

РАДИАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКИСИ ЭТИЛЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин

Известно, что окись этилена (ОЭ) легко полимеризуется по ионному механизму под влиянием различных катализитических систем. Полимеризация ОЭ под действием ионизирующих излучений по данным работы [1] практически не имеет места.

В работе [2] обнаружено образование сополимера ОЭ с акрилонитрилом (АН) под действием γ -лучей при проведении реакции в массе в интервале температур 30—196° (твердое состояние). При этом показано, что относительное количество ОЭ в образующемся полимере увеличивается с понижением температуры полимеризации, а выход полимера уменьшается.

В данной работе исследовали кинетику γ -иницированной сополимеризации ОЭ с АН в растворе. В качестве растворителей использовали вещества электронодонорной природы, благоприятные для осуществления анионной полимеризации: триэтиламин (ТЭА), ДМФА, гексаметапол (ГМП).

Экспериментальная часть

ОЭ выдерживали над молекулярными ситами типа 5 Å при 0° и проводили частичную полимеризацию над КОН. АН сушили гидридом кальция, перегоняли на вакуумной насадочной колонне, выдерживали над прокаленной при 300° в вакууме окисью бария. ТЭА обрабатывали металлическим натрием, перегоняли, выдерживали над молекулярными ситами типа 5 Å при комнатной температуре. ДМФА, ГМП, ДМСО, ацетонитрил, хлористый этил перегоняли, сушили над гидридом кальция и выдерживали аналогично ТЭА над молекулярными ситами. Аммиак обрабатывали амидом натрия. После соответствующей обработки и осушки все реагенты дополнительно переконденсировали в вакууме.

Опыты по полимеризации проводили в ампулах, заполнение которых производили на дозировочной установке в вакууме 10^{-3} — 10^{-4} тор. Мономеры и растворители дозировали по объему переконденсацией из мерников. Облучение γ -лучами проводили на установке Со⁶⁰ при заданной температуре.

Выход определяли по количеству полимера, выделенного из реакционной смеси этиловым спиртом и доведенного до постоянного веса в вакууме. Строение полимеров изучали методом ИК-спектроскопии в таблетках с КВг на приборе UR-10. Характеристическую вязкость сополимеров измеряли в ДМФА при 30°. В других растворителях сополимер не растворяется.

Состав сополимеров рассчитывали из данных анализа на азот по методу Дюма.

Результаты и их обсуждение

Полимеризацию ОЭ под действием γ -лучей исследовали в ТЭА (0—90°), ДМФА (25—78°), ГМП (0°), ДМСО (0°), диафосе* (-78°), аммиаке (-78—196°), ацетонитриле (25—78°) и хлористом этиле (0—78°). Частичную полимеризацию ОЭ наблюдали только в ТЭА (выход 0,5% при дозе 7 Мрад).

При облучении смесей ОЭ и АН различного состава в ДМФА (25°) и ГМП (0°) наблюдается образование гомополимера АН, выход которого уменьшается по мере увеличения мольной доли ОЭ в исходной смеси. Как известно, радиационная полимеризация АН в растворе в области температур 0—25° осуществляется по радикальному механизму [4]. Приведенные выше данные могут служить указанием на то, что ОЭ по

* Диафос-тетраметилдиамид метилфосфоновой кислоты как растворитель для проведения органических анионных реакций был впервые использован в лаборатории А. И. Шатенштейна [3]. Авторы благодарят А. И. Шатенштейна за предоставление препарата.

радикальному механизму под действием ионизирующих излучений не полимеризуется. Реакция совместной полимеризации ОЭ с АН может быть осуществлена только в условиях, обеспечивающих протекание реакции по анионному механизму.

На рис. 1 представлена зависимость состава сополимеров от соотношения мономеров в исходной смеси при сополимеризации ОЭ (M_1) и АН (M_2) под действием γ -лучей в ТЭА при -78° . Видно, что сополимеры обогащены нитрильным компонентом при всех исходных соотношениях мономеров. Используя уравнение из [5], для данных составов найдено: $r_1=0$; $r_2=8,5$.

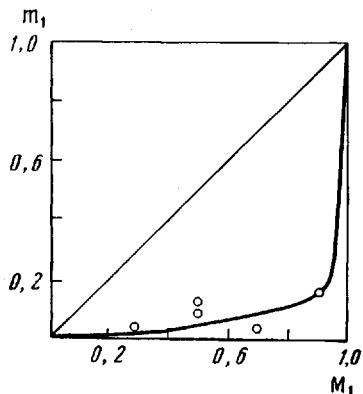


Рис. 1

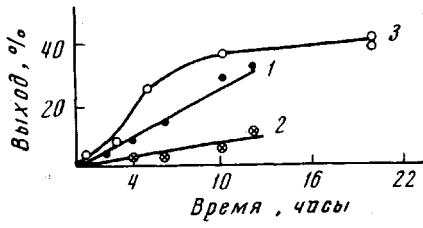


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость состава сополимера от соотношения мономеров в исходной смеси (мол. доли)

Рис. 2. Кинетика сополимеризации ОЭ с АН в ТЭА при -78° (1, 2) и 25° (3) при $[O\bar{E}]=0,5$ (1, 3) и 0,9 мол. долей (2). Мощность дозы 1170 рад/сек; суммарная концентрация мономеров 6,5 моль/л

Кинетические данные (рис. 2) указывают, что сополимеризация ОЭ с АН в ТЭА при -78° , по крайней мере до 30%-ной конверсии мономера, протекает с постоянной скоростью. При проведении реакции при 25° образуется лишь гомополимер АН.

Как видно из рис. 2, при полимеризации эквимольной смеси мономеров при 25° уже на ранней стадии реакции скорость резко уменьшается. Падение скорости обусловлено в этом случае уменьшением концентрации полимеризующегося мономера (АН) в растворе.

Из рис. 3 видно что с увеличением мольной доли ОЭ выход сополимера уменьшается. Одновременно с выходом понижается $[\eta]$ образующегося полимера (рис. 4). Наблюдаемые закономерности обусловлены не только эффектом разбавления системы окисью этилена, но и разной реакционной способностью полимеризующихся мономеров, о чем будет сказано ниже.

В результате сополимеризации образуются коричневые порошкообразные полимеры, ИК-спектры которых содержат полосы поглощения, характерные для обоих компонентов. Полосы поглощения в области 2840, 1430 и 1150–1110 cm^{-1} , отмеченные на рис. 5 стрелками, относятся к поглощению звеньев полимерной цепи, образованных ОЭ.

По мере увеличения относительного количества ОЭ в мономерной смеси интенсивность этих полос возрастает. ИК-спектры полимеров, полученных при сополимеризации ОЭ и АН в ДМФА (25°) и ГМП (0°), полностью соответствуют спектру гомополимера АН.

Как известно, АН в ТЭА при -78° под действием γ -лучей полимеризуется по анионному механизму [6]. Следует предположить, что и реакция сополимеризации ОЭ с АН в этих условиях также осуществляется по анионному механизму.

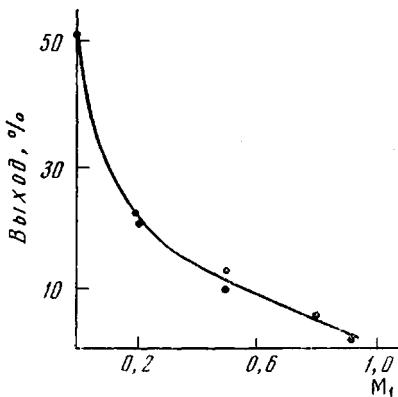


Рис. 3

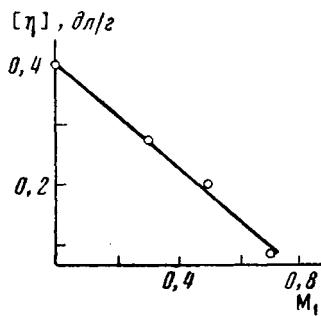


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость выхода сополимера от состава мономерной смеси при сополимеризации ОЭ с АН в ТЭА при -78° . Суммарная концентрация мономеров 6,5 моль/л; время облучения 4 часа; доза 16,8 Мрад

Рис. 4. Зависимость $[\eta]$ образующихся сополимеров от состава исходной смеси при сополимеризации ОЭ с АН в ТЭА при -78°

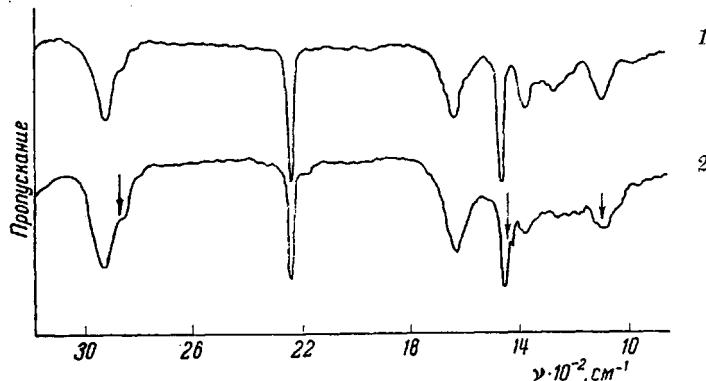


Рис. 5. ИК-спектры ПАН (1) и сополимера ОЭ с АН (2), полученных при полимеризации в ТЭА при -78° . Количество ОЭ в сополимере 18%

ется по анионному механизму. Как и следовало ожидать, в этом случае происходит обогащение сополимеров более активным в анионной полимеризации мономером — АН. При анионной сополимеризации добавление менее активного мономера всегда приводит к понижению скорости и характеристической вязкости образующихся полимеров [6].

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Cordishi, A. Mele, A. Somogyi, Proceeding of Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry, 1967, p. 483.
2. S. Okamura, K. Hayashi, H. Watanabe, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 65, 740, 1962.
3. Ю. И. Раннева, И. С. Темнова, Э. С. Петров, А. И. Шатенштейн, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2129.
4. Л. П. Межирова, З. Смигалевич, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 5, 473, 1963.
5. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
6. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Л. П. Толстоухова. Высокомолек. соед., A9, 870, 1967.