

УДК 541(64+515):547(315.2+398)

**ХАРАКТЕР РОСТА ЦЕПИ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
АКРИЛОНИТРИЛА И ИЗОПРЕНА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Швецов О. К., Шапиро Ю. Е., Жукова Т. Д.

Установлено изменение состава и микроструктуры сополимеров акрилонитрила и изопрена в зависимости от конверсии в ходе радикальной сополимеризации. Получены данные по относительной реакционной способности мономеров. Рассчитаны статистические параметры характера роста цепи сополимера и показана их зависимость от условий проведения процесса.

Промышленный синтез диеннитрильных сополимеров впервые осуществлен в 40-е годы, но особенности сополимеризации этих мономеров, резко различающихся полярностью, стало возможным объяснить, изучая лишь довольно тонкие эффекты, такие, например, как характер роста цепи сополимера.

Сополимеризацию акрилонитрила и изопрена проводили в массе и в растворе толуола (66,7 мол.% мономеров) при 70° в стеклянных ампулах и реакторах емкостью 1 дм³ (инициатор ДАК в концентрации 0,217 мол.%). В некоторых опытах дозировали регулятор — третичный додецилмеркаптан (ДДМ) в количестве 0,147 мол.%. Состав сополимеров определяли по К'ельдалю. Среднечисленная ММ сополимеров, определенная методом ГПХ на приборе «Waters», составляла (9–12)·10³. Микроструктуру сополимеров, полученных из мономерной смеси с исходным содержанием акрилонитрила 56,2 мол.%, изучали методом ЯМР ¹Н со сдвигающим реагентом Eu[fod]₃ [1]. Спектры 5- или 10%-ных растворов сополимеров в CDCl₃ (обогащение дейтерием 99,7%) записывали при 25° на спектрометре BS-487C («Tesla») с рабочей частотой 80 МГц и внутренним стандартом гексаметилдисилоксаном. Для получения наилучшего разделения сигналов в спектре отношение Eu[fod]₃ к сополимеру изменяли от 0,5 до 1,5 по весу.

На рис. 1 приведены спектры ЯМР ¹Н сополимера, содержащего 51,2 мол.% акрилонитрила до и после введения в раствор Eu[fod]₃. Отнесение сигналов в спектрах проводили на основании ранее полученных данных [1, 2]. Применение сдвигающего реагента позволяет селективно сместить первоначально наложенные в спектре сигналы от триад и по значениям интегральных интенсивностей определить их количественное содержание в сополимере. Метод основан на комплексобразовании Eu[fod]₃ с нитрильной группой сополимера. Константа устойчивости комплекса была найдена по известному уравнению Хана – Ашбаха [3] для сигналов от акрилонитрильной триады CH₂—AAI¹ (2,138 м. д.) и изопреновой триады CH₃—AIA (1,611 м. д.) и составила 67±5 л/моль. Для определения константы устойчивости соотношение концентраций полимера и Eu[fod]₃ поддерживали постоянным, а концентрацию Eu[fod]₃ варьировали от 0,0018 до 0,145 моль/л.

Содержание триады AAA определяли из спектра сополимера без введения сдвигающего реагента (рис. 1, а), так как наложение метиленового сигнала акрилонитрила с химическим сдвигом 2,32 м. д., соответствующего триаде AAA, на группу сигналов при 2,03–2,23 м. д. увеличивает погрешность при разделении сигналов. Содержание этой триады контролировало независимо по разности, используя данные анализа на азот и сведения о содержании триад AAI и IAI, полученные из спектров ЯМР. Содержание триады III определяли как 1/3 интегральной интенсивности сигнала от изопренового метила при 1,54 м. д., не смещающегося при введении Eu[fod]₃. Сигналы от остальных триадных конфигураций образуют четыре группы (I–IV), обозначенные на рис. 1, б. Совместное решение системы линейных уравнений, составленных с учетом числа протонов в молекулярном фрагменте, дающем вклад в интегральную интенсивность S_i , соответствующей группе сигналов,

$$S_I = 3(AII + AIA) + 2(IAI + 2III)$$

$$S_{II} = 4AII$$

$$S_{III} = 2(AAA + AAI + 2AIA)$$

$$S_{IV} = III + AII + AIA,$$

позволило найти содержание остальных триад AII, AIA, AAI, IAI.

