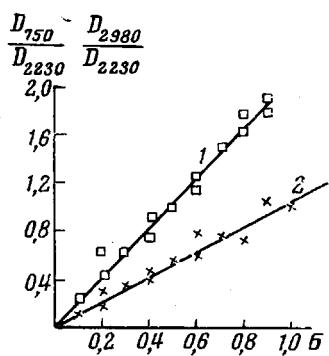


**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА СО СТИРОЛОМ
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ
ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ**

**Л. И. Толстоухова, В. И. Коротков, А. П. Шейнкер,
А. Д. Абкин**

Ранее [1, 2] было показано, что при сополимеризации акрилонитрила (АН) со стиролом (Ст) и метилметакрилатом (ММА) при -78° составы образующихся сополимеров в широком интервале исходных составов постоянны и не зависят от состава исходной смеси. Авторы цитируемых работ высказали предположение, что это явление связано с образованием в твердой фазе полимеризующего комплекса определенного состава. Однако в указанных работах не было изучено фазовое состояние исследуемых систем. Вместе с тем, при полимеризации в бинарных системах исключительное значение для протекания процесса имеет фазовая область, в которой проводится реакция [3]. Рассмотрение результатов без учета фазового состояния системы, как будет показано ниже, может привести к ошибочным выводам. С целью изучения влияния фазового состояния системы на закономерности сополимеризации нами исследована сополимеризация АН с MMA и Ст под влиянием γ -лучей Co^{60} при низких температурах (-56 и -78°).



С и Н и анализа на содержание азота по методу Кельдаля*, а составы сополимеров АН с MMA — методом ИК-спектроскопии на приборе UR-10. Для расчета состава были получены калибровочные кривые (рис. 1) зависимости отношения оптических плотностей полос при 2980 см^{-1} / 2230 см^{-1} и 750 см^{-1} / 2230 см^{-1} от состава сополимера. Полосы при 2980 и 750 см^{-1} характерны для MMA-звеньев в цепи, а полоса 2230 см^{-1} — для АН. Для построения калибровочных кривых были сняты спектры смесей гомополимеров АН и MMA различного состава.

Диаграммы фазового состояния систем АН — Ст и АН — MMA определяли с помощью термического анализа по температурам кристаллизации смесей различного состава.

Результаты опытов и их обсуждение

Из рис. 2, на котором изображены диаграммы фазового состояния систем АН — MMA и АН — Ст, видно, что обе системы образуют эвтектические смеси, содержащие 0,85 мольных долей АН. Температура эвтектики для системы АН — MMA — 91° , системы АН — Ст — 85° . Полученная нами фазовая диаграмма для системы АН — Ст (рис. 2, б) аналогична приведенной в работе [6]. Опыты по сополимеризации этих мономеров проводились при температурах выше эвтектической (-78 и -56°), когда, согласно данным фазовых диаграмм (рис. 2), в зависимости от содер-

* Авторы выражают благодарность К. А. Самурской за выполнение анализов.

Таблица 1

Сополимеризация АН с ММА (900 р/сек)

Мольная доля акрилонитрила в			Мольное соотношение кристалл жидкость	Скорость сополиме- ризации $\cdot 10^4$, моль/моль раствора· час	Фазовое состояние системы
исходной смеси	жидкости	сополимере			

Температура -78°

0,90	0,90	0,82	--	1,2	Жидкость
0,80	0,80	0,62	--	1,7	
0,75	0,75	0,55	--	1,8	
0,70	0,75	0,56	0,13	2,1	Кристаллы ММА — жидкость
0,60	0,75	0,52	0,25	2,3	
0,50	0,75	0,56	0,50	2,6	
0,40	0,75	0,47	0,87	2,7	
0,30	0,75	0,62	1,50	2,6	
0,20	0,75	0,56	2,80	2,3	
0,10	0,75	0,55	6,50	1,9	

Температура -56°

0,9	0,9	0,84	--	2,7	Жидкость
0,8	0,8	0,58	--	3,2	
0,7	0,7	0,50	--	3,3	
0,6	0,6	0,42	--	2,7	
0,5	0,5	0,34	--	2,7	
0,4	0,4	0,25	--	2,3	
0,3	0,3	0,18	--	1,9	
0,25	0,25	0,13	--	1,7	
0,2	0,25	0,14	0,25	1,8	Кристаллы ММА — жидкость
0,1	0,25	0,13	1,50	2,3	

Таблица 2

Сополимеризация АН со Ст (70 р/сек)

Мольная доля акрилонитрила в			Мольное соотношение кристалл жидкость	Скорость сополиме- ризации $\cdot 10^4$, моль/моль раствора· час	Фазовое состояние системы
исходной смеси	жидкости	сополимере			

Температура -78°

0,9	0,9	0,70	--	--	Жидкость
0,8	0,8	0,51	--	2,8	
0,7	0,8	0,50	0,14	2,9	Кристаллы Ст — жидкость
0,6	0,8	0,49	0,33	2,9	
0,5	0,8	0,48	0,60	3,2	
0,4	0,8	0,48	0,99	3,2	
0,3	0,8	0,50	1,70	3,0	
0,2	0,8	0,47	3,20	2,6	
0,1	0,8	0,52	7,00	2,6	

Температура -56°

0,9	0,9	0,67	--	--	Жидкость
0,8	0,8	0,58	--		
0,7	0,7	0,51	--		
0,6	0,6	0,45	--		
0,5	0,5	0,42	--	5,2	
0,4	0,5	0,41	0,30	5,0	Кристаллы Ст — жидкость
0,3	0,5	0,43	0,72	4,9	
0,2	0,5	0,42	1,60	5,0	
0,1	0,5	0,42	4,20	5,1	

жания АН в исходной смеси система является либо двухфазной: кристалл — жидкость (область *A*), либо жидкостью (область *B*). При полимеризации АН с ММА и АН со Ст в области исходных составов, где система является двухфазной, может иметь место в первом случае раздельная полимеризация в кристаллах ММА и сополимеризация в жидкости, состоящей из АН и ММА, а во втором случае — полимеризация кристаллов Ст и сополимеризация жидкой смеси АН и Ст. При этом следует иметь в виду, что состав полимеризующейся жидкости для обоих случаев не меняется при изменении состава исходной смеси и определяется лишь температурой полимеризации (рис. 2). Фракционирование полимеров, получен-

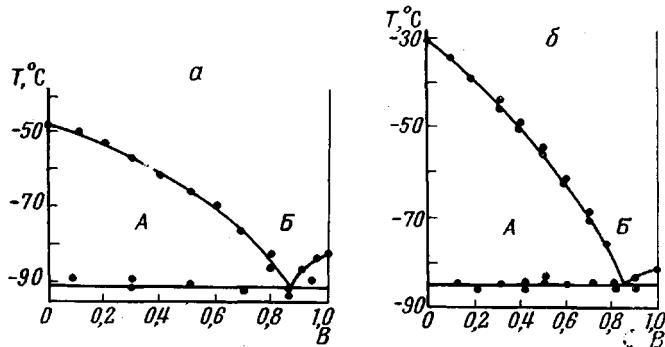


Рис. 2. Диаграмма фазового состояния системы: *a* — АН — ММА; *b* — АН — Ст. *B* — мольная доля АН в исходной смеси

ных при -78° , проведенное в работах [1, 2], показало, что гомополимеризация ММА в этих условиях не наблюдается, в то время как стирол при -78° раздельно полимеризуется с измеримой скоростью. Нами были получены аналогичные результаты не только при -78° , но и -56° . Таким образом, при полимеризации АН и ММА полимеры, полученные в области *A*, являются сополимерами АН и ММА, а при полимеризации АН с Ст — смесью гомополимера Ст и сополимера АН и Ст. Из данных табл. 1 и 2 видно, что составы сополимеров, полученных в этой области, в пределах точности измерений, как и следовало ожидать, содержат при данной температуре постоянное количество АН, независимо от состава исходной смеси. Постоянство составов обусловлено тем, что, как указывалось выше, сополимеризация протекает в жидкости одинакового состава, причем существенным является то, что полученные сополимеры по составу во всех случаях соответствуют сополимерам, полученным при жидкофазной радикальной полимеризации этих мономеров в тех же соотношениях под действием γ -лучей [1, 2, 5, 7]. В области исходных составов, где системы являются жидкими, составы сополимеров также близки к полученным при жидкофазной радикальной радиационной полимеризации.

При полимеризации АН с ММА и АН со Ст в двухфазных системах кристалл — жидкость (область *A*) наряду с постоянством составов сополимеров имеет место постоянство скоростей сополимеризации (табл. 1 и 2). Однако в этих случаях, в отличие от полимеризации акриламида в двухфазных системах [3], не наблюдается увеличения скорости полимеризации при проведении реакции в гетерогенных условиях. Как видно из табл. 1 и 2, скорость сополимеризации практически не изменяется в присутствии кристаллов ММА или Ст. Это явление, по-видимому, связано с различной склонностью акриламида, с одной стороны, и ММА и Ст — с другой, к полимеризации в твердом состоянии.

Таким образом, постоянство составов сополимеров и скоростей сополимеризации, полученное при полимеризации АН с Ст и АН с ММА при -78 и -56° , объясняется топохимическими особенностями процесса полимеризации в двухфазных системах, а не связано с образованием полимеризующегося комплекса, как предполагали авторы работ [1, 2].

Выводы

1. Показано, что акрилонитрил с метилметакрилатом и со стиролом образует эвтектические смеси, содержащие 0,85 мольных долей акрилонитрила, с температурой эвтектики -91 и -85° , соответственно.

2. Найдено, что при сополимеризации акрилонитрила со стиролом и метилметакрилатом в двухфазных системах кристалл — жидкость (-56 и -78°) составы сополимеров и скорости сополимеризации постоянны и не зависят от состава исходной смеси.

3. Установленные закономерности указывают, что протекание полимеризации в бинарных системах определяется фазовой областью, в которой проводится реакция.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Tabata, G. Hashizume, H. Sobue, J. Polymer Sci., A2, 3649, 1964.
2. G. Tabata, G. Hashizume, H. Sobue, J. Polymer Sci., A2, 2647, 1964.
3. М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., А10, 1946, 1968.
4. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин. Высокомолек. соед., 3, 99, 1961.
5. Л. П. Межирова, З. Смигасевич, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 5, 473, 1963.
6. A. Charigo, R. Cordier, J. Chim. Phys., 64, 334, 1967.
7. Л. П. Толстоухова, Диссертация, 1965.

УДК 541.124+66.095.26

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ИОДИДОВ ТИТАНА И ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Л. С. Бреслер, И. Я. Поддубный, И. Ю. Церетели

Наличие неспаренного электрона у атома титана в низших степенях окисления позволяет изучать методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) взаимодействие алюминийорганических соединений и соединений титана в процессе образования катализаторов Циглера — Натта [1, 2]. Однако эти исследования ограничены только изучением гомогенных катализаторов, поскольку кристаллический $TiCl_3$ при комнатной температуре не дает сигнала ЭПР, что, вероятно, обусловлено расширением линии из-за малого времени спин-решеточной релаксации [3].

При изучении кинетики полимеризации бутадиена под влиянием катализитических систем на основе TiI_2Cl_2 или TiI_4 и Al (*изо*- $C_4H_9)_2$ было установлено, что в присутствии мономера образуется растворимый катализатор [4], поэтому такая система могла быть исследована методом ЭПР-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Изучение взаимодействия компонентов катализатора и полимеризацию проводили в стеклянных ампулах емкостью 50 мл, к которым припаивали обычные ампулы для ЭПР-спектроскопии. Ампулы эвакуировали при нагревании, заполняли сухим аргоном, затем в них дозировали из сосудов Шленка раствор мономера в бензоле известной концентрации и раствор триизобутилалюминия. Раствор галогенида титана подавали из шприца через самозатягивающуюся пробку непосредственно перед установкой ампулы в ЭПР-спектрометр. Запись спектра производили не позже, чем