

**ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АКРИЛОНИТРИЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ
В ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ**

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

Несмотря на то, что акрилонитрил (АН) и малеиновый ангидрид (МА) относятся к числу широко изученных мономеров, сополимеризации указанной пары мономеров посвящено чрезвычайно мало работ. Фактически имеется одна работа, в которой приводится значение константы $r_{AH} = 6$ (при $r_{MA} = 0$) [1]. При этом авторы не приводят экспериментальные данные, из которых вычислены константы. Во всех дальнейших работах даются ссылки на работу [1], и константы сополимеризации полагаются равными указанным выше значениям.

Хотя значение $r_{MA} = 0$ соответствует действительности, вопрос о константе r_{AH} достаточно сложен. Прежде всего, подавляющее большинство растворителей не растворяют сополимеры АН с МА, в связи с чем проведение сополимеризации в них сопровождается выпадением сополимера, практически не набухающего в органических растворителях. Из работы [1] неясно, относится ли полученное значение констант к сополимеризации в гетерогенных или в гомогенных условиях, в таких высокополярных аprotонных растворителях, как N,N' -диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО), растворяющих полиакрилонитрил и его сополимеры.

В ряде работ [2,3] было показано, что образование МА с *n*-диоксеном и β -хлорэтилвиниловым эфиром комплекса с переносом заряда [4, 5] резко повышает реакционную способность МА при сополимеризации с АН.

В то же время известно, что МА образует комплексы с переносом заряда (КПЗ) не только с указанными выше мономерами, но и с многочисленными другими соединениями [6—8], в том числе с ароматическими и гетероциклическими, содержащими атом азота или кислорода, простой эфирный кислород, и многими другими широко используемыми органическими растворителями. Поэтому сополимеризация АН с МА в высокополярных аprotонных растворителях ДМФ и ДМСО, образующих комплексы с МА, не может дать истинных констант сополимеризации МА с АН, и должна относиться к сополимеризации АН с комплексами МА и указанных аprotонных растворителей.

Использование в качестве растворителей ароматических углеводородов и простых эфиров еще более осложняет процесс сополимеризации, так как, с одной стороны, имеет место образование комплексов с примененными растворителями, с другой стороны, процесс протекает в гетерогенных условиях.

Цель данной работы — исследование сополимеризации АН с МА в гетерогенных и гомогенных условиях с использованием различных растворителей как образующих комплексы с МА, так и практически не образующих их.

Сополимеризация в гомогенных условиях проводилась с использованием в качестве растворителя ДМФ; в гетерогенных условиях — бензола, дихлорэтана и этилацетата.

Экспериментальная часть

Мономеры и исходные вещества. АН отмывали от ингибитора 5%-ным раствором соды, сушили над хлористым кальцием и перегоняли (т. кип. 77,3°/760 мм).

МА (марки х.ч.) очищали возгонкой.

Бензол, этилацетат, дихлорэтан перегоняли; ДМФ сушили над гидридом кальция и перегоняли.

В качестве инициатора полимеризации использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), перекристаллизованный из метанола.

С о пол и м е р и з а ц и я. Приготавливали титрованный раствор МА в АН. Мономеры загружали в количестве 10 (для бензола), 20 для бензола и этилацетата и 30 вес.% для ДМФ. Концентрация ДАК составляла 3% от веса мономеров. Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах при 60, $80^\circ \pm 0,1$. Время полимеризации составляло от 3 до 12 час. в зависимости от требуемой конверсии.

Полимеры, полученные в гетерогенных системах с малым выходом, отфильтровывали на фильтрах Шотта № 4, промывали большим количеством воды от незаполимеризовавшихся мономеров, сушили до постоянного веса при 80° , анализировали на содержание карбоксильных групп.

Полимеры, полученные в гомогенных условиях, осаждали в 0,5 н. HCl, затем обрабатывали аналогично полимерам, полученным в гетерогенных условиях.

Вес сополимеров, обработанных таким образом, после определения содержания карбоксильных групп пересчитывали на вес сополимеров с ангидридными группами.

О пред е л е н и е карбоксильных групп в сополимерах АН с малениновой кислотой. Полимер дважды переосаждали из 0,5—10%-ных растворов в ДМФ в 0,1 н. HCl, промывали большим количеством воды и экстрагировали кипящей водой в течение 1 часа, сушили при 80° до постоянного веса. В коническую колбу емкостью 25—50 мл помещали навеску полимера (0,3—0,5 г) и 3,5 мл ДМФ. В полученный раствор полимера добавляли 1 мл титрованного раствора моноэтаноламина в ДМФ. Через 0,5 часа полимер осаждали в 100 мл воды и отфильтровывали. Фильтрат и промывные воды титровали 0,1 н. H₂SO₄ с бромкрезоловым пурпурным.

Для полимеров, полученных в гетерогенных средах, с большими выходами (60—80%) содержание МА в полимере вычисляли по балансу начального и конечного количеств МА. Полимер выгружали на фильтр, промывали бензолом, в фильтрате и промывных водах титрованием 0,1 н. NaOH определяли количество не вошедшего в полимер МА.

Обсуждение результатов

Результаты, полученные для сополимеризации в бензоле, дихлорэтане, этилацетате и ДМФ представлены в таблице.

Из полученных данных вычисляли начальные и конечные концентрации мономеров и по приближенному уравнению Уоллинга — Бриггса [9, 10] величину K .

$$K = \frac{\lg(M_1/M_{10})}{\lg(M_2/M_{20})} = \frac{r_1(M_{1cp}/M_{2cp})+1}{r_2 + M_{1cp}/M_{2cp}},$$

где M_{10} и M_{20} — исходные мольные концентрации, а M_1 и M_2 — конечные мольные концентрации первого и второго мономеров (АН и МА соответственно), $\frac{M_{1cp}}{M_{2cp}}$ — среднегеометрическое соотношение мономеров, опреде-

ляемое формулой $\frac{M_{1cp}}{M_{2cp}} = \sqrt{\frac{M_{10} \cdot M_1}{M_{20} \cdot M_2}}$.

Учитывая, что малениновый ангидрид не образует в этих условиях гомополимера, и в соответствии с предыдущими работами [1—3] значение r_{MA} полагалось равным нулю ($r_{MA} = 0$). При этом

$$r_{AH} = K - M_{2cp}/M_{1cp}$$

Вычисленные значения K и r_{AH} также представлены в таблице.

На основании полученных K и r_{AH} можно заключить, что значение константы r_{AH} практически не изменяется с изменением конверсии и соотношения мономеров в исходной смеси. Имеющиеся колебания значения r_{AH} для каждого растворителя не носят закономерного характера и являются следствием обычных погрешностей опытов.

Относительные активности при сополимеризации акрилонитрила с малеиновым ангидридом в гомогенных и гетерогенных условиях

Мольное соотношение исходных мономеров АН : МА	Среда	Температура, °C	Конверсия мономера, вес. %	МА в сополимере, % *	K	r_{AH}
0,938 : 0,062	Бензол	60	60,5	2,43	7,31	7,21
0,938 : 0,062		60	57,7	2,40	7,33	7,23
0,938 : 0,062		60	58,5	2,41	7,33	7,23
0,938 : 0,062		60	60,5	2,47 *	7,40	7,29
0,879 : 0,121		80	50,7	4,53 *	7,30	7,20
0,968 : 0,032		80	65,5	0,95	7,31	7,21
						$r_{AH} = 7,23 \pm 0,03$
0,914 : 0,086	Дихлорэтан	60	56,4	2,52	7,32	7,22
0,932 : 0,068		60	32,8	2,00	7,91	67,82
0,932 : 0,068		60	38,3	2,28	7,14	7,04
0,939 : 0,061		60	63,2	2,41 *	7,70	7,59
0,938 : 0,062		60	60,0	2,26 *	8,06	7,95
						$r_{AH} = 7,52 \pm 0,39$
0,937 : 0,063	Этилацетат	60	59,9	2,21	8,15	8,05
0,924 : 0,076		60	56,2	2,21	7,85	7,75
0,938 : 0,062		60	60,5	2,26	8,08	7,98
0,974 : 0,026		60	45,7	0,76	7,49	7,40
0,974 : 0,026		60	49,4	0,78	8,09	7,98
0,975 : 0,025		80	45,9	0,79	7,83	7,72
0,878 : 0,122		80	23,6	3,84	7,60	7,43
0,874 : 0,126		80	37,5	3,75	7,62	7,46
						$r_{AH} = 7,72 \pm 0,3$
0,938 : 0,062	ДМФ	60	14,4	2,79	5,41	5,30
0,938 : 0,062		60	38,1	2,67	5,40	5,29
0,934 : 0,066		60	15,7	2,67	5,26	5,16
0,932 : 0,068		60	15,6	2,67	5,27	5,17
0,874 : 0,126		60	12,1	5,26	5,19	5,03
0,975 : 0,025		60	33,5	1,01	5,48	5,38
0,974 : 0,026		60	32,6	1,09	5,42	5,32
0,974 : 0,026		60	33,4	1,10	5,07	5,00

* МА определен по балансу.

$$r_{AH} = 5,20 \pm 0,14$$

Полученные результаты позволяют считать, что в используемых растворителях сополимеризация АН с МА в интервале исследованных соотношений мономеров удовлетворительно описывается уравнением Майо — Льюиса.

Из сравнения значений констант r_{AH} для сополимеризации в бензоле, дихлорэтане, этилацетате видно, что гетерофазная сополимеризация в этих растворителях не дает ощутимых изменений в активности мономеров, несмотря на то, что МА, по-видимому, не образует комплекса с переносом заряда с этилацетатом и дихлорэтаном и образует его с бензолом [6, 7].

Полученный результат говорит о том, что не всегда комплексообразование может влиять на константы сополимеризации соответствующих мономеров.

Изменение температуры не сказывается на величине r_{AH} как в бензоле, так и в этилацетате.

Вместе с тем, для объективной интерпретации полученных результатов необходимо учесть, что гетерофазная сополимеризация в общем случае должна учитывать конкретные концентрации мономеров в месте реакции, которые определяются распределением мономеров между полимерной.

фазой (растущими полимерными частицами) и растворителем, а распределение, естественно, может быть отличным для различных растворителей.

Так как суммарная кинетика сополимеризации может определяться влиянием обоих факторов (комплексообразованием и распределением мономеров), то, по-видимому, при сополимеризации в бензоле имеет место взаимная компенсация этих факторов, вследствие чего процесс сополимеризации характеризуется таким же значением r_{AH} , как и в инертных по отношению к МА растворителях. Следует также отметить, что полученные значения констант довольно близки к константе сополимеризации АН с МА Майо — Льюиса — Уоллинга [1].

Гомогенная сополимеризация в ДМФ также удовлетворительно описывается уравнением сополимеризации Майо — Льюиса. Однако константа сополимеризации r_{AH} заметно меньше, чем для указанных выше растворителей. ДМФ, как известно [11], является достаточно сильным основанием, образующим прочный комплекс с таким кислым соединением, каким является МА. Поэтому, фактически, в данном случае константа относится к сополимеризации АН с комплексом МА—ДМФ.

Выводы

1. Изучены относительные активности при сополимеризации акрилонитрила (АН) с малеиновым ангидридом (МА) в гетерофазных условиях (бензол, дихлорэтан, этилацетат) и в гомогенной среде (N,N' -диметилформамид (ДМФ)).

2. Показано что при сополимеризации в гетерофазных условиях в указанных растворителях относительные активности практически не зависят от типа растворителя.

3. Проведение сополимеризации в гомогенной среде (ДМФ) улучшает вхождение МА по сравнению с сополимеризацией в гетерофазных условиях.

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

Поступила в редакцию
13 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Mayo, F. M. Lewis, G. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1529, 1948.
2. S. Iwatsuki, V. Yamashita, Koguo Kagaku Zasshi, 68, 1138, 1965.
3. S. Iwatsuki, V. Yamashita, M. Murgkam, Koguo Kagaku Zasshi, 68, 1967, 1965.
4. S. Iwatsuki, V. Yamashita, Koguo Kagaku Zasshi, 67, 1470, 1964.
5. S. Iwatsuki, V. Yamashita, Koguo Kagaku Zasshi, 69, 145, 1966.
6. L. Andrews, R. M. Keefler, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3776, 1953.
7. W. G. Bard, Trans Faraday Soc., 49, 143, 1953.
8. P. Pfeiffer, T. Bottler, Ber., 51, 1819, 1918.
9. G. Walling, E. R. Briggs, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1774, 1945.
10. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
11. R. Huisgen, H. Bräde, Chemie., 90, 1432, 1957.