¹ А — акрилонитрильный, I — изопреновый фрагмент сополимера.

Таблица 1

Зависимость триадного состава, условных вероятностей присоединения
 $P_{AA(II)/IA(AI)}$, $P_{IA(AI)/AA(II)}$, $P_{AA(II)/AA(II)}$, $P_{IA(AI)/IA(AI)}$,
 коэффициента устойчивости роста цепи ρ , критерия соответствия статистике
 Бернулли B , среднечисленных длин блока $\langle n_{AA(II)} \rangle$ и альтернативного участка
 $\langle n_{AI(IA)} \rangle$ сополимеров изопрена с акрилонитрилом, полученных в растворе в толуоле
 при разной конверсии мономеров

Параметр	Значение параметра при конверсии, мол. %			Параметр	Значение параметра при конверсии, мол. %		
	5,8	25,7	39,2		5,8	25,7	39,2
[A], мол. доли	0,427	0,450	0,426	$P_{IA(AI)/AA(II)}$	0,126	0,120	0,076
III	0,019	0,017	0,005	$P_{AA(II)/AA(II)}$	0,148	0,139	0,066
IIA	0,106	0,095	0,082	$P_{IA(AI)/IA(AI)}$	0,874	0,880	0,924
AIA	0,456	0,433	0,495	ρ	1,03	1,02	1,00
IAI	0,306	0,329	0,359	B	1,21	1,18	0,86
IAA	0,113	0,116	0,059	$\langle n_{AA(II)} \rangle$	1,17	1,17	1,07
AAA	0	0	0	$\langle n_{AI(IA)} \rangle$	7,93	8,29	13,03
$P_{AA(II)/IA(AI)}$	0,852	0,861	0,934				

Таблица 2

Зависимость триадного состава, условных вероятностей присоединения
 $P_{AA(II)/IA(AI)}$, $P_{IA(AI)/AA(II)}$, $P_{AA(II)/AA(II)}$, $P_{IA(AI)/IA(AI)}$ и коэффициента
 устойчивости роста цепи ρ сополимеров изопрена с акрилонитрилом от конверсии
 мономеров при полимеризации в массе

Параметр	Значение параметра при конверсии, мол. %							
	6,8	13,6	15,5	23,3	37,2 *	38,2	43,5	45,5 *
[A], мол. доли	0,426	0,427	0,450	0,413	0,462	0,462	0,512	0,512
III	0,010	0,013	0,010	0,028	0,004	0,007	0,010	0,012
IIA	0,410	0,125	0,120	0,130	0,103	0,103	0,069	0,063
AIA	0,451	0,433	0,427	0,426	0,429	0,425	0,405	0,408
IAI	0,359	0,337	0,329	0,290	0,242	0,250	0,348	0,354
IAA	0,035	0,046	0,062	0,086	0,192	0,188	0,140	0,133
AAA	0,035	0,046	0,052	0,040	0,030	0,027	0,028	0,030
$P_{AA(II)/IA(AI)}$	0,617	0,592	0,595	0,614	0,813	0,811	0,733	0,700
$P_{IA(AI)/AA(II)}$	0,082	0,100	0,107	0,131	0,180	0,177	0,122	0,114
$P_{AA(II)/AA(II)}$	0,383	0,408	0,405	0,386	0,187	0,189	0,267	0,300
$P_{IA(AI)/IA(AI)}$	0,918	0,900	0,893	0,869	0,820	0,823	0,878	0,886
ρ	1,44	1,45	1,42	1,34	1,01	1,01	1,17	1,23

* Сополимеры получены без регулятора.

В табл. 1 приведены данные по триадному составу сополимера, полученного сополимеризацией мономеров в растворе в толуоле при различных степенях превращения, а также результаты статистической обработки. С ростом конверсии наблюдается увеличение содержания триад чередования AIA, IAI и уменьшение содержания остальных триад при полном отсутствии блоков AAA.

Рост цепи подчиняется статистике Бернулли [2] и не зависит от конверсии; влияние сополимера и диффузионного контроля при присоединении мономеров отсутствует.

