

541.64 + 678.745

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

IX. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРА*С. Р. Рафиков, В. А. Сечковская, Г. П. Гладышев*

Фотосенсибилизируемая полимеризация является одним из методов, дающих возможность использовать видимый и длинноволновой УФ-свет для синтеза полимеров. Показано, что в качестве сенсибилизирующих добавок могут быть использованы органические соединения, принадлежащие к различным классам. Однако действие некоторых простейших веществ, таких, как галогены, на фото полимеризацию винильных мономеров не исследовалось.

Известно, что при облучении галогенов видимой областью спектра происходит их распад на свободные атомы. На этом основаны фотополимеризации галогенов с органическими соединениями [1].

Можно полагать, что при определенных условиях и соотношениях реакционной способности непредельного соединения и свободного атома галогена последний будет инициировать реакцию полимеризации по схеме:



Коэффициент полимеризации в основном должен определяться вероятностью обрыва цепи свободным атомом галогена или $CH_2XCHR(CH_2CHR)_n$ -радикалом.

Исходя из сказанного, представлялось интересным использовать хлор в качестве фотоинициатора полимеризации акрилонитрила (АН). Можно было ожидать, что при определенных условиях соотношение скоростей процессов (3) и (4) будет благоприятным для образования полимерного продукта. Имеются указания, что при хлорировании АН наблюдается образование незначительного количества полимера [2]. Нами было найдено, что в темноте при комнатной температуре хлорирование АН протекает крайне медленно и полимер не образуется.

Предварительными опытами было установлено, что облучение АН в присутствии хлора в атмосфере инертного газа вызывает бурную полимеризацию мономера. Полиакрилонитрил (ПАН) выделяется в виде белых хлопьев, заполняющих весь объем реакционного сосуда. Скорость реакции со временем заметно убывает в связи с невозможностью проникновения света в глубь реакционной массы. В ячейке объемом 5 мл выход полимера достигает 3 %. После отделения полимера от мономера облучение вновь приводит к образованию полимера. Так, в результате 5-кратного удаления

образовавшегося ПАН суммарный выход полимера составляет 12—13%. Молекулярный вес полимера зависит как от концентрации хлора в мономере, так и от интенсивности облучения.

Аналогичное явление имеет место при облучении водных солевых растворов АН и растворов АН в диметилформамиде при использовании хлора в качестве фотоинициатора. В этом случае были выделены полимеры и сополимеры АН с винилхлоридом с молекулярным весом 30 000—100 000. При этом полимеризация мономеров в водносолевых растворах ($ZnCl_2$, $CaCl_2$) в присутствии хлора приводит к образованию прозрачного концентрированного раствора полимера. По желанию, непосредственно при полимеризации в растворах, можно получить растворы полимеров, по своим свойствам пригодных для придания волокна по мокрому способу.

В настоящей работе изучалось влияние температуры, концентрации хлора и других факторов на выход и вязкость растворов ПАН, получаемого в среде диметилформамида.

Экспериментальная часть

АН марки НАК очищали от стабилизатора обычным способом [3], сушили над хлористым кальцием и перегоняли под уменьшенным давлением.

Диметилформамид марки ч. д. а. перегоняли под атмосферным давлением; он имел константы, согласующиеся с литературными данными.

Хлор получали из марганцевокислого калия обычным способом и перед пропусканием в реакционный сосуд сушили серной кислотой.

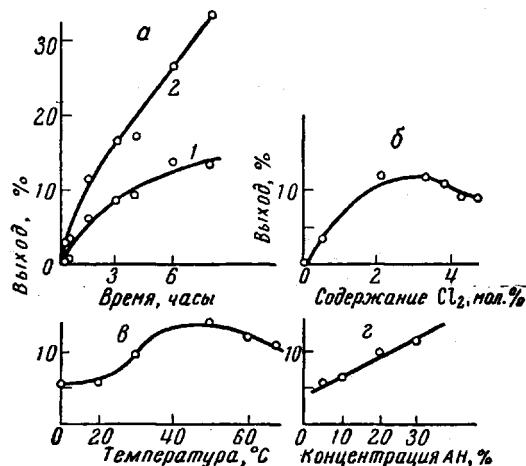
Фотореакцию проводили в стеклянной ячейке с параллельными стенками. Ячейку наполняли раствором АН в диметилформамиде и помещали в стеклянный термостат. После 30-минутного продувания смеси чистым аргоном в реакционный сосуд при помощи специальной бюретки вводили хлор в определенных количествах.

Источником света служила ртутноварцевая лампа ПРК-2, питаемая через стабилизатор. Облучение проводили без светофильтра, т. е. видимой областью спектра ртутной лампы. Для серии опытов, приведенной в работе, интенсивность для линии 436 μm , измеренная с помощью уранилоксалатного актинометра, равнялась $0,4 \cdot 10^{17}$ квантов/ $\text{см}^2 \cdot \text{мин}$.

Полимер, образующийся в результате реакции, осаждали из раствора метиловым спиртом. Степень превращения определяли весовым способом.

Результаты и их обсуждение

Все опыты, в которых изучалась зависимость выхода полимера от концентрации фотоинициатора и температуры, проведены с 10%-ным растворо-



Зависимость выхода полиакрилонитрила: *a* — от продолжительности облучения при 20°.

Концентрация хлора по отношению к акрилонитрилу: 1 — 1,1 моль %. 2 — 2,2 моль %.

b — от содержания хлора в растворе при 20°.

Время облучения 1,5 часа.

c — от температуры.

Концентрация хлора 1,1 моль %. время облучения 1,5 часа.

d — от концентрации мономера в исходной смеси при 20°.

Концентрация хлора постоянная, время облучения 1,5 часа

ром АН в диметилформамиде. На рисунке представлена зависимость выхода полимера от времени облучения для двух растворов АН, содержащих 1,1 и 2,2 моль % хлора. На графике зависимости выхода от концентрации хлора при 20° виден максимум, соответствующий 1,1 моль % хлора. На графике зависимости выхода от температуры при 20° виден максимум, соответствующий 40°. На графике зависимости выхода от концентрации АН при 20° виден максимум, соответствующий 20% концентрации АН.

жащих различные количества хлора. Как видно из рисунка, изменения концентрацию хлора и время облучения, можно добиться значительной степени превращения.

На рисунке 6 приведена аналогичная зависимость от концентрации хлора при продолжительности облучения 90 мин. Существует оптимальная концентрация хлора, при которой получается наибольший выход полимера. При содержании фотоинициатора выше 3—4 мол.% выход полимера уменьшается, что связано с увеличением числа обрывов кинетических цепей. Это положение подтверждается измерениями вязкости растворов полимеров.

Наибольшие выходы полимера были получены при 50° (рисунок 8), причем измерение вязкости растворов полимеров показывает, что наибольшим молекулярным весом обладает полимер, полученный при этой же температуре. Экстремальный характер кривой рисунка 6 указывает на то, что в системе конкурируют, по крайней мере, два процесса — очевидно, реакции обрыва (хлорирование) и роста цепи.

С увеличением концентрации мономера в исходной смеси увеличивается выход полимера. Как следует из рисунка 2, эта зависимость имеет линейный характер. Увеличение содержания мономера в системе способствует протеканию реакции по схеме (4), что подтверждается измерением вязкости растворов полученных полимеров. Изменение интенсивности облучения не влияет на ход полученных кривых рисунков а—г, однако заметным образом оказывается на величинах выхода и свойствах полимера.

Выводы

Изучена фотополимеризация акрилонитрила под действием видимой области спектра в растворе в диметилформамиде и в растворах некоторых солей с использованием хлора в качестве фотосенсибилизатора. Определены оптимальные условия для достижения наибольшей степени превращения мономера в полимер в растворе в диметилформамиде.

Институт химических наук

АН КазССР

Поступила в редакцию

28 X 1961

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. K. R. Messon и др., Каталитические, фотохимические и электрохимические реакции, Изд. ин. лит., 1960.
2. J. G. Lichten, пат. США 2234838; Chem. Abstrs., 35, 3268, 1941.
3. И. Уолтер, Мономеры, Изд. ин. лит., 1951, стр. 14.

STUDIES IN POLYMER SYNTHESES. IX. POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE BY VISIBLE LIGHT IN THE PRESENCE OF CHLORINE

S. R. Rafikov, V. A. Sechkovskaya, G. P. Gladyshev

Summary

The photopolymerization of acrylonitrile in dimethylformamide under the action of visible light and in salt solutions in the presence of chlorine has been investigated. Optimal conditions have been established for the process in dimethylformamide. The highest degree of polymerization of the monomer is observed at 50° and chlorine content of 3 mole %.