

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
N,N-ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА
С АКРИЛОНИТРИЛОМ**

**Садыков Ш. Г., Мухитдинова Н. А., Назаров А.,
Аскаров М. А.**

Несмотря на то, что аминоалкиловые эфиры метакриловой кислоты известны сравнительно давно, лишь в последние годы показана их способность к реакциям полимеризации и сополимеризации [1, 2].

В настоящей работе приведены некоторые данные по анионной сополимеризации в растворе толуола N,N-диэтиламиноэтоксилметакрилата (ДЭАЭМ) с акрилонитрилом (АН) под действием *n*-бутиллития.

Методики очистки растворителя и мономеров приведены в работе [2]. *n*-Бутиллитий синтезировали по Гильману в гексане [3].

Сополимеризацию проводили в атмосфере сухого аргона в тщательно очищенных стеклянных ампулах. Заполнение ампул мономерами и толуолом проводили путем переконденсации из мерников в вакууме. *n*-Бутиллитий подавали шприцем в противотоке аргона.

После заданного времени сополимеризацию останавливали добавлением в реакционную ампулу метанола. Сополимер выделяли путем осаждения реакционной смеси в петролейный эфир. Полученный осадок промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме до постоянной массы.

Состав сополимера определяли спектроскопическим методом по интенсивности полос поглощения групп C=N и =C=N [4]. ИК-спектры сополимеров снимали в растворе ДМСО. Вязкость определяли в растворе ДМФ при 20°.

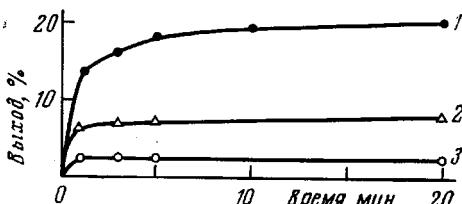
Сополимеризацию ДЭАЭМ с АН проводили при -80°, начальной концентрации *n*-бутиллития 0,01–0,05 моль/л и при различных исходных соотношениях сомономеров.

При добавлении *n*-бутиллития к раствору мономеров в толуоле появляется желтая окраска, которая указывает на появление активных центров растущих цепей. При всех исходных отношениях мономеров сополимеризация протекает в гетерогенных условиях. Степень гетерогенности зависит от исходной концентрации АН, т. е. количество выпавшего в осадок сополимера возрастает с исходной концентрацией АН.

Сополимер представляет собой порошок, цвет которого меняется в зависимости от концентрации *n*-бутиллития, применяемого для сополимеризации, а также от состава сополимера.

Результаты сополимеризации ДЭАЭМ с АН, полученные при различных соотношениях исходных компонентов, представлены в таблице, из которой видно, что во всех случаях в начальной стадии процесса скорость сополимеризации высока, и выход

сополимера увеличивается с уменьшением содержания ДЭАЭМ в исходной смеси, причем наибольший выход составляет 35% при исходном соотношении ДЭАЭМ : АН = 20 : 80 мол. %. Сравнительно невысокий предел конверсии, достигаемый в использованных условиях, связан с тем, что в системе ДЭАЭМ – АН – *n*-бутиллитий имеет место кинетический обрыв цепей. По-видимому, основным типом обрыва является реакция взаимодействия аниона на конце растущей цепи с карбонильной группой [1]. Это подтверждается уменьшением выхода сополимера с увеличением исходного



Зависимость выхода сополимера от времени сополимеризации при концентрации мономеров 0,5 моль/л: -80°; $[C_4H_9Li]$: 1 – 0,05; 2 – 0,03; 3 – 0,01 моль/л

сополимера увеличивается с уменьшением содержания ДЭАЭМ в исходной смеси, причем наибольший выход составляет 35% при исходном соотношении ДЭАЭМ : АН = 20 : 80 мол. %. Сравнительно невысокий предел конверсии, достигаемый в использованных условиях, связан с тем, что в системе ДЭАЭМ – АН – *n*-бутиллитий имеет место кинетический обрыв цепей. По-видимому, основным типом обрыва является реакция взаимодействия аниона на конце растущей цепи с карбонильной группой [1]. Это подтверждается уменьшением выхода сополимера с увеличением исходного

**Зависимость выхода, состава и характеристической вязкости сополимеров, полученных в толуоле при -80° , от исходного соотношения ДЭАЭМ и АН и продолжительности сополимеризации
(Концентрация *n*-бутиллита 0,05 моль/л)**

Исходное соотношение ДЭАЭМ : АН, мол. %	Продолжительность, мин.	Выход сополимера, %	Содержание ДЭАЭМ в сополимере, мол. %	$[\eta]$, дл/г
20 : 80	1	27,72	3,12	0,47
	3	32,36	3,69	0,52
	5	32,50	3,76	0,54
	20	34,97	3,96	0,56
50 : 50	1	14,29	6,64	0,36
	3	16,24	7,51	0,40
	5	18,40	8,11	0,42
	20	20,56	9,06	0,43
82 : 18	1	3,38	17,51	—
	3	3,41	18,30	—
	5	3,49	18,36	—

содержания ДЭАЭМ. Не исключена также реакция внутримолекулярной циклизации, известная для нитрильных анионных растущих цепей [5], что подтверждается данными ИК-спектров, в которых обнаруживаются полосы поглощения в области 1580 и 1665 см^{-1} , свидетельствующие о наличии групп $\text{C}\equiv\text{N}$.

С увеличением начальной концентрации *n*-бутиллита от 0,01 до 0,05 моль/л увеличивается выход сополимера (рисунок), а характеристическая вязкость соответственно изменяется от 0,5 до 0,3 дл/г. В этих условиях содержание ДЭАЭМ в сополимере сохраняется в пределах 10–6,64 мол. %.

Институт химии
УзбССР

Поступила в редакцию
14 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Аскаров, Н. А. Мухитдинова, А. Назаров, Полимеризация аминоалкилакрилатов, «Фан», 1977.
2. Ш. Г. Садыков, А. Назаров, Н. А. Мухитдинова, Узб. химич. ж., 1977, № 2, 55.
3. H. Gilman, E. Loellner, H. Selby, J. Amer. Chem. Soc., 55, 1252, 1933.
4. И. Кесслер, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, «Мир», 1964.
5. R. B. Cundall, D. D. Eley, J. Worrall, J. Polymer Sci., 58, 869, 1962.