При проведении сополимеризации в массе в микроструктуре и характере роста цепи обнаружены явные отклонения по сравнению с сополимеризацией в растворе (табл. 2). Так, начиная с малых конверсий, в сополимере присутствуют триады AAA. Содержание триад AIA остается примерно постоянным до конверсии ~40 мол.%, а затем уменьшается, содержание триад IAI проходит через минимум при этой же конверсии. Весьма интересно, что около этой точки значение коэффициента устойчивости роста цепи приближается к единице, следовательно, распределение мономерных звеньев в цепи сополимера имеет случайный характер,

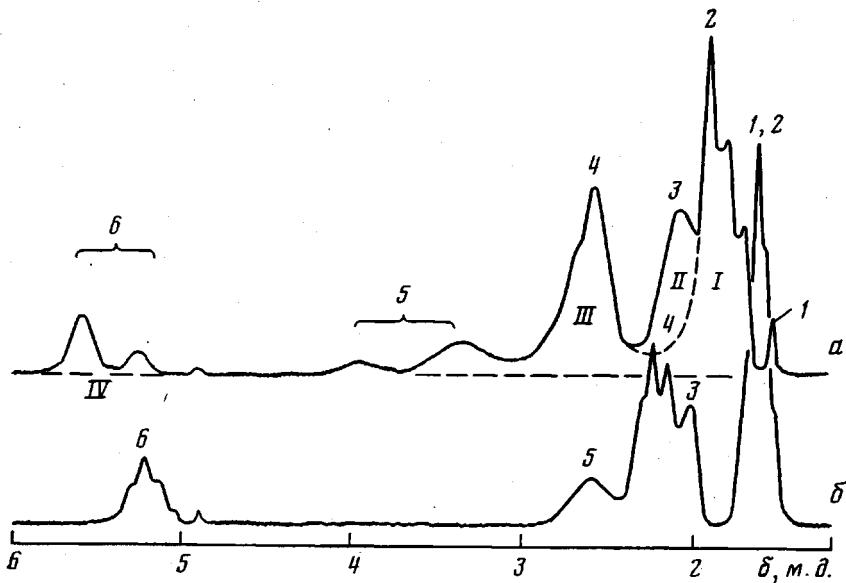


Рис. 1

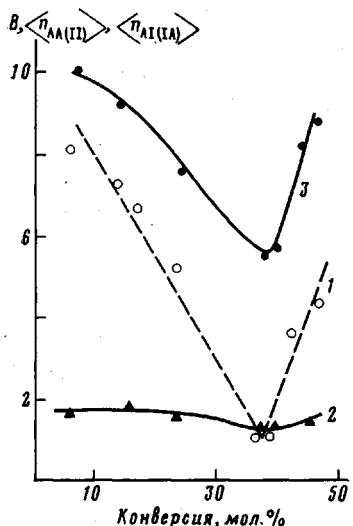


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H раствора сополимера изопрена с акрилонитрилом (51,2%) в CDCl_3 :
а – без сдвигающего реагента;
б – с добавлением $\text{Eu}[\text{fod}]_3$ в весовом отношении к сополимеру 1 : 1. Отнесение сигналов: 1 – CH_3 – III; 2 – CH_3 – AII+AIA, $-\text{CH}_2-$ IAI+III; 3 – $-\text{CH}_2-$ AII; 4 – $-\text{CH}_2-$ AAA+AAI+AIA; 5 – $\text{CH}-\text{CN}$; 6 – $=\text{CH}-$ III+AII+AIA

Рис. 2. Зависимости критерия Бернули (1), среднечисленных длин блока (2) и альтернативного участка (3) сополимеров изопрена с акрилонитрилом, полученных в массе, от конверсии мономеров

описываемый статистикой Бернули. Сополимеры, полученные в блоке при меньшей или большей конверсиях, подчиняются статистике Маркова второго порядка. Результаты наглядно иллюстрирует рис. 2. На графиках наблюдаются явные минимумы при конверсии ~ 40 мол. % для среднечисленных длин альтернативных и блочных участков молекулы сополимера и для величины наиболее чувствительного к характеру роста цепи критерия Бернули B . Подчеркнем, что для мгновенного (дифференциального) состава сополимера обнаруженный эффект должен быть более интенсивным. Наличие правой ветви зависимости, представленной на рис. 2, объясняется просто: при сополимеризации в массе в области конверсий 40–45 % наблюдается значительное увеличение вязкости системы, как правило, сопровождающееся гелеообразованием. Это может привести к диффузионному контролю [4] присоединения обоих мономеров.

