

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Б. Л. Андондонская, А. И. Езрилев, Е. С. Роскин

Известно, что величины констант сополимеризации определяют состав сополимера и изменение состава с конверсией [1, 2]. При этом наиболее равномерные по составу сополимеры образуются при константах, близких к единице.

Ранее было установлено, что изменение температуры и растворителей практически не меняет константы сополимеризации [3]. Однако позднее было показано, что в некоторых случаях константы могут изменяться вследствие образования комплексов мономеров с другими соединениями. Такие результаты были получены при сополимеризации акрилонитрила (АН) с малеиновым ангидридом (МА) в присутствии *n*-диоксена [4] и β -хлорэтилвинилового эфира [5], которые образуют с МА комплексы с переносом заряда (КПЗ) в соотношении 1 : 1 и включаются в сополимер.

Для получения сополимеров без введения третьего мономера представляет интерес сополимеризация в присутствии комплексобразующих веществ, не содержащих двойных связей.

Из работ [6, 7] видно, что комплексообразование с нафталином повышает входение МА при сополимеризации его с акриловой кислотой, а присутствие в системе диметиланилина или фенантрена [8] увеличивает входение МА при сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом.

В работе [9] мы отмечали, что при сополимеризации АН с МА в гомогенных условиях в диметилформамиде (ДМФ), образующем с МА комплекс, входение МА также облегчается.

Цель данной работы — исследование влияния веществ, образующих КПЗ с МА, на гетерофазную сополимеризацию акрилонитрила с малеиновым ангидридом.

В качестве веществ, образующих КПЗ с МА, использовали мезитилен, кумол, нафталин, анизол, пиридин, тетрагидрофуран (ТГФ), триэтиламин [10]. Полимеризацию проводили в этилацетате, достаточно хорошо растворяющем все используемые компоненты и не образующим КПЗ с МА.

Экспериментальная часть

Очистка мономеров, методика полимеризации, выделение сополимеров и определение их составов, а также вычисление значений $r_{АН}$ и k из уравнений Уоллинга — Бриггса [11, 12], выполнялись по методикам [9]. Нафталин перекристаллизовывали возгонкой. Мезитилен, кумол, анизол, этилацетат перегоняли. Пиридин, ТГФ, триэтиламин сушили над щелочью и затем перегоняли. Комплексообразователь добавляли по весу в пересчете на мольное содержание МА в мономерной смеси в соотношениях, указанных в таблице.

Вычисленные значения k и $r_{АН}$ также представлены в таблице.

Как видно из полученных данных, введение в систему указанных веществ, образующих КПЗ с МА, приводит к изменению константы сополимеризации и повышению скорости входения МА в сополимер. Изменение состава растворителя не могло явиться причиной наблюдаемого явления, так как общее количество введенных веществ — комплексообразователей является слишком малым, чтобы заметным образом сказаться на термодинамических активностях растворенных мономеров. Поэтому единственным объяснением понижения константы $r_{АН}$ может служить изме-

**Сополимеризация акрилонитрила с маленновым ангидридом в этилацетате
в присутствии комплексообразующих веществ**

Исходное соотношение мономеров АН : МА, мол. доли	Комплексообразователь, К	Мольное соотношение МА : К	Конверсия, вес. %	Содержание МА в сополимере, %	κ	r _{АН}
93,23 : 6,77	Мезитилен	1 : 1	45,7	3,10	5,47	5,37
90,73 : 9,26		1 : 1	41,8	2,90	5,63	5,54
93,23 : 6,77		1 : 3	35,5	2,80	5,91	5,82
$r_{АН} = 5,58 \pm 0,23$						
93,23 : 6,77	Кумол	1 : 1	37,4	2,74	5,92	5,83
93,23 : 6,77		1 : 3	38,4	2,69	5,87	5,75
93,23 : 6,77		1 : 3	34,7	2,81	5,58	5,49
$r_{АН} = 5,69 \pm 0,22$						
92,52 : 7,48	Нафталин	1 : 1	35,3	2,71	5,89	5,80
93,23 : 6,77		1 : 1	35,7	2,66	6,00	5,91
93,23 : 6,77		1 : 1	35,2	2,93	5,24	5,15
93,23 : 6,77		1 : 2	33,7	3,11	4,97	4,88
93,23 : 6,77		1 : 2	33,6	2,99	5,21	5,12
$r_{АН} = 5,39 \pm 0,45$						
93,09 : 6,91	Анизол	1 : 1	37,9	3,00	5,19	5,10
93,09 : 6,91		1 : 1	46,6	3,20	5,45	5,35
93,09 : 6,91		1 : 3	34,1	3,16	5,01	4,92
93,32 : 6,68		1 : 3	37,1	3,20	5,07	4,98
$r_{АН} = 5,09 \pm 0,19$						
93,32 : 6,68	Пиридин	1 : 1	9,37	2,70	5,16	5,08
93,09 : 6,91		1 : 1	11,84	2,80	5,04	4,96
93,25 : 6,75		1 : 3	23,30	3,19	5,08	5,00
93,09 : 6,91		1 : 3	14,61	2,83	5,10	5,02
$r_{АН} = 5,01 \pm 0,05$						
93,09 : 6,91	ТГФ	1 : 1	35,1	3,71	4,24	4,15
93,09 : 6,91		1 : 1	36,6	3,79	4,18	4,09
93,09 : 6,91		1 : 3	34,9	3,77	4,16	4,07
93,09 : 6,91		1 : 3	38,6	3,81	4,20	4,11
$r_{АН} = 4,10 \pm 0,03$						
93,23 : 6,77	Триэтиламин	1 : 1	40,0	3,94	3,94	3,85
93,23 : 6,77		1 : 1	37,8	3,76	4,10	4,01
93,09 : 6,91		1 : 3	29,2	3,70	4,09	4,00
93,09 : 6,91		1 : 3	12,9	3,50	4,00	3,92
$r_{АН} = 3,94 \pm 0,06$						

