

9. G. Nemethy, H. Sheraga, J. Chem. Phys., 66, 3382, 3401, 1773, 1962; 67, 2888, 1963; D. Poland, H. Sheraga, J. Phys. Chem., 69, 2431, 1965; J. Colloid Sci., 21, 273, 1966; W. Kauzmann, Advances Protein Chem., 14, 1, 1959; G. Nemethy, H. Sheraga, W. Kauzmann, J. Phys. Chem., 72, 1842, 1968; G. Nemethy, Angew. Makromolek. Chem., 79, 260, 1967; G. Nemethy, The Structure of Water and the Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions, Roma, 1970; Г. П. Ямпольская, В. Н. Измайлова, В. А. Пчелин, А. В. Волынская, Высокомолек. соед., 7, 1956, 1965; В. Н. Измайлова, Г. П. Ямпольская, А. В. Волынская, В. А. Пчелин, Докл. АН СССР, 169, 143, 1966; В. А. Пчелин, А. В. Волынская, В. Н. Измайлова, Докл. АН СССР, 186, 139, 1969; А. В. Волынская, В. Н. Измайлова, В. А. Пчелин, Г. П. Ямпольская, Высокомолек. соед., A11, 2509, 1969.
 10. В. А. Пчелин, Докл. АН СССР, 194, 621, 1970; S. R. Erlander, J. Macromolec. Sci., A2, 559, 1968.
 11. C. F. Cornet, Polymer, 6, 373, 1965.
 12. Л. В. Титкова, Диссертация, 1968.
-

УДК 541.64 : 547 (254,6 + 398)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИАТОРОВ

И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский

При изучении сополимеризации акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА) под действием литиевых инициаторов была обнаружена существенная зависимость состава сополимеров от присутствия малых количеств сильных электронодоноров (ЭД) [1, 2] и композиционная неоднородность сополимеров, образующихся в области невысоких конверсий [3, 4]. Представлялось необходимым выяснить, в какой мере эти эффекты распространяются на другие анионные инициаторы и наблюдаются ли при этом аналогичные закономерности. В настоящей работе для этой цели выбраны магнийорганические инициаторы: трибутилдимагнийиодид (БМИ), его комплексы с тетраглином (ТГ), тетраметилэтилендиамином (ТМД) и ДМФ, а также бутилбутоксид магния $MgBu_2 \cdot 2 Mg(OBu)_2$. Как следует из полученных результатов, аналогия между литиевыми и магниевыми системами не является полной, что вынуждает включить в предложенную ранее интерпретацию наблюдаемых эффектов [4] некоторые новые соображения.

Подготовка реагентов и методика проведения полимеризации описаны в работах [5—7], синтез $MgBu_2 \cdot 2Mg(OBu)_2$ — [6]. Фракционирование гомо- и сополимеров производили последовательным экстрагированием этиловым спиртом (фракция I) и ацетоном (фракция II); нерастворимый в ацетоне остаток обозначен как фракция III (подробнее см. [4]). Анализ гомоолигомеров и фракций сополимеров описан [4, 7]. Молекулярную массу олигомеров АН и МА определяли методом криоскопии, ПАН и ПМА рассчитывали по характеристической вязкости [5], которую определяли в ДМФ при 30° для ПАН (и сополимеров АН с МА) и в бензole при 30° для ПМА.

Условия проведения опытов по гомополимеризации АН и МА и основные результаты приведены в табл. 1. Механизм образования низкомолекулярных фракций в случае АН был нами рассмотрен ранее [7]. Упоминание об образовании низкомолекулярных продуктов в случае анионной полимеризации МА без приведения экспериментальных результатов содержится в монографии [8]. Как мы увидим далее, относительное количество олигомерных продуктов, образующихся при сополимеризации АН и МА, сопротивлено (система АН — БМИ) или существенно выше, чем при гомополимеризации этих мономеров.

Таблица 1

Полимеризация АН и МА в толуоле при -75°
(Концентрация мономеров 1,5 моль/л, БМИ 0,01 г-экв/л)

Мономер	Инициатор	Продолжительность опыта	Выход полимера, %	Фракция					
				I		II		III	
				вес. %	мол. масса	вес. %	мол. масса	вес. %	мол. масса
АН	БМИ	1 мин.	10	13	160	10	5000	77,0	53000
	БМИ : ТМД	1 мин.	75	2	180—200	1,6	5000	96,4	90000
МА	ТМД : Mg = 4	19 час.	25	3	170—270	97	480000	0	—

Результаты по сополимеризации АН с МА приведены в табл. 2 *. Обращает на себя внимание различие между составом нефракционированных сополимеров, образующихся под действием БМИ и бутиллития (БЛ). Только во втором случае сополимеры, полученные в аналогичных условиях, значительно обогащены АН [4]. Существенно повышенная избирательность магнийорганических инициаторов по отношению к АН наблюдается лишь при использовании систем БМИ — ЭД. Этот эффект также противоположен действию ЭД на сополимеризацию в системе АН — МА — БЛ; причины такого различия пока не поддаются строгой интерпретации.

Большинству из изученных систем на основе магнийорганических инициаторов, как и процессам с участием литийорганических инициаторов, свойственно образование композиционно неоднородных сополимеров АН — МА.

Сопоставление данных, относящихся к опытам, проведенным в разных условиях, позволяет сделать следующие частные заключения. Повышение конверсии лишь в малой степени затрагивает фракционный состав сополимеров (табл. 2, опыты 1, 2, 5—8); несколько большее влияние оказывает присутствие катализитических количеств ЭД, понижающее содержание МА в сополимерах (табл. 2, опыты 3—6); то же явление наблюдается при переходе от БМИ к алкилалкоксидному инициатору (табл. 2, опыты 7 и 8). Существенно отражается на композиционном составе сополимеров фазовое состояние системы. В гомогенных условиях, а именно, при полимеризации в среде ДМФ и в системах толуол — ДМФ композиционная неоднородность практически исчезает (табл. 2, опыты 10—12). Этот эффект трудно приписать лишь большому избытку ЭД, так как при соотношении ЭД : Mg = 60 различие в составе фракций почти полностью устраняется только в случае ДМФ (гомогенность реакционной смеси при сополимеризации в этих условиях не нарушается), но не в случае ТМД (табл. 2, опыты 9 и 10). В равной мере пока отсутствуют достаточные основания для того, чтобы объяснять особенности процессов, протекающих в толуоле, одной лишь гетерогенностью системы. При таком допущении возможность устранения композиционной неоднородности должна была бы ожидаться и при увеличении гетерогенности системы, в частности при переходе от толуола к гептану, в котором (в отличие от толуола) фракция I нерастворима. Мы видим, однако, что различие между соответствующими данными невелико (табл. 2, опыты 1 и 13).

* Протекающие в изученных системах реакции ограничения роста цепей (образование звеньев с карбонильной группой) [7, 8] не вносят большой погрешности в определение состава сополимера по содержанию метоксигрупп. Приводим типичные результаты полного анализа фракций одного из сополимеров (табл. 2, опыт 7): звеньев с функциональными группами (%): CN 12,0, 15,9, 73,0; COOCH₃ 72,5, 78,6, 21,5 и CO 13,3, 6,3, 4,9 — для I, II и III фракций соответственно.

Таблица 2

Сополимеризация в системе АН — МА — магнийорганическое соединение при -75°
(Концентрация каждого из мономеров 0,5 моль/л, возбудителя 0,01 г-экв/л)

Опыт, №	Инициатор	$\frac{\text{ЭД}}{\text{Mg}}$	Растворитель	Продолжительность опыта, часа	Конверсия, %	$[\eta] \cdot 10^4$, dl/g	МА, мол.	Фракции								
								I*			II			III		
								вес. %	МА, мол. %	вес. %	МА, мол. %	$[\eta] \cdot 10^4$, dl/g	вес. %	МА, мол. %	$[\eta] \cdot 10^4$, dl/g	
1	$\text{Bu}_3\text{Mg}_2\text{I}$	—	Толуол	0,5	8	0,42	52	9	64	37	63	0,30	52	27	0,56	
2	»	—	»	18	40	0,68	55	8	59	40	75	0,58	52	28	0,78	
3	$\text{Bu}_3\text{Mg}_2\text{I} \cdot \text{TMД}$	4	»	0,5	6	0,25	38	11	50	44	53	0,28	43	13	0,18	
4	»	4	»	18	16	0,64	31	7	53	34	62	0,67	59	15	0,62	
5	$\text{Bu}_3\text{Mg}_2\text{I} \cdot \text{ТГ}$	1	»	0,5	11	0,57	38	6	53	40	50	0,37	57	23	0,59	
6	»	1	»	18	37	0,65	34	8	53	35	53	0,45	57	20	0,65	
7	$\text{MgBu}_2 \cdot 2\text{Mg(OBu)}_2$	—	»	0,5	7	0,44	43	11	62	52	70	0,23	38	15	0,50	
8	»	—	»	19	11	0,60	36	11	55	55	74	0,40	34	13	0,71	
9	$\text{Bu}_3\text{Mg}_2\text{I} \cdot \text{TMД}$	60	Толуол — ТМД (9:1)	18	6	0,30	36	12	40	50	53	0,31	38	15	0,32	
10	$\text{Bu}_3\text{Mg}_2\text{I} \cdot \text{ДМФ}$	60	Толуол — ДМФ (9:1)	0,5	20	0,60	8	2	4	9	10	0,10	89	8	0,61	
11**	»	>200	Толуол — ДМФ (2:1)	0,5	21	0,50	12	0	0	8	16	0,10	92	12	0,65	
12**	»	>600	ДМФ	0,5	27	0,67	16	0	0	19	20	0,10	81	17	0,67	
13	$\text{Bu}_3\text{Mg}_2\text{I}$	—	Гептан	0,5	12	0,50	34	8	48	42	43	0,32	50	19	0,56	

* $[\eta]$ фракции I меньше 0,1. ** Опыты проведены при -60° .

Таким образом, усредняющее действие ДМФ на состав сополимеров приводит к альтернативному объяснению рассматриваемых эффектов. Композиционная неоднородность сополимеров может быть приписана как существованию активных центров различной природы, так и параллельным реакциям роста на одних и тех же центрах, но находящихся в разном фазовом состоянии. Еще одно обстоятельство, которое необходимо принимать во внимание, состоит в следующем. Взаимные переходы одного типа активных центров в другой, затрудненные в гетерогенных условиях, в принципе могут облегчаться в гомогенных системах. Не исключено, что именно этим обусловлено различие в действии одинаковых количеств ЭД сравнимой основности (ДМФ и ТМД) на композиционный состав сополимеров (табл. 2, опыты 9 и 10).

Характер действия ЭД можно объяснить фактами, установленными нами при изучении гомополимеризации тех же мономеров под влиянием системы БМИ — ЭД. Как было показано [5], ТГ и ТМД ускоряют полимеризацию в случае АН и замедляют в случае МА, в этой же работе рассмотрены возможные причины такого явления. Если обозначить константы сополимеризации в отсутствие ЭД через r_1 , r_2 и в их присутствии через r'_1 , r'_2 , то, принимая АН за M_1 , обнаруженный эффект можно выразить в виде условий $k_{11} < k_{11}'$ и $k_{22} > k_{22}'$. По-видимому, для сополимеризации рассматриваемых мономеров под действием тех же инициирующих систем правомерно принять условия $k_{12} > k_{12}'$ и $k_{21} < k_{21}'$. При справедливости этого заключения мы приходим к неравенствам $r_1 < r'_1$ и $r_2 > r'_2$, согласующимся с обнаруженными нами эффектами.

Результат, аналогичный действию ЭД, наблюдается при переходе от БМИ к бутилбутоксидному инициатору — ускорение процесса для АН [6] и замедление (почти в 2 раза) для МА. Поэтому предложенная выше интерпретация применима и для объяснения различий в составе соответствующих сополимеров.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Ерусалимский, В. Н. Красулина, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., **B12**, 327, 1970.
2. Б. Л. Ерусалимский, В. Н. Красулина, И. Л. Артамонова, Тезисы докладов V Международного конгресса по металлоорганической химии, Москва, 1971, стр. 145.
3. И. Л. Артамонова, Б. Л. Ерусалимский, Тезисы докладов XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 40.
4. И. Л. Артамонова, С. И. Кленин, А. В. Троицкая, Б. Л. Ерусалимский, Makromolek. Chem., 175, 2329, 1974.
5. И. Г. Красносельская, В. М. Денисов, Б. Л. Ерусалимский, А. И. Колыцов, Высокомолек. соед., **A17**, 1098, 1975.
6. И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский, Г. Н. Новинская, Высокомолек. соед., **A16**, 1730, 1974.
7. И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., **A12**, 2233, 1970.
8. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970.