

**СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА
И γ -ХЛОРКРОТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

***А. П. Зинина, М. П. Пенькова, Г. А. Габриелян,
З. А. Роговин***

Одним из методов улучшения свойств материалов, полученных из полиакрилонитрила (ПАН), является синтез сополимера акрилонитрила (АН) с эфирами акриловых кислот, содержащих реакционноспособные группы.

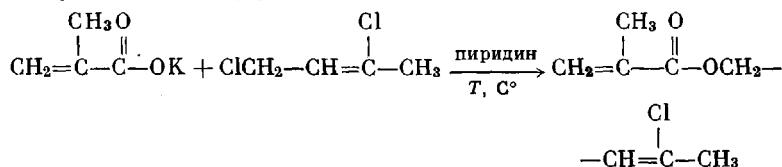
Нами исследована возможность получения сополимера АН с γ -хлоркrottоловым эфиром метакриловой кислоты (ХКЭ).

Известно, что при полимеризации и сополимеризации аллиловых эфиров акриловых кислот образуются нерастворимые продукты [1–3]. Наличие хлора в молекуле ХКЭ несколько снижает активность двойной связи в реакции радикальной сополимеризации, но одновременно появляется возможность получения растворимых продуктов.

Реакционная способность двойной связи в хлоркrottильной группировке достаточно высока, что дает возможность осуществлять дальнейшую модификацию изделий из сополимера АН и ХКЭ (спивка, полимер-аналогичные превращения и т. д.).

Экспериментальная часть

ХКЭ получали по схеме [4]



Чистота продукта, определенная на хроматографе 9YF-18, составляла 99,78%, содержание хлора — 20,35%, n_d^{26} 1,4725, d^{20} 1,09. Синтез сополимера АН с ХКЭ осуществляли методом радикальной сополимеризации в органических растворителях, в присутствии 1% динитрила азоизомасляной кислоты от веса мономеров, при 60° в атмосфере аргона. В качестве растворителя применяли бензол и диметилформамид.

Синтез волокнообразующих сополимеров проводили в колбе со ступенчатой дозировкой ХКЭ при перемешивании в атмосфере аргона.

Сополимеры характеризовали по содержанию азота, хлора и двойных связей. Составы сополимеров, рассчитанные по содержанию азота и хлора, совпадали.

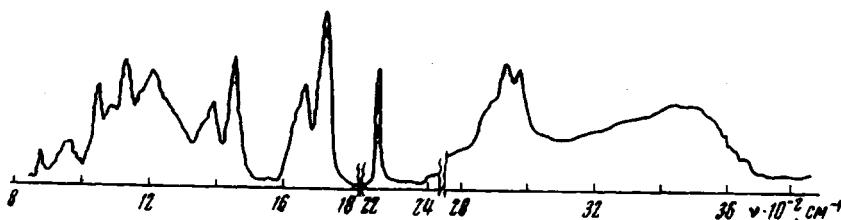


Рис. 1. ИК-спектр поглощения сополимера АН и ХКЭ

Известно, что при радикальной полимеризации аллиловых эфиров ненасыщенных кислот в ряде случаев могут образоваться шестичленные лактонные циклы [5].

Однако, согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 1), в сополимере АН и ХКЭ отсутствуют полосы поглощения 1820–1870 cm^{-1} , характерные для лактонных групп.

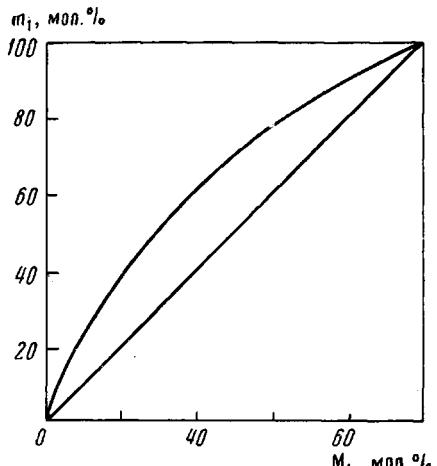


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость среднего содержания звеньев ХКЭ m_1 в сополимере АН и ХКЭ от соотношения мономеров в исходной смеси

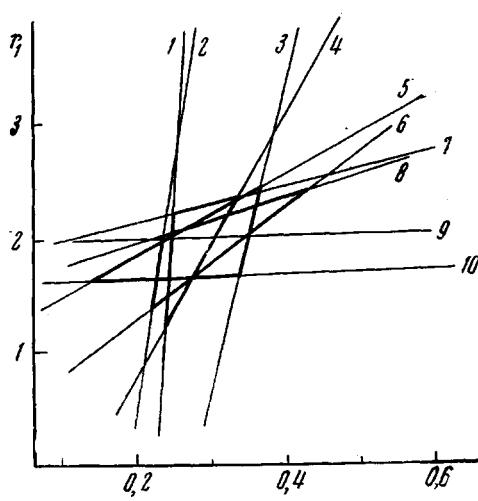
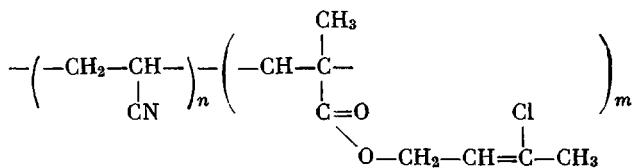


Рис. 3

Рис. 3. Определение относительных активностей АН и ХКЭ по сокращенному уравнению

Наличие полосы поглощения при 1725 cm^{-1} (сложноэфирная группа) и полосы поглощения в области 1680 cm^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям двойной связи [6], указывает на то, что при сополимеризации этих мономеров образуется сополимер следующей структуры:



Наличие двойной связи в сополимере было доказано также химическим методом — бромированием.

На рис. 2 приведена зависимость состава сополимера от соотношения АН и ХКЭ в исходной смеси. Независимо от соотношения мономеров в исходной смеси получают сополимер всегда обогащенный ХКЭ.

На основании полученных данных при сополимеризации АН и ХКЭ в ДМФ до небольших степеней превращения (5–10%) были рассчитаны константы сополимеризации графическим методом (рис. 3) по сокращенному уравнению [7] для АН — $r_1 = 0,25 \pm 0,05$ и ХКЭ — $r_2 = 1,86 \pm 0,15$ и по методу Файнемана — Росса [8] $r_1 = 0,25$ и $r_2 = 1,90$. При проведении сополимеризации в растворе бензола $r_1 = 0,18 \pm 0,05$ и $r_2 = 2,12 \pm 0,15$.

Близкие значения относительных активностей, полученных при сополимеризации АН и ХКЭ в растворителях разной полярности указывают, что полярность растворителя не влияет на значения r_1 и r_2 .

На основании полученных значений констант сополимеризации с использованием полукаличественной схемы Алфрея и Прайса [9] были рассчитаны удельная активность ХКЭ $Q = 0,84$ и фактор полярности $e = 0,3$. При расчете были взяты известные значения для АН $Q = 0,60$ и $e = 1,20$ [10].

Как показали предварительные опыты, введение небольших количеств (4–10 мол. %) ХКЭ в молекулу сополимера является достаточным для осуществления дальнейших превращений. Поэтому дальнейшие исследования

Таблица 1

Изменение состава сополимера в зависимости от степени конверсии мономеров

| Состав исходной смеси АН : ХКЭ, мол. % | Степень конверсии сополимера, % | Продолжительность сополимеризации, часы | Анализ сополимера, % | | Состав сополимера, мол. % | |
|--|---------------------------------|---|----------------------|------|---------------------------|------|
| | | | N | Cl | АН | ХКЭ |
| 98:2 | 6,6 | 1,0 | 19,8 | 4,53 | 91,6 | 8,4 |
| | 15,3 | 2,0 | 20,3 | 4,33 | 92,7 | 7,3 |
| | 30,5 | 3,0 | 21,8 | 3,16 | 94,7 | 5,3 |
| | 59,5 | 4,0 | 23,2 | 2,04 | 96,7 | 3,3 |
| 95:5 | 10,7 | 1,0 | 15,6 | 8,05 | 83,5 | 16,5 |
| | 26,0 | 2,0 | 16,7 | 7,20 | 86,4 | 13,6 |
| | 48,0 | 3,0 | 19,1 | 5,34 | 90,5 | 9,6 |

Таблица 2

Изменение состава сополимера в зависимости от степени конверсии мономеров при дозировке ХКЭ
(Состав исходной смеси АН : ХКЭ = 98 : 2 мол. %)

| Степень конверсии сополимера, % | Продолжительность сополимеризации, часы | Анализ сополимера, % | | Состав сополимера, мол. % | |
|---------------------------------|---|----------------------|------|---------------------------|-----|
| | | N | Cl | АН | ХКЭ |
| 5,76 | 1,0 | 22,0 | 3,00 | 95,0 | 5,0 |
| 12,8 | 2,0 | 22,4 | 2,68 | 95,5 | 4,5 |
| 21,3 | 2,5 | 23,2 | 2,37 | 96,0 | 4,0 |
| 28,4 | 3,0 | 23,2 | 2,37 | 96,0 | 4,0 |
| 38,5 | 3,5 | 23,2 | 2,37 | 96,0 | 4,0 |
| 51,5 | 4,0 | 23,2 | 2,37 | 96,0 | 4,0 |

проводили с использованием исходной смеси мономеров при соотношении АН : ХКЭ = 98 : 2 и 95 : 5 мол. %.

Произведение относительных активностей ($r_1 \cdot r_2 = 0,395 < 1$) указывает на некоторую тенденцию к чередованию, однако вследствие того, что $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$, сополимеры АН и ХКЭ будут иметь нерегулярное строение.

ХКЭ в 4 раза быстрее по сравнению с АН реагирует с радикалом АН и в 2 раза быстрее с полимерным радикалом, содержащим на конце растущей цепи звенья ХКЭ. Поэтому в процессе сополимеризации ХКЭ расходуется быстрее, что видно из данных, приведенных в табл. 1.

На рис. 4 приведены кривые интегрального и дифференциального состава. Чем больше содержание ХКЭ в исходной смеси, тем более неоднородные сополимеры получаются по дифференциальному составу. Для получения сополимера более однородного по составу необходимо поддерживать исходное соотношение мономеров постоянным путем дозирования более реакционноспособного мономера.

Состав сополимера, полученного при дозировке ХКЭ, практически не меняется с изменением степени конверсии мономеров (табл. 2).

Как видно из данных рис. 5, увеличение количества ХКЭ в смеси мономеров приводит к заметному повышению суммарной скорости реакции сополимеризации.

Изменение скорости реакции dQ/dt в зависимости от выхода показывает, что общая скорость реакции сополимеризации возрастает линейно с увеличением количества образующегося сополимера. На основании данных рис. 5 были рассчитаны начальные скорости $v_0 = 4,5$ и $9,5$ вес. %/час и ускорение $a = 0,44$ и $0,38$ час $^{-1}$ для состава АН : ХКЭ = 98 : 2 и 95 : 5 мол. % соответственно.

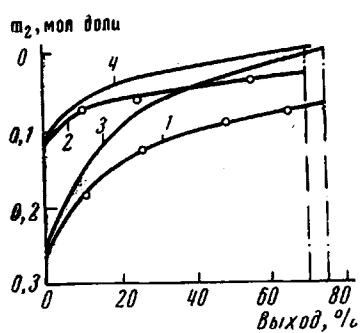


Рис. 4

Рис. 4. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (3, 4) кривые распределения по составу; точки — экспериментальные данные, штрихи — предел сополимеризации

Рис. 5. Влияние продолжительности реакции на степень конверсии (1, 2) и удельную вязкость (3, 4) для состава исходной смеси АН : ХКЭ = 95 : 5 (1, 3) и 98 : 2 (2, 4), мол. %

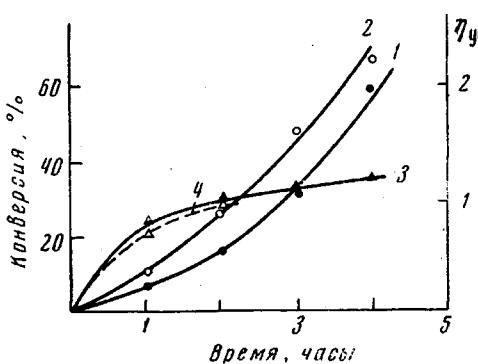


Рис. 5

Данные о влиянии продолжительности реакции на удельную вязкость сополимеров (рис. 5) показывают, что с увеличением продолжительности реакции вязкость несколько увеличивается, однако при проведении реакции свыше 4 час. (выход 60 %) при соотношении АН : ХКЭ = 98 : 2 мол. % образуются нерастворимые сополимеры, очевидно, в результате спивки при взаимодействии боковых хлорпротильных групп.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
3 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Рутовский, А. М. Шур, Высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1947, вып. 6, стр. 1.
2. W. Kawai, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1191, 1966.
3. S. Bywater, P. E. Black, D. M. Wiles, Canad. J. Chem., 44, 695, 1966.
4. Авт. свид. 306139, 1970, Бюлл. изобретений, 1971, № 19.
5. Ф. Ф. Щербина, И. П. Федоров, Укр. химич. ж., 33, 323, 1967.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. А. П. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
8. M. Finegan, S. Poss, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
9. T. Alfrey, C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
10. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 4, 1961.
11. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 601.