

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIV

## СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 9

УДК 66.095.26:678(746+745)-13

### О КОНСТАНТАХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА И НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ АЛЛИЛЬНЫХ И МЕТАЛЛИЛЬНЫХ АМИНОВ

*А. И. Агеев, А. И. Езрилев, Л. Д. Мазо,  
Е. С. Роксин*

Как уже указывалось ранее [1], о константах сополимеризации акрилонитрила с ненасыщенными аминами имеется довольно мало сведений. Еще меньше сведений имеется о константах сополимеризации акрилонитрила с солями ненасыщенных аминов. Имеются, например, данные об относительных активностях акрилонитрила и солянокислого 2-метил-5-винилпиридина при их сополимеризации в водной среде [2], а также данные по константам сополимеризации акрилонитрила и солянокислого N,N-диэтиламинометакрилата [3]. В случае же акрилонитрила и солей аллильных аминов такие данные отсутствуют.

В данной работе были определены относительные активности акрилонитрила и ряда солей аллильных аминов (главным образом гидрохлоридов и *n*-толуолсульфонатов) при их сополимеризации как в гомогенных средах (в растворе диметилсульфоксида, диметилформамида), так и в гетерогенных условиях (полимеризация в массе, а также в бензоле и воде). Сделана попытка связать относительные активности со строением мономерных солей, а также с характером среды.

#### Экспериментальная часть

##### Бензол марки х.ч.

Диметилсульфоксид (ДМСО) марки ч. и персульфат калия марки ч.д.а. дополнительно не очищали.

Диметилформамид (ДМФ) марки ч. обезвоживали гидридом кальция и перегоняли под вакуумом; т. кип. 153° (80° при 72 мм),  $n_D^{20}$  1,4295;  $d_4^{20}$  0,949.

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

Акрилонитрил (АН) технический обрабатывали 2%-ным водным раствором едкого натра, сушили хлористым кальцием и перегоняли; т. кип. 77,5°;  $n_D^{20}$  1,3980;  $d_4^{20}$  0,8060.

Солянокислый N,N-диметилаллиламин — белый порошок с т. пл. 68°.

*n*-Толуолсульфокислый N,N-диметилаллиламин (DMAA·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>H) — светло-коричневый порошок с т. пл. 21°.

Солянокислый металлиламин — белый порошок с т. пл. 172°.

*n*-Толуолсульфокислый металлиламин — желтый порошок с т. пл. 72°.

Солянокислый N-оксиэтилметаллиламин — бледно-розовый порошок с т. пл. 34°.

Солянокислый N,N-диэтилметаллиламин — белый порошок с т. пл. 129°.

Вышеупомянутые гидрохлориды получали смешением соответствующего амина и соляной кислоты, взятой в небольшом избытке, и упариванием раствора досуха. Толуолсульфонаты получали смешением *n*-толуолсульфокислоты и некоторого избытка легколетучего амина и последующим упариванием. Полученные соли перекристаллизовывали из этанола. Остальные мономерные соли получали смешением эквивалентных количеств соответствующего аллильного амина и кислоты.

**Сополимеризация.** Методика сополимеризации аналогична описанной ранее [1, 4], однако в большинстве случаев процесс проводили до небольших конверсий, при этом состав сополимеров рассчитывали по содержанию в них хлора и серы, которые определялись микрометодом Шенигера [5]. Следует отметить, что соли аллильных аминов (особенно гидрохлориды) оказались труднорастворимыми в АН и бензоле. Для каждого опыта с использованием дифференциального уравнения Майо

Константы сополимеризации акрилонитрила и ряда солей металлильных аминов  
 $r_1$  ( $r_2 \rightarrow 0,60^\circ$ )

Мономерная соль	Среда					
	ДМСО	ДМСО + избыток кислоты	полимеризация в массе	бензол	вода, pH=5-6	вода, pH=1,5-2
Гидрохлорид N,N-диметаллиамина (ДМАА) <i>n</i> -Толуолсульфонат ДМАА	5,5±0,7 5,6±0,2 (ДМФ)	3,8±0,3 4,2±0,2 (ДМФ + + избыток кислоты)	1,57 1,49	1,52 1,58	11,5±1,1 9,3±0,5	5,5±0,1 5,6±0,3
Гидрохлорид металлильного амина (МА) <i>n</i> -Толуолсульфонат МА	2,66±0,07 3,00±0,16 (ДМФ)	— 2,18±0,21 (ДМФ + + избыток кислоты)	0,65 0,88	0,67 0,61	5,8±0,45 5,8±0,2	4,25±0,3 4,15±0,35
Перхлорат МА Нитрат МА Ацетат МА Гидрохлорид N-оксиэтилметаллиамина (ОЭМА) <i>n</i> -Толуолсульфонат ОЭМА Гидрохлорид N,N-диэтилметаллиамина (ДЭМА) <i>n</i> -Толуолсульфонат ДЭМА Ацетат ДЭМА Сульфат ДЭМА	— — — 2,94±0,24 — — 2,95±0,23 — — —	1,55 1,82 2,01 2,00±0,16 — — 2,14±0,20 1,93 —	— — — 0,60 — — 0,62 — —	— — — 0,62 — — 0,61 — —	— 5,15 — 5,1±0,3 — — 5,1±0,4 — —	— — — 3,6±0,1 3,9±0,1 3,7±0,1 4,15±0,3 — 2,95

и Льюиса [6] рассчитывали константы  $r_1$  при допущении, что  $r_2$  равно нулю [1, 4, 7]. Полученные значения  $r_1$  усредняли и вычисляли среднеквадратичную ошибку. Полученные результаты суммированы в таблице.

С целью проверки возможного влияния конверсии на константы сополимеризации ряд опытов по сополимеризации АН с солями аллильных аминов в ДМСО и водной среде проводили до значительных конверсий (30–60%). В этих опытах помимо выхода сополимеров, определяли количество непрореагировавших мономерных солей путем вытеснения соответствующего аллильного амина щелочью, перегонки его с водяным паром и поглощения титрованным водным раствором  $H_2SO_4$ . Относительные активности при этом рассчитывали с использованием приближенного уравнения интегрального состава сополимера Уоллинга — Бриггса [8]. Оказалось, что полученные результаты хорошо согласуются с данными прямого определения состава сополимеров при малых конверсиях.

### Обсуждение результатов

Подробное рассмотрение констант сополимеризации АН и мономерных солей, представленных в таблице, позволяет сделать ряд заключений в отношении влияния строения мономерных солей и характера среды на относительные активности.

Так, соли аллильных аминов входят значительно хуже в сополимер с АН, чем соли металлильных аминов. Следует отметить, что подобная аналогия была отмечена ранее для аллиль- и металлильхлорида, а также для аллильных и металлильных аминов [1, 4]. Кроме того, в литературе [7, 9] имеются довольно многочисленные примеры, иллюстрирующие влияние метильной группы в  $\alpha$ -положении к двойной связи винильных мономеров на константы сополимеризации.

Из таблицы следует также, что не только характер заместителей, присоединенных к азоту в солях металлильных аминов, но и характер кислотного остатка не оказывает влияния на константы сополимеризации с АН. Аналогичный вывод об отсутствии влияния заместителей, присоединенных

к азоту металлильных аминов, на константы сополимеризации с АН был установлен и объяснен ранее [1].

Влияние среды на константы сополимеризации АН и аллильных производных не является однозначным. Так, ранее было установлено, что при сополимеризации АН с недиссоцииирующими аллил- и металлилхлоридом [4] или малодиссоцииирующими аллильными аминами [1] это влияние оказывается незначительным. При сополимеризации же АН с сильно диссоцииирующими в полярных средах солями аллильных аминов среда оказывает сильное влияние на константы сополимеризации.

При проведении сополимеризации в гетерофазных условиях в относительно малополярных средах (в масле или в среде бензола) константы сополимеризации АН с солями аллильных аминов незначительно отличаются от констант сополимеризации АН с соответствующими аллильными аминами [1]. Переход к гомогенной сополимеризации в высокополярных растворителях (ДМСО, ДМФ) приводит к заметному увеличению констант сополимеризации (в 2–4 раза), что, по-видимому, объясняется диссоциацией солей аллильных аминов и электростатическим отталкиванием мономерных катионов от растущих полимерных катионов. Это подтверждается тем, что добавление избытка кислот, подавляющего в определенной мере диссоциацию мономерных солей, заметно уменьшает константы сополимеризации. Эти изменения в константах сополимеризации не связаны с переходом от гетерофазной к гомогенной сополимеризации, так как аналогичный переход в случае сополимеризации АН с недиссоцииирующими мономерами (аллил- и металлилхлорид, аллильные амины) не сопровождается заметным изменением в константах сополимеризации.

Фактический же переход к гетерофазной сополимеризации АН с солями аллильных аминов в еще более полярном растворителе (вода) сопровождается последующим увеличением (примерно в 2 раза) эффективных констант сополимеризации. Это, по-видимому, связано с высоким поверхностным натяжением воды и, как следствие, с низкой адсорбируемостью мономерных солей поверхностью растущих полимерных глобул, что приводит к уменьшению концентрации мономерных солей в зоне реакции. Характерно, что и в этом случае добавление избытка кислот, уменьшающего pH среды, приводит к снижению констант сополимеризации. Последнее можно объяснить улучшением адсорбируемости мономерных солей.

Из имеющихся немногочисленных литературных данных о влиянии среды на сополимеризацию АН с ионогенными мономерами, в частности с ненасыщенными аминами, можно отметить работы [10, 11], посвященные сополимеризации АН с метилвинилипиридином (МВП) в различных средах. В работе [10] было показано, что при переходе от сополимеризации АН с МВП к сополимеризации АН с солянокислым МВП константа сополимеризации АН уменьшается от 0,1 до 0,05, что соответствует повышению активности МВП в солевой форме по сравнению с активностью МВП-основания.

В нашем случае гомогенной сополимеризации АН с аллильными аминами константы сополимеризации АН при переходе от основания ксоли существенно увеличиваются, что соответствует значительному уменьшению активности ионогенной формы мономера по сравнению с неионогенной формой. Такое различие, по-видимому, может быть объяснено тем, что ионизованная группа молекул МВП через ароматическое кольцо сопряжена с винильной группой, а это, естественно, может привести к значительной активации последней. Активация может превалировать над эффектом электростатического отталкивания катионов. Последнее приведет только к уменьшению активности указанного мономера при сополимеризации. Как уже указывалось, в случае аллильных аминов сопряжение между катионом аллильного амина и его двойной связью практически отсутствует и остается только электростатическое отталкивание, которое и приводит к уменьшению активности аллильных аминов в солевой форме.

Из аллильных мономеров исследованиями подобного рода затронуты только аллил- и металлилсульфонаты натрия (АС и МАС) при их сополимеризации с АН в воде, ДМФ и ДМСО [12, 13]. При этом было показано, что при сополимеризации в гомогенной среде активность АС и МАС значительно выше, чем при гетерофазной сополимеризации в воде. Авторы объясняют этот факт различиями в адсорбируемости ионогенных и неионогенных мономеров поверхностью растущих глобул [12]. Следует отметить, что при переходе от сополимеризации в гомогенной среде к сополимеризации в гетерофазных условиях константы сополимеризации АН с АС и МАС увеличиваются примерно в 2 раза, что находится в хорошем соответствии с полученными в настоящей работе результатами. Такое соответствие достаточно естественно, так как в обоих случаях речь идет о сополимеризации ионогенных мономеров аллильного и металлильного типа, адсорбируемость которых определяется одними и теми же аллильными или металлильными группами.

### Выводы

1. Установлено, что константы сополимеризации акрилонитрила с солями аллильных и металлильных аминов не зависят от степени конверсии, природы заместителей, присоединенных к азоту, и от строения кислотного остатка, но зависят от pH среды — в кислой среде константы уменьшаются.

2. Показано, что переход от гетерофазной сополимеризации в малополярных средах (полимеризация в массе, в бензоле) к гомогенной сополимеризации в сильно полярных растворителях (диметилформамид, диметилсульфоксид) сопровождается увеличением констант сополимеризации в 2—4 раза. Дальнейший переход к гетерофазной сополимеризации в еще более полярной водной среде сопровождается дополнительным увеличением эффективных констант сополимеризации в 2 раза.

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

Поступила в редакцию  
23 VI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Агеев, А. И. Езрилев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., А10, 2460, 1968.
2. В. С. Дюрибаум, В. С. Клименков, Химич. волокна, 1965, № 4, 8.
3. Н. Н. Логинова, Диссертация, 1969.
4. А. И. Агеев, А. И. Езрилев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., Б9, 571, 1967.
5. В. А. Баландина, Б. Д. Гурвич, М. С. Клещова, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова и др., Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1964, стр. 152, 158, 389.
6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
7. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
8. C. Walling, E. R. Biggs, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1774, 1945.
9. G. E. Ham, Copolymerisation, Inters. Publ., N. Y., 1964.
10. T. Yamamoto, J. Chem. Soc. Japan, 62, 476, 1959.
11. М. А. Жаркова, Э. А. Рассолова, Г. И. Кудрявцев, В. С. Клименков, Химич. волокна, 1961, № 5, 13.
12. V. Grösse, H. Reichert, W. Makschin, Faserforsch. und Textiltechn., 15, 463, 1964.
13. Z. Isumi, H. Kiuchi, M. Watanae, J. Polymer Sci., A3, 2965, 1965.

### COPOLYMERIZATION CONSTANTS OF ACRYLONITRILE AND SOME SALTS OF ALLYLIC AND METHALLYLIC AMINES

*A. I. Ageev, A. I. Ezrilev, L. D. Mazo,  
E. S. Roskin*

#### Summary

Copolymerization of acrylonitrile with hydrochlorides, *p*-toluenesulphonates and other salts of allylic and methallylic amines has been studied in mass, in benzene, dimethylformamide, dimethylsulphoxide and water at 60°C. The relative activities of the monomers depend on their structure and on polarity of the medium. Nature of the acid residue (monocarboxylic acids) practically does not effect the copolymerization parameters.