

**О КАРБАНИОННОМ МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ЛУЧЕЙ**

**Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин**

До недавнего времени карбанионный механизм полимеризации под влиянием ядерных излучений в литературе описан не был. В кратком сообщении авторов [1], посвященном исследованию низкотемпературной полимеризации акрилонитрила под действием гамма-лучей, впервые обсуждается карбанионный механизм процесса.

Данное сообщение посвящено подробному исследованию особенностей радиационной полимеризации акрилонитрила и его совместной полимеризации со стиролом в условиях низких температур (от  $-50$  до  $-112^\circ$ ). Опыты проводили с использованием  $\text{Co}^{60}$  активностью 20 000 г-экв радия [2].

**Экспериментальная часть**

**Исходные продукты.** Акрилонитрил взбалтывали с 2,0%-ным раствором соды, промывали водой, высушивали над прокаленным хлористым кальцием и перегоняли при атмосферном давлении. Перегнанный акрилонитрил подвергали дополнительной осушке путем вымораживания воды при  $-78^\circ$  и последующего фильтрования при этой температуре через стеклянные фильтры.

Стирол обрабатывали 40%-ным раствором  $\text{NaOH}$ , промывали водой, высушивали над прокаленным хлористым кальцием и перегоняли в вакууме ( $44^\circ/14$  мм). Перегнанный стирол дополнительно сушили натриевой проволокой, после чего перегоняли на холоду в вакууме. Очищенные мономеры хранили при температуре сухого льда в ампулах в отсутствие воздуха и перед опытом подвергали дополнительной перегонке на холоду в вакууме.

В качестве растворителей, в которых проводили полимеризацию, применяли: диметилформамид, триэтиламин, изопропиламин, ацетон, толуол, ацетонитрил, пропионитрил, хлористый этил, гептан, этилацетат.

Диметилформамид обрабатывали пятиокисью фосфора и перегоняли в вакууме ( $76^\circ/39$  мм). Перегнанный продукт хранили в запаянных ампулах. Триэтиламин и изопропиламин освобождали от влаги обработкой едким натром и окисью алюминия и дважды перегоняли в вакууме.

Хлористый этил освобождали от влаги вымораживанием (аналогично акрилонитрилу) и также хранили в ампулах под вакуумом.

**Методика**

Для наблюдения над скоростью процесса полимеризации была использована дилатометрическая методика. Изменение объема системы вследствие полимеризации регистрировалось по изменению электрического сопротивления платиновой проволоки и столба ртути, находящихся в капилляре дилатометра. Заполнение дилатометра производили на установке в вакууме в отсутствие воздуха и влаги. Подробное описание дилатометра

и методики его заполнения компонентами реакционной смеси будет опубликовано позже.

**Выделение и обработка полимеров.** Полимеры акрилонитрила, полученные в различных растворителях, выделяли из растворов метиловым спиртом и после промывки на фильтре метиловым спиртом высушивали в вакууме до постоянного веса.

Сополимеры акрилонитрила со стиролом, полученные в диметилформамиде, выделяли смесью равных объемов гептана и эфира. После осаждения полимеры экстрагировали в аппарате Сокслета метиловым спиртом в течение 30 час. и высушивали в вакууме до постоянного веса. Экстракция этих полимеров оказалась необходимой вследствие того, что даже после многократной отмычки на фильтре полимеры содержали значительное количество диметилформамида. Было показано, что ИК-спектры полимеров существенно различаются (по соотношению полос СО (диметилформамид) и CN (акрилонитрил)) в зависимости от условий их обработки.

Было установлено, что количество диметилформамида уменьшается с увеличением времени экстракции метиловым спиртом от 6 до 30 час. При дальнейшей обработке этих полимеров (экстракция метанолом, ацетоном и переосаждение из растворов NaCNS) количество диметилформамида в полимере не изменялось.

Составы сополимеров определяли при помощи элементарного микронализа на С и Н и анализа на содержание азота<sup>1</sup> по методу Кельдаля. В некоторых случаях наличие стирольного компонента в сополимере контролировалось по инфракрасным спектрам.

### Результаты опытов и их обсуждение

Полимеризация акрилонитрила в различных растворителях. Были поставлены опыты по полимеризации акрилонитрила при  $-78^{\circ}$  в хлористом этиле, ацетоне, гептане, толуоле, этилацетате, ацетонитриле, пропионитриле, изопропиламине, триэтиламине и диметилформамиде. Было установлено, что из всех опробованных растворителей акрилонитрил полимеризуется лишь в триэтиламине, изопропиламине и диметилформамиде. Было также установлено, что акрилонитрил полимеризуется в массе. Данные о полимеризации акрилонитрила в различных растворителях представлены в табл. 1.

Таблица 1

Полимеризация акрилонитрила  
(Мощность дозы 128 рад/сек.,  $-78^{\circ}$ , концентрация акрилонитрила 3,5 моль/л, глубина полимеризации 5–7%)

Растворитель	Скорость, моль/л.сек. $\cdot 10^4$
Изопропиламин	1,57
Триэтиламин	6,7
Диметилформамид	9,7
В «массе»	2,1

Сополимеризация акрилонитрила и стирола в растворе в диметилформамиде. Опыты проводили при концентрации мономеров 3,5 моль/л (при раздельной и совместной полимеризации), мощности дозы 110 рад/сек и  $-78^{\circ}$ . Были изучены составы образующихся сополимеров, а также скорости сополимеризации

акрилонитрила и стирола при различных составах исходной смеси. Данные о зависимости состава образующихся сополимеров от состава исходной смеси представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, сополимеры акрилонитрила и стирола, полученные при  $-78^{\circ}$ , сильно обогащены нитрильным компонентом при всех составах исходной смеси. По данным о составе сополимеров (приняты средние значения по кривой рис. 1) были рассчитаны константы сополимеризации [3]. Было найдено  $r_1$  (акрилонит-

<sup>1</sup> Элементарный анализ выполнялся в аналитической лаборатории Владимира-ского научно-исследовательского института синтетических смол. Авторы выражают благодарность Я. А. Царфину и К. Г. Ногтевой за проведение анализов.

рил) = 33,  $r_2$  (стирол) = 0,005. Как известно, в случае радикальной полимеризации этой пары мономеров обе константы меньше единицы и система характеризуется наличием азеотропа [4—6].

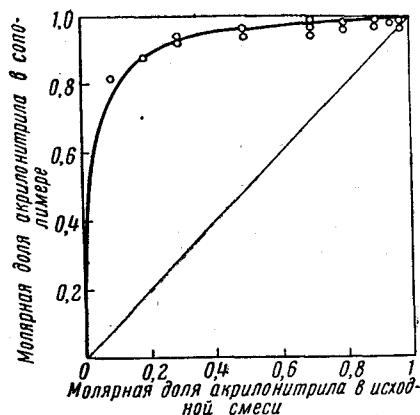


Рис. 1

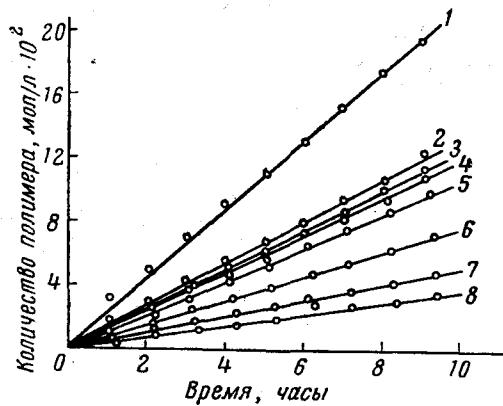


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси для системы акрилонитрил — стирол

Полимеризация в диметилформамиде при  $-78^\circ$ ; концентрация мономеров 3,5 моль/л; мощность дозы 110 рад/сек

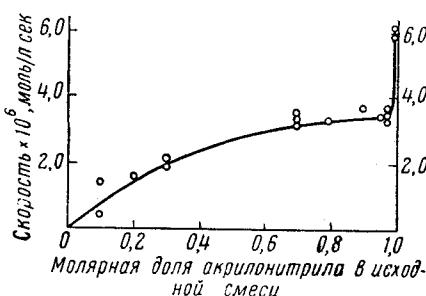
Рис. 2. Зависимость выхода полимера от времени полимеризации акрилонитрила и стирола при различном составе исходной смеси

Концентрация мономеров 3,5 моль/л; мощность дозы 110 рад/сек; температура  $-78^\circ$ . Молярная доля акрилонитрила: 1 — 1,0; 2 — 0,975; 3 — 0,9; 4 — 0,7; 5 — 0,5; 6 — 0,3; 7 — 0,2; 8 — 0,1

На рис. 2 представлена зависимость выхода полимера от продолжительности реакции для смесей акрилонитрила и стирола различного состава. Как видно из этого рисунка, выход полимера уменьшается с увеличением относительного количества стирола в реакционной смеси. Необходимо особо подчеркнуть, что стирол раздельно в растворе в диметилформамиде в выбранных условиях не полимеризуется.

Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации акрилонитрила и стирола в диметилформамиде от начального состава мономерной смеси.

Концентрация мономеров 3,5 моль/л; температура  $-78^\circ$ ; мощность дозы 110 рад/сек



Зависимость начальных скоростей полимеризации (выход полимера не превышал 7%) от состава исходной смеси представлена на рис. 3 (скорости найдены из угла наклона прямых выход — время, рис. 2). Как видно из этого рисунка, скорость полимеризации уменьшается при добавлении к акрилонитрилу стирола, при этом значительный эффект снижения скорости процесса наблюдается в зоне малых количеств стирола (2,5 мол. %).

Как известно, в случае радикальной полимеризации наблюдается иная кинетическая зависимость, а именно кривая скорости — состав характеризуется наличием максимума в зоне относительно малых количеств сти-

рола в мономерной смеси. После достижения максимального значения скорость совместной полимеризации с увеличением количества стирола падает, достигая скорости его раздельной полимеризации [7].

Установленные в работе зависимости состава сополимеров и скоростей соподимеризации от состава смеси мономеров приводят к выводу о том, что в условиях низкотемпературной радиационной полимеризации акрилонитрила со стиролом реакция протекает не по радикальному, а по карбанионному механизму.

Таблица 2

**Влияние температуры на скорость полимеризации  
акрилонитрила и молекулярный вес полимера**

(Концентрация мономера 3,5 моль/л; мощность дозы 110 рад/сек);  
в опытах 1—7—растворитель триэтиламин, в опыте 8—хлористый этил)

Опыт, №	Температура, °С	Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	Мол. вес <sup>1</sup>
1	0	3,5	6,6	—
2	~ -50 <sup>2</sup>	7	2,2	—
3	-78	7	5,4	3 100
4	~ -112	7	37,5	48 000
5	~ -112	7	49,8	—
6	~ -112	7	56,2	110 000
7	~ -112	9	60,0	
8	~ -112	7	Полимера нет	

<sup>1</sup> Молекулярные веса определяли вискосиметрическим методом в растворе в диметилформамиде и рассчитывали по уравнению  $[\eta] = 3,92 \cdot 10^{-4} M^{0.76}$  [8].

<sup>2</sup> Температуру, равную -50°, создавали октаном вблизи температуры плавления, -78° — смесью сухого льда и ацетона, -112° — этиловым спиртом вблизи его температуры плавления.

Предположение о радикальном механизме полимеризации достаточно убедительно опровергается результатами, полученными при исследовании полимеризации акрилонитрила в растворителях различной природы. Как было указано выше, акрилонитрил не полимеризуется при -78° под действием гамма-лучей в хлористом этиле, ацетонитриле, пропионитриле и других растворителях, молекула которых обладает электроноакцепторными свойствами. Полимеризация акрилонитрила наблюдается в диметилформамиде, триэтиламине и изопропиламине, т. е. в растворителях, молекула которых содержит электронодонорные группы. Как известно, растворители такой природы обычно применяются при проведении каталитической карбанионной полимеризации. Было показано, что стирол полимеризуется в растворе в хлористом этиле при -78° под действием гамма-лучей с большой скоростью ( $20,1 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек), концентрация стирола 2,5 моль/л, 106 рад/сек). Однако добавка к стиролу в хлористом этиле малых количеств акрилонитрила полностью ингибирует полимеризацию. В случае радикального механизма установленную избирательную способность мономера к полимеризации в зависимости от природы среды трудно объяснить.

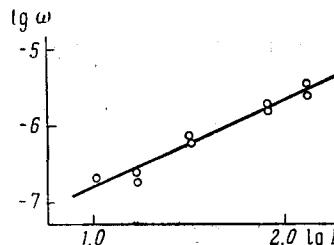
Об ионной природе процесса полимеризации акрилонитрила в условиях низких температур говорят также опыты, показывающие, что с понижением температуры скорость полимеризации акрилонитрила возрастает (табл. 2); при этом наблюдается резкое возрастание молекулярного веса полимера.

В опытах 3—6 не создавалось достаточно строгих условий термостирования. Некоторым различием температур в этих опытах и обусловлена, по-видимому, наблюдающаяся невоспроизводимость. Результаты, приведенные в табл. 2, хотя и являются предварительными, но они с не-

сомненностью указывают, что в зоне низких температур наблюдается резкий кинетический эффект. По-видимому, с понижением температуры полимеризации вследствие ряда причин (структурообразование, ориентация) существенно уменьшается скорость реакции обрыва цепи. Этот вопрос требует дальнейшего изучения. Существенно то, что полимеризация акрилонитрила не имеет места при  $-112^{\circ}$  в хлористом этиле.

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации ( $\omega$ ) акрилонитрила от мощности дозы ( $I$ ) в координатах  $\lg \omega - \lg I$ .

Концентрация акрилонитрила в диметилформамиде 3,5 моль/л, температура  $-78^{\circ}$



В пользу ионной природы реакции полимеризации акрилонитрила под действием ядерных излучений при низких температурах говорят также данные о зависимости скорости полимеризации акрилонитрила от мощности дозы. Нашими опытами показано, что скорость полимеризации акрилонитрила в растворе в диметилформамиде (рис. 4) пропорциональна мощности дозы в первой степени, что обычно является характерной особенностью ионной полимеризации.

Рассмотрению механизма анионной полимеризации будет посвящено отдельное сообщение.

### Выводы

1. Установлено, что способность акрилонитрила к полимеризации под действием гамма-лучей при низких температурах определяется природой среды, в которой проводится процесс. Полимеризация имеет место только в растворителях, обладающих электронодонорными свойствами.

2. Найдено, что сополимеры акрилонитрила и стирола, полученные при  $-78^{\circ}$  в диметилформамиде, резко отличаются по составу от аналогичных сополимеров, получаемых по радикальному механизму. Установленные кинетические зависимости совместной полимеризации этих мономеров также иные по сравнению с радикальным механизмом.

3. Показано, что скорость полимеризации акрилонитрила при  $-78^{\circ}$  находится в линейной зависимости от интенсивности излучения.

4. Обнаружено, что с понижением температуры полимеризации (от  $-50^{\circ}$  до  $-112^{\circ}$ ) акрилонитрила в триэтиламине резко увеличивается скорость полимеризации и молекулярный вес полимера.

5. На основании полученных результатов сделан вывод о карбанионном механизме полимеризации акрилонитрила под действием гамма-лучей в условиях низких температур.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
9 VI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Л. П. Межирова, Ж. физ. химии, 33, 2636, 1959.
2. А. Х. Брегер, В. А. Белынский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Оспипов. Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Москва, апрель 1957. Изд. АН СССР, 1958.
3. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1942.
4. А. Д. Абкин. Докторская диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва, 1951.

5. F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1701, 1945.
6. G. Goldfinger, M. Steidlitz, J. Polymer Sci., **3**, 786, 1948.
7. А. Д. Абкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 338.
8. R. F. O'Upon, J. Polymer Sci., **22**, 13, 1956.

## CARBANIONIC MECHANISM OF GAMMA-RAY INDUCED POLYMERIZATION

*L. P. Mezhirova, A. P. Sheinker, A. D. Abkin*

### S u m m a r y

In an investigation of the  $\gamma$ -ray induced polymerization of acrylonitrile at  $-78^\circ$  in various solvents it has been shown that no polymerization occurs in solvents with electron acceptor properties: ethyl chloride, acetonitrile, heptane, ethyl acetate, acetone, toluene, propionitrile. The rate of polymerization of acrylonitrile at this temperature and at a dose rate 128 rad/sec is: in the «bulk»  $2.1 \cdot 10^{-6}$  mole/l. sec., in isopropylamine  $1.57 \cdot 10^{-6}$  mole/l. sec., in triethylamine  $6.7 \cdot 10^{-6}$  mole/l. sec., in dimethylformamide  $9.7 \cdot 10^{-6}$  mole/l. sec. (the acrylonitrile concentration being 3.5 mole/l.). The polymerization rate of acrylonitrile in triethylamine (3.5 mole/l.) increases with fall in temperature from  $-50$  to  $-112^\circ$  (dose rate 110 rad/sec). The polymerization rate of acrylonitrile in dimethylformamide has been found to be proportional to the first power of the concentration. Acrylonitrile-styrene copolymers obtained at  $-78^\circ$  in dimethylformamide are greatly enriched in the nitrile component  $r_1$  (acrylonitrile) = 33,  $r_2$  (styrene) = 0.005. The copolymerization rate of acrylonitrile and styrene at  $-78^\circ$  in dimethylformamide (monomer concentration 3.5 mole/l.) diminishes on addition of styrene to the acrylonitrile. Under these conditions styrene does not undergo polymerization. The results as a whole indicate a carbanionic mechanism of the low temperature  $\gamma$ -ray initiated polymerization of acrylonitrile.