

1977

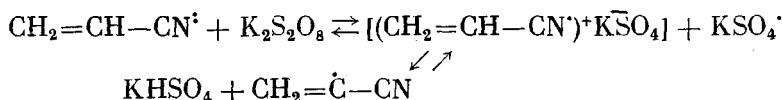
УДК 541.64:547.39

# СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С РЯДОМ МОНОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ АЗОТСОДЕРЖАЩИЙ МОНОМЕР — ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ

*С. Н. Трубицына, И. Исмаилов, М. А. Аскаров*

Исследована низкотемпературная эмульсионная сополимеризация акрилонитрила с мономерами донорной и акцепторной природы, активируемая радикалами, продуцируемыми распадом донорно-акцепторного комплекса N-мономер – перекись. Установлена возможность прогнозирования состава сополимера подбором исходной композиции сомономеров.

В работе [1] была показана способность акрилонитрила (АН) к гомополимеризации в полярных средах (вода, ДМФ, ДМСО, диоксан) при низких температурах ( $5-25^\circ$ ) за счет предполагаемого донорно-акцепторного взаимодействия между электронодонорной группой ( $=\text{N}^+$ ) мономера и низкомолекулярным акцептором персульфатом калия. С учетом условий реакции (отсутствие термического распада перекиси и гомополимеризации АН без добавок персульфата калия) образование активирующих радикалов представлялось по аналогии с данными [2] в виде схемы



Инициирующим радикалом может быть как  $\text{KSO}_4^\cdot$ , так и нитрильный комплексообразование АН и  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , способствующее уменьшению электронной плотности на двойной связи АН, позволит молекуле азотсодержащего мономера (N-мономера) реагировать как с  $\text{KSO}_4^\cdot$ , так и со «своим» радикалом.

Настоящая работа предпринята с целью установления возможности сополимеризации АН с рядом мономеров при использовании инициирующих центров, получаемых при распаде комплекса АН — персульфат калия. В качестве сомономеров к АН были выбраны следующие непредельные соединения: стирол (Ст), метилметакрилат (ММА), изопрен (Из), N-винил-пирролидон (ВП), акриламид (АА), 2-метил-5-винилпиридин (МВП), малеиновый ангидрид (МА), винилацетат (ВА), акриловая кислота (АК).

Сополимеризацию очищенных от примесей известными способами исходных компонентов проводили в вакууме, в ампулах, применяя гравиметрический метод исследования кинетики полимеризации. Условия реакции: 20°, водная среда, катионактивный эмульгатор цетилсиридинийхлорид, инициатор  $K_2S_2O_8$ , соотношение органической и водной фаз 1 : 2. Для отделения сополимеров от гомополимеров использовали различную растворимость сополимеров и гомополимеров в разных растворителях. Составы сополимеров определяли по результатам элементного анализа и ИК-спектроскопии, используя отношение оптических плотностей характеристических полос  $D_{2260}/D_{1660}$  (пара сомономеров АН – АА);  $D_{2260}/D_{1700}$  (АН – ВП);  $D_{2260}/D_{1050}$  (АН – МВП); исследования проводили на спектрофотометре UR-20, образцы сополимеров готовили в виде таблеток на КBr (при соотношении полимер : КBr = 1 : 75).

Таблица 1

**Совместная полимеризация АН с винильными мономерами в водной эмульсии цетилпиридинийхлорида (2%),  $[K_2S_2O_8]=0,075 \text{ моль/л}$ ,  $20^\circ$ , pH 7**

Состав исходной смеси, мол. доли		Состав сополимера, мол. доли		$[\eta], \frac{\text{дл}}{\text{л}^2}, 25^\circ$ (ДМФ)	Время сополимеризации, часы	Конверсия, %
$M_1^0$	$M_2^0$	$M_1$	$M_2$			
<b>АН</b>	<b>ВП</b>					
0,95	0,05	0,53	0,47	1,61	3,5	18,0
0,60	0,40	0,52	0,48	1,60	3,5	16,9
0,50	0,50	0,48	0,52	1,60	3,5	17,6
0,17	0,83	0,49	0,51	1,52	3,5	17,0
<b>АН</b>	<b>АА</b>					
0,9	0,10	0,53	0,47	2,0	3,5	13,2
0,52	0,48	0,52	0,48	1,9	3,5	14,0
<b>АН</b>	<b>МВП</b>					
0,93	0,07	0,54	0,46	1,18	2,5	22,0
0,60	0,40	0,52	0,48	1,14	2,5	20,0
<b>АН</b>	<b>МА</b>					
0,82	0,18	0,86	0,14	3,0	0,5	5,0
		0,86	0,14	3,82	2,5	43,8
0,68	0,32	0,70	0,30	2,57	2,5	5,4
<b>АН</b>	<b>ВА</b>					
0,93	0,07	0,90	0,10	6,3	2,5	74,0
0,63	0,37	0,60	0,40	2,75	2,5	8,0
<b>АН</b>	<b>АК</b>					
		0,92	0,08	3,0	0,5	7,5
0,91	0,09	0,92	0,08	3,65	2,5	49,0
0,56	0,44	0,60	0,40	2,86	2,5	14,1

Перед обсуждением результатов сополимеризации, представленных в табл. 1, следует отметить, что в условиях исследуемой реакции не удалось получить гомополимеры Ст, ММА, Из, МА, ВА и АК. Азотсодержащие мономеры ВП, АА, МВП полимеризуются с достаточной скоростью с образованием полимеров высокой молекулярной массы (рис. 1). Как и в случае АН, процесс полимеризации ВП, АА и МВП, видимо, активируется радикалами, образующимися при распаде комплекса N-мономер — перекись. Косвенным доказательством существования последнего может быть появление желтой окраски при соединении азотсодержащего мономера и  $K_2S_2O_8$  в присутствии добавок цетилпиридинийхлорида, а также завышенное значение порядка реакции по мономеру (1,5) в отличие от теоретического наиболее обычного для радикальных процессов, равного 1.

При непосредственном исследовании донорно-акцепторного взаимодействия АН —  $K_2S_2O_8$  (взяты в соотношении 100 : 1 соответственно) в ДМФ методом УФ-спектроскопии в диапазоне длин волн 260—500  $\text{нм}$  была обнаружена новая малоинтенсивная широкая полоса (с  $\lambda=350 \text{ нм}$ ), сдвинутая в длинноволновую область по сравнению с полосами поглощения исходных компонентов (для АН  $\lambda=290 \text{ нм}$ ; для  $K_2S_2O_8=270 \text{ нм}$ ). Оптическая плотность полосы с  $\lambda=350 \text{ нм}$ , характеризующая концентрацию комплекса в системе, медленно увеличивается во времени, достигая максимума за 5 час.; для смеси АН —  $K_2S_2O_8$  в ДМФ в присутствии добавок цетилпиридинийхлорида (в количестве 0,06 моль/л к растворителю) максимум полосы с  $\lambda=350 \text{ нм}$  устанавливается сразу после слияния реагирующих компонентов (рис. 2). Ранее отмечалось [1], что активирующее действие комплекса АН —  $K_2S_2O_8$  проявляется после значительного периода индукции, величина которого увеличивается с повышением диэлектрической проницаемости среды (для ДМФ период индукции равнялся 5 час.) и практически полностью устраняется при введении в систему акцепторного соединения — четвертичной аммонийной соли. Сопоставление результатов полимеризации и спектроскопических данных позволяет полагать, что цетилпиридинийхлорид способствует повышению сродства перекиси к элект-

рону и приводит к росту прочности связи АН —  $K_2S_2O_8$  или степени переноса заряда. Интенсивность полосы с  $\lambda=350$  нм (система  $K_2S_2O_8$  — АН — цетилпиридинийхлорид) уменьшается во времени (рис. 2), что следует отнести к распаду активирующего комплекса и появлению в системе инициирующих центров.

Как видно из табл. 1, при сополимеризации АН с ВП, АА, МВП образуются сополимеры, состав которых, независимо от мольных отношений сомономеров, близок к эквимольному, что характерно для чередующихся сополимеров. При этом как скорость процесса, так и ММ сополимеров не зависят от состава исходной мономерной смеси. Аналогичные результаты были получены при сополимеризации другой пары «активных» донорных мономеров АА — МВП. Скорость реакции в этом случае очень велика, за

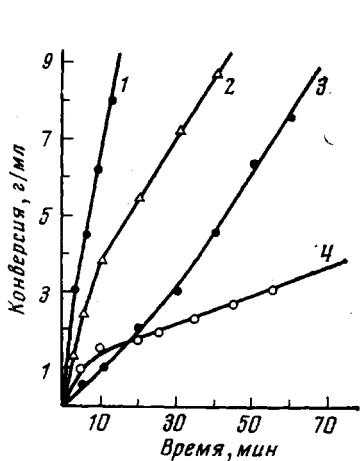


Рис. 1

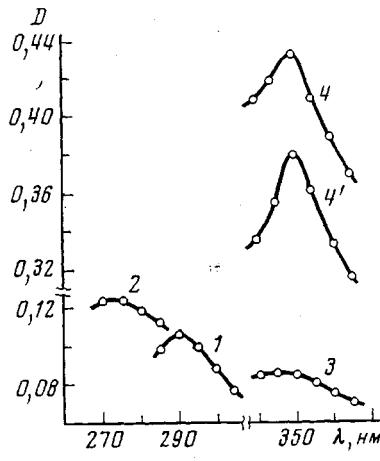


Рис. 2

Рис. 1. Эмульсионная полимеризация N-винильных мономеров в присутствии цетилпиридинийхлорида (2%) и  $K_2S_2O_8$  (0,075 моль/л), pH 7, 20°, [мономер] = 4,6 моль/л; мономеры: 1 — АА, 2 — ВП, 3 — АН, 4 — МВП

Рис. 2. Электронные спектры поглощения системы АН —  $K_2S_2O_8$  в ДМФ.  $[K_2S_2O_8]=0,075$  моль/л,  $[АН]=7,5$  моль/л, цетилпиридинийхлорида 0,06 моль/л:

1 — АН; 2 —  $K_2S_2O_8$ ; 3 — (АН —  $K_2S_2O_8$ ) — сразу после слияния; 4, 4' — (АН —  $K_2S_2O_8$  — цетилпиридинийхлорид): 4 — сразу после слияния; 4' — через 1 час

2,5 часа выход сополимера составил 90%. Однаковые константы скорости сополимеризации в различных мольных отношениях мономеров, способных к эффективному комплексообразованию с ПК, могут быть свидетельством того, что концентрация действующих активных центров реакции в рассматриваемых случаях одинакова.

Сополимеризация АН с мономерами акцепторной природы (МА, АК, ВА) в исследованном интервале концентраций сомономеров приводит к образованию сополимеров, состав которых равен составу исходной смеси (табл. 1) и не зависит от глубины превращения. К таким же результатам приводит сополимеризация МВП и МА: при соотношении мономеров 0,9 : 0,1 (мол. долей) конверсия за 2,5 часа составляет 50%. Учитывая возможное комплексообразование сомономеров донорной и акцепторной природы, мы попытались определить его роль в исследуемом процессе. Для этого была проведена сополимеризация АН — МА, АН — АК при 20° в водных растворах цетилпиридинийхлорида без добавок  $K_2S_2O_8$ : за 2,5 часа не произошло образования сополимеров и гомополимеров. Следовательно, предполагаемое комплексообразование мономеров в данном случае не играет заметной роли в процессе инициирования, что может способствовать

снижению эффективной концентрации «активного» мономера и общей скорости процесса.

Скорость реакции для пар сомономеров «активный» донор — акцептор определяется концентрацией «активного» мономера; процесс практически полностью останавливается при содержании АН в исходной смеси менее 0,5 мол. долей. Интересно отметить, что если с глубиной превращения составы этих сополимеров не меняются, то ММ повышается (табл. 1). Эти данные свидетельствуют о существенной роли в процессе инициирования нитрильных (мономерных) радикалов (схема): при активации реакции радикалами с ненасыщенными связями очевидно расположение их на конце цепи и присоединение к ним по ходу полимеризации макрорадикалов, в результате чего вязкость сополимера будет расти.

Таблица 2  
Относительная реакционная способность \* мономеров при сополимеризации

Мономеры		$r_1$	$r_2$	Мономеры		$r_1$	$r_2$
$M_1$	$M_2$			$M_1$	$M_2$		
АН	Ст	0,02	0,3	АН	Бутилакрилат	1,2	0,89
»	ММА	0,15	1,2	МВП	Из	0,8	1,3
»	Из	0,03	0,45	»	ММА	0,61	0,46
»	Метилакрилат	0,7	1,2				

\* Значения реакционной способности сомономеров  $r_1$  и  $r_2$  заимствованы из литературных данных [4] и характерны для окислительно-восстановительного инициирования эмульсионных систем при 20—40°.

Для сополимеризации АН с ММА, Ст, Из характерен значительный период индукции (до нескольких часов), величина которого растет с увеличением в системе концентрации «неактивных» донорных добавок. Далее реакция идет с очень малой скоростью, и за большое время удается получить лишь следы сополимеров, обогащенных звенями Ст, ММА, Из. Так, за 5 час. (без учета индукционного периода) для пары сомономеров АН—Из, взятых в соотношении 0,9 : 0,1, конверсия составляет 3—4%.

Однако не все «неактивные» мономеры донорного типа являются ингибиторами процесса. Например, АН сополимеризуется с большой скоростью с акрилатами (метилакрилат, бутилакрилат): при их отношении 0,9 : 0,1 выход сополимера, близкого по составу исходной смеси, составляет ~90% за 1,5 часа. Для пары сомономеров МВП — Из (0,9 : 0,1) — 65% за 2,5 часа, состав сополимера соответствует составу мономерной смеси. Во всех случаях скорость процесса определяется содержанием «активного» мономера, ответственного за концентрацию инициирующих центров.

Для объяснения результатов сополимеризации N-мономеров с «неактивными» соединениями донорного типа следует привлечь значения  $r_1$  и  $r_2$ , приведенные в табл. 2. Сопоставление данных табл. 1 и 2 приводит к выводу, что введение в систему более сильных, чем N-мономер, соединений донорной природы, неспособных к гомополимеризации в условиях опыта, значительно ослабляет каталитический эффект (вплоть до полного ингибирования полимеризации). Это происходит, по всей вероятности, из-за блокирования «активных» центров и преимущественного неэффективного комплексообразования перекиси с «неактивным» донорным мономером. Последнее подтверждается результатами исследования изменения содержания  $K_2S_2O_8$  в системе, состоящей из ММА, водного раствора цетил-пиридинийхlorida и  $K_2S_2O_8$ . Образование полимера ММА при 20° в такой композиции не происходит, однако через 1 час количество перекиси в исследуемой смеси снижается до 70% (установлено методом иодометрического титрования). Поскольку для известного «непродуктивного» комп-

лексообразования между  $K_2S_2O_8$  и цетилпиридинийхлоридом характерен расход за 1 час всего 3%  $K_2S_2O_8$ , резкое уменьшение содержания перекиси в системе следует отнести за счет ее неэффективного комплексообразования с MMA, которое, по-видимому, энергетически выгоднее, чем образование комплексов АН –  $K_2S_2O_8$ .  $K_2S_2O_8$  предпочтительнее комплексует с N-мономером, когда последний отличается более высокой реакционной способностью по сравнению с «неактивным» мономером.

Таким образом, специфика активации реакции радикалами (преимущественно мономерными), образующимися при распаде комплекса N-мономер – перекись, обусловливает особенности сополимеризационных процессов: сополимеризация двух «активных» донорных мономеров приводит к образованию чередующихся, а N-мономер – акцептор – статистических сополимеров. При сополимеризации N-мономера с «неактивным» донорным следует учитывать их реакционную способность, и для обеспечения высокой скорости процесса необходимо подбирать такие пары сомономеров, в которых азотсодержащее соединение отличалось бы более высокой активностью.

Ташкентский политехнический институт  
им. Абу Райхана Беруни

Поступила в редакцию  
25 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Трубицына, И. Исмаилов, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., *B18*, 153, 1976.
  2. К. А. Русакова, М. Ф. Маргаритова, Высокомолек. соед., *B9*, 515, 1967.
  3. С. Е. Morris, A. G. Part, Makromolek. Chem., *165*, 193, 1973.
  4. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
-