементарного анализа не содержится азота.

Таблица 2
Результаты экстракции ацетоном и бензолом полимерных продуктов, полученных
в условиях стационарного теплового режима

Раство- ритель	Мольное отно- шение АН:ММА в исходной смеси	Навеска полимера, г		Вес извлеченного полимера, г		Количество полиме- тилметакрилата, % от теоретического
		до экст- ракции	после экстрак- ции	практи- чески	теорети- чески *	
Ацетон	0,57:0,43	0,3936	0,2881	0,1055	0,1230	86
	0,57:0,43	0,1953	0,1295	0,0658	0,0526	125
	0,50:0,50	0,0941	0,0559	0,0382	0,0378	101
	0,23:0,77	0,3185	0,0818	0,2367	0,2550	93
Бензол	0,75:0,25	0,0873	0,0745	0,0128	0,0130	99
	0,50:0,50	0,0959	0,0483	0,0476	0,0483	98
	0,25:0,75	0,2737	0,0696	0,2041	0,2163	95

* При неполной конверсии в расчете теоретического количества поли-ММА учи-
тывали количество возвращенного ММА.

Таким образом, получены экспериментальные подтверждения спра-
ведливости гипотезы лабильных заготовок, область приложения которой,
по-видимому, не ограничивается описанными явлениями.

Так, например, представления о существовании лабильных заготовок хорошо приложимы к канальным комплексам [5—6], пограничным слоям между кристаллами мономеров и жидкой фазой в насыщенных растворах [7], к некоторым жидкокристаллическим и др. системам [8].

Анализ литературных данных показывает, что представления о ла-
бильных заготовках молекул мономера, благоприятствующих осуществле-
нию реакции роста в упорядоченных системах, объясняют ряд экспери-
ментальных фактов и могут оказаться плодотворными при создании тео-
рии твердофазной полимеризации.

С другой стороны, поскольку состав и строение твердых фаз оказывает решающее влияние на характер полимеризационных процессов, такой фи-
зико-химический подход к системе является одним из путей регулирова-
ния и «управления» реакциями полимеризации.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность академику
В. А. Каргину за постоянное внимание к данной работе и обсуждение
результатов.

Выводы

Изучен процесс полимеризации в системе акрилонитрил — метилмет-
акрилат при температурах фазовых переходов стекло — кристалл. Данные
мономеры, как показывает фазовый термический анализ, при совместной
кристаллизации дают эвтектику. Независимо от исходного состава моно-
мерной смеси (при избытке метилметакрилата) при полимеризации образу-
ется смесь сополимера и гомополимерного метилметакрилата. Для всех
исходных соотношений мономеров количества образовавшихся сополи-
мера и гомополимера подчиняются правилу «рытага». Сополимер обладает
блочным строением и имеет состав, соответствующий составу эвтектики.
Полученные результаты находятся в соответствии с гипотезой о сущест-
вовании «лабильных заготовок».

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

4. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, В. П. Зубов, Докл. АН СССР, 141, 389, 1961.
 2. И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1779, 1965.
 3. В. А. Кабанов, И. М. Паписов, А. Н. Гвоздецкий, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1787, 1965.
 4. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Высокомолек. соед., 3, 426, 1964.
 5. J. F. Brown, D. M. White, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5671, 1960.
 6. D. M. White, ibid., 82, 5678, 1960.
 7. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Высокомолек. соед., 3, 787, 1961.
 8. Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, И. И. Константинов, Докл. АН СССР, 165, 1097, 1965.
-

ABOUT ROLE OF MOBILE ORGANIZED MOLECULAR ARRAYS AT COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE WITH METHYLMETHACRYLATE AT TEMPERATURES OF PHASE TRANSITIONS GLASS — CRYSTALL

A. N. Gvozdetskit, A. G. Azizov, N. V. Gorbunova, V. A. Kabanov

Summary

Polymerization in system acrylonitrile — methylmethacrylate at temperatures of phase transitions glass — crystall has been studied. The monomers according to data of thermal analysis give eutectic at cocrystallization. Regardless of composition of monomer mixture (at excess of methylmethacrylate) polymerization results in copolymer and homopolymethylmethacrylate. The ratio of quantities of the copolymer and the homopolymer always obeys to «lever» rule. Copolymer has block structure and composition corresponding to the eutectic one. The results obtained are in accord with hypothesis about role of «mobile organized molecular arrays».