Марковский характер роста цепи при малой конверсии мономеров (в отличие от сополимеризации мономеров в растворе (табл. 1)) можно объяснить наличием межмолекулярной ассоциации молекул мономера, что отмечалось при изучении других систем [5]. По мере накопления сополимера ассоциаты разрушаются, образуется статистический сополи-

мер с характером присоединения, соответствующим относительной реакционной способности мономеров. При сополимеризации мономеров в растворе ассоциаты, по-видимому, разрушены растворителем. Следует отметить хорошее совпадение триадного состава сополимеров, полученных с регулятором и без него, т. е. регулятор не оказывает заметного влияния на микроструктуру сополимера. Это позволило нам нанести на графики рис. 2 все точки независимо от присутствия ДДМ в реакционной смеси.

Относительная реакционная способность мономеров r_A и r_I в процессе сополимеризации в растворе, вычисленная по диадной схеме для малой конверсии (5,8 мол. %), составляет для акрилонитрила $0,09 \pm 0,01$ и для изопрена $0,19 \pm 0,03$. Несмотря на марковский характер роста цепи, мы вычислили значения r_A и r_I по диадной схеме и для сополимера, полученного в массе при малой конверсии (6,8 мол. %). Эти величины оказались (в пределах ошибки) теми же самыми, т. е. при переходе к диадной характеристике наблюдаемые тонкие эффекты сглаживаются. Из сравнения триадных составов этих сополимеров (табл. 1, 2) видно, что все различие заключается в содержании триад акрилонитрила. Однако полученные значения r_A и r_I не совпадают с литературными константами сополимеризации для изопрена и акрилонитрила [6] и прежде всего с $r_A = -0,05$. Проведя сополимеризацию мономеров для 10 исходных составов мономерной фазы в диапазоне 12–98 мол. % акрилонитрила до малых конверсий (6–12 мол. %) и использовав методику расчета констант сополимеризации по дифференциальному уравнению на ЭВМ [7], мы получили значения констант, близкие к литературным: $r_A = 0,029 \pm 0,003$ и $r_I = 0,28 \pm 0,03$. Результаты работ [5, 8] показывают, что различие констант, определенных из данных ЯМР и по дифференциальному уравнению сополимеризации, встречалось и ранее, особенно для полярных мономеров. В данном случае это различие объяснить экспериментальными ошибками невозможно. Вероятно, что при сополимеризации диенов с акрилонитрилом в массе на реакционную способность мономеров оказывают влияние и состав мономерной фазы и образующийся сополимер. Совпадение величин относительной реакционной способности при сополимеризации мономеров в растворе и в блоке, рассчитанных по диадному составу сополимеров, позволяет сделать вывод об адекватности дифференциального уравнения сополимеризации реальному процессу. Однако классические методы определения констант сополимеризации мономеров, резко отличающихся полярностью, могут быть лишь оценочными.

ЛИТЕРАТУРА

- Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Туров Б. С., Швецов О. К. Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 2, с. 393.
- Шапиро Ю. Е., Швецов О. К., Дозорова Н. П., Ершов А. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 5, с. 328.
- Замараев К. И. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 2, с. 295.
- Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 118.
- Suggate G. R. Makromolek. Chem., 1978, B. 179, № 5, S. 1219.
- Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 492.
- Батик Л. И., Баснер М. Е., Басов Б. К., Цайлингольд В. Л., Коробов В. И. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 5, с. 1133.
- Borchard J. K., Dalrymple D. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 2, p. 245.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию
3.VI.1982

CHARACTER OF CHAIN PROPAGATION AND REACTIVITY OF ACRYLONITRILE AND ISOPRENE IN RADICAL COPOLYMERIZATION

Shvetsov O. K., Shapiro Yu. Ye., Zhukova T. D.

Summary

The change of composition and microstructure of copolymers of acrylonitrile and isoprene as a function of the degree of conversion during radical copolymerization has been found. The data on the relative reactivities of monomers were obtained. The statistical parameters characterizing the chain propagation reaction were calculated and their dependence on conditions of the process was shown.