

УДК 66.095.26+678.745

О ГЕТЕРОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА,  
ИНИЦИИРОВАННОЙ ГИДРООКИСЯМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

И. М. Панайотов, А. Т. Обрешков

Акрилонитрил может полимеризоваться по анионному механизму под действием различных веществ: амидов щелочных металлов [1], щелочных металлов [2], металлоорганических соединений [3], алкоголятов щелочных металлов [4], четвертичных аммониевых оснований [5] и др. В литературе есть также указания на полимеризацию акрилонитрила при неосторожном цианэтировании в присутствии гидроокисей щелочных металлов [6]. Сообщается также о полимеризации метакрилонитрила едким кали в жидком аммиаке [7].

В настоящей работе описана полимеризация акрилонитрила под действием твердых гидроокисей щелочных металлов в *N,N*-диметилформамидах и в некоторых других растворителях.

## Экспериментальная часть

**Акрилонитрил.** Продажный акрилонитрил (АН) промывали разбавленной серной кислотой, затем разбавленной щелочью, сушили хлористым кальцием и фракционировали.

**Гидроокиси щелочных металлов.** Использовали гидроокиси лития, натрия и калия. Химически чистые гидроокиси расплавляли, