

**СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА С БУТИЛАКРИЛАТОМ,
ИНИЦИИРОВАННЫХ АЛКОКСИДАМИ ЛИТИЯ
И АЛКОКОСАЛЮМИНАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*Новоселова А. В., Артамонова И. Л., Турова Н. Я.,
Карповская М. И., Виноградова С. И., Ерусалимский В. Л.*

В патентной литературе [1, 2] зафиксирована возможность непосредственного получения прядильных растворов гомо- и сополимеров акрилонитрила (АН) в ДМФ при использовании анионных инициаторов аллоксидного типа, а именно соединений LiOR' и $\text{MAIX}(\text{OR}'')_3$, где $\text{X}=\text{H}$ или OR и M — щелочной металлы. Цитированные источники не содержат, однако, информации, которая позволила бы сопоставить каталитическую активность этих инициаторов. Подобная оценка представляет интерес в связи с дальнейшим развитием исследований в данной области, результаты которых частично отражены в работах [3, 4]. Как показано в последней из них, аллоксиды лития могут быть использованы в широком температурном интервале ($-50 - +20^\circ$) для получения сополимеров АН с акрилатами с вполне удовлетворительными показателями по составу и характеристической вязкости, что может составить основу для практического использования соответствующих процессов; источник [1] конкретных сведений такого рода не содержит.

В настоящем сообщении приведены результаты, полученные при сополимеризации АН с бутилакрилатом (БА) под действием инициаторов, относящихся к обоим указанным выше типам. Некоторое внимание уделено и гомополимеризации тех же мономеров.

Очистка реагентов, синтез аллоксидов лития и условия проведения полимеризации описаны в [3, 5]. Алкохосалюминаты и алкохосалюмагидриды щелочных металлов получали путем взаимодействия MAI_4 с соответствующими спиртами [6, 7]. Другим возможным методом синтеза соединений $\text{MAI}(\text{OR})_4$ является реакция комплексообразования двух алкоголятов в среде спирта или ТГФ [8, 9]. Следы спирта удаляли вакуумированием в течение нескольких часов при $60-90^\circ$. Все инициаторы использовали в виде растворов в ДМФ.

Состав сополимеров устанавливали по содержанию бутоксигрупп. Характеристическую вязкость полимеров и сополимеров АН определяли в ДМФ при 25° , полимеров БА — в метилэтилкетоне при 25° . Молекулярные массы полимеров АН и БА рассчитывали из вискозиметрических данных, приведенных в работах [10] и [11] соответственно.

Общая характеристика процессов гомо- и сополимеризации АН с БА под действием различных аллоксидов лития была дана ранее [3, 5]. Здесь мы приводим результаты, относящиеся к инициаторам этого типа, которые не вошли в указанные публикации.

Прежде всего сопоставим поведение рассматриваемых групп инициаторов в процессах гомополимеризации. Полимеризация АН под влиянием аллоксидов лития протекает в среде ДМФ при начальной температуре от -70 до $+40^\circ$ и при концентрации инициаторов порядка $10^{-4}-10^{-2}$ моль/л в течение нескольких секунд. Для низкотемпературной области характерны полная конверсия и регулируемые отношением мономер: инициатор величины молекулярных масс (ММ) полимеров. Чрезвычайно высокая скорость процесса практически исключает возможность его проведения в изотермических условиях *. Особенное значение это обстоятельство при-

* Условия, близкие к изотермическим, достигаются при концентрациях инициатора и мономера, не превышающих 0,0002 и 0,3 моль/л соответственно.

Таблица 1

Гомополимеризация АН и БА в ДМФ под действием аллоксидных инициаторов
(Концентрация инициаторов 0,01 моль/л; R — трет.бутил)

Мономер		Инициатор	T, °C	Продолжительность опыта, мин.	Выход полимера, %	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$
наименование	концентрация, моль/л					
АН	1,0	LiOR	-60	Несколько сек.	100	210
		LiAlH(OR) ₃	20		50	70
		NaAl(OR) ₄	25	120	100	60
		NaAl(OEt) ₄	25	120	100	50
		KAl(OR) ₄	20	90	100	40
		CsAl(OR) ₄	25	120	100	150
		CsAl(OR) ₄	25	45	100	110
БА	0,5	LiOR	-50	30	95	50
		NaAl(OEt) ₄	20	360	45	20

Таблица 2

Сополимеризация в системе АН—БА—ДМФ под действием аллоксидных инициаторов
(R — трет.бутил)

Инициатор		Концентрация мономеров, моль/л		T, °C	Продолжительность опыта	Выход сополимера, %	[n], дж/г	Содержание БА в сополимере, мол. %
формула	концентрация, моль/л	АН	БА					
LiOR	0,01	2,7	0,3	-20	5 мин.	70	2,5	3
				10	»	57	1,6	2
				20	»	52	1,0	2
LiOC(Bu)Ph ₂	0,01	2,7	0,3	-50	5 мин.	80	1,3	4
				-20	»	70	0,8	3
				10	»	60	0,5	2
NaAl(OEt) ₄	0,01	2,7	0,3	-20	2 часа	Следы	—	—
				20	7 »	72	0,5	3
				0	17 »	86	0,3	5
				10	9 »	76	0,3	5
				20	2 »	88	0,5	3
NaAl(OR) ₄	0,01	3,0	1,0	20	4 »	61	0,2	7
				25	2 часа	52	0,5	4
				25	»	33	0,6	6
KAl(OR) ₄	0,10	1,0	0,5	25	»	44	0,3	3
CsAl(OR) ₄	0,10	1,0	0,5	25	»			

обретает при начальной температуре опыта, превышающей 0°: значительный экзотермический эффект способствует протеканию реакций обрыва, что проявляется в образовании полимеров с невысокой ММ и в неполной конверсии мономера. Еще одной возможной причиной понижения ММ при повышении температуры может быть возрастание эффективности инициирования.

Процессы, инициированные соединениями $MAl(OR)_4$, отличаются существенно меньшей эффективностью, однако при гомополимеризации АН эти соединения имеют перед аллоксидами лития то важное в практическом отношении преимущество, что могут быть использованы при повышенной температуре. При полимеризации БА это преимущество утрачивается (табл. 1).

Переходя к процессам сополимеризации, подчеркнем, что все примеры, фигурирующие в патенте [2], относятся только к инициатору $NaAl(iso-C_3H_7O)Et_2$, причем данных о сополимеризации АН с БА этот патент не содержит. Сведения о составе полученных сополимеров в нем

также отсутствуют; авторы ограничиваются приведением состава исходных реакционных смесей.

Мы сопоставили действие аллоксидов лития с несколькими аллоксоалюминатами. Выбор исходного отношения АН : БА определило то обстоятельство, что с практической точки зрения интерес представляют сополимеры АН, включающие небольшую долю сомономера (2—5%). Полученные результаты приведены в табл. 2.

Как мы видим, сравнительно небольшая доля сомономера (большинство опытов было проведено при отношении АН : БА = 9 : 1) заметно снижает скорость полимеризации, предел достижимой конверсии и характеристическую вязкость конечных продуктов по сравнению с гомополимеризацией АН. Такой суммарный результат особенно типичен для процессов, проведенных при повышенной температуре. Подавление побочных реакций путем понижения температуры полимеризации приводит к положительному эффекту только при использовании аллоксидов лития. В случае соединений $MAl(OR)_4$ возможность проведения сополимеризации в данной системе при температуре ниже 0° практически исключена.

Таким образом, отмеченное выше преимущество аллоксоалюминатов щелочных металлов перед аллоксидами лития распространяется только на процесс гомополимеризации АН. Для синтеза сополимеров АН с удовлетворительными молекулярно-массовыми характеристиками при сохранении высокой скорости процесса более перспективны инициаторы $LiOR$.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, Авт. свид. 274356; Бюлл. изобретений 1970, № 21; пат. Франции 1572394, пат. Англии 1211423, пат. США 3609129, Японск. пат. 648457.
2. R. Chiang, пат. США 3448092, 1969.
3. Б. Л. Ерусалимский, А. В. Новоселова, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 293, 1975.
4. I. L. Artamonova, A. V. Novoselova, S. J. Vinogradova, B. L. Erussalimsky, H.-J. Adler, W. Berger, Faserforsch. und Textiltechn., 28, 511, 1977.
5. А. В. Новоселова, С. М. Вольф-Магдебургская, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., А14, 2621, 1972.
6. Н. Я. Турова, М. И. Карповская, А. В. Новоселова, Г. А. Киракосян, В. П. Тарасов, Н. И. Козлова, Коорд. химия, 3, 1300, 1977.
7. М. И. Карповская, Н. Я. Турова, Г. А. Киракосян, Коорд. химия, 4, 907, 1978.
8. М. И. Карповская, Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, Ж. неорган. химии, 23, 1392, 1978.
9. М. И. Карповская, Кандидатская диссертация, МГУ, 1978.
10. R. L. Cleland, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
11. Л. Н. Андреева, А. А. Горбунова, С. А. Диденко, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., Б15, 209, 1973.

УДК 541.64:546.214

О РОЛИ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЗОНА С ТВЕРДЫМИ ПОЛИСТИРОЛОМ И ПОЛИВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНОМ

Гапонова И. С., Гольдберг В. М., Заиков Г. Е.,
Кефели А. А., Парицкий Г. Б., Разумовский С. Д.,
Топтыгин Д. Я.

Озон легко вступает во взаимодействие с насыщенными углеводородами и твердыми карбоцепными полимерами [1]. При озонировании кумола, ПС, ПЭ и др. методом ЭПР зарегистрировано образование перекисных радикалов [2, 3]. В нашей предыдущей работе [4] была изучена