нение природы МА за счет его комплексообразования с введенными соединениями.

В литературе имеются данные о существенном изменении относительных активностей акриловой и метакриловой кислот при сополимеризации с различными мономерами, в частности стиролом и метилметакрилатом, в присутствии веществ, образующих комплексы [13, 14], причем величина изменения константы сополимеризации зависит от основности используемых добавок.

Рассмотрение с этой точки зрения данных, приведенных в таблице, показывает невозможность однозначного перенесения указанных закономерностей на рассматриваемый случай. Хотя определенная тенденция к уменьшению константы сополимеризации с увеличением основности

добавки имеется (для комплексов с углеводородами $r_{АН} = 5,4-5,7$, а для комплексов с высокоосновным триэтиламином $r_{АН} = 3,94$), однако значения $r_{АН}$ для сополимеризации в присутствии пиридина и ТГФ располагаются в обратном порядке по сравнению с их основностью *. По-видимому, на реакционную способность комплекса оказывают влияние также и стерические факторы.

Общее изменение константы $r_{АН}$, достигнутое за счет образования МА с КПЗ с приведенными соединениями, не очень велико (от 7,72 до 3,94) и недостаточно для получения однородных по составу сополимеров АН с МА при технически приемлемых конверсиях без дробной подачи мономеров.

Выводы

Показано, что при гетерофазной сополимеризации акрилонитрила с малеиновым ангидридом (МА) в этилацетате введение веществ, образующих комплексы с переносом заряда с МА (мезитилен, цумол, нафталин анизол, пиридин, тетрагидрофуран, триэтиламин), увеличивает скорость вхождения МА в сополимер в приведенном выше порядке.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности им. С. М. Кирова
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
17 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944; T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12, 205, 1944; F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
2. А. И. Агеев, А. И. Езриелев, Л. Д. Мазо, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., А12, 1983, 1970.
3. G. E. Ham, Copolymerization, N. Y. 1964.
4. S. Iwatsuku, V. Tanaka, V. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 67, 1470, 1964.
5. S. Iwatsuku, V. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 1967, 1965.
6. А. А. Эль Сайед, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 282, 1969; Докл. АН СССР, 177, 380, 1967.
7. J. Vivgil, S. I. Stenberg, J. Kobett, R. Perkins, J. Organ. Chem., 27, 4111, 1962.
8. С. Н. Новиков, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б11, 784, 1969.
9. Е. Л. Андондонская, А. И. Езриелев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., Б13, 648, 1971.
10. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, изд-во «Мир», 1967.
11. G. Walling, E. R. Briggs, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1774, 1945.
12. F. R. Mayo, F. M. Lewis, G. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1529, 1958.
13. R. Kerber, Makromolek. Chem., 96, 30, 1966.
14. А. Ф. Николаев, В. М. Гальперин, Высокомолек. соед., А9, 2469, 1967.
15. S. Iwatsuku, V. Yamashita, S. Iguti, Kogyo Kagaku Zasshi, 69, 145, 1966.
16. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.

* Образование прочного комплекса ТГФ с МА, влияющего на сополимеризацию, отмечалось ранее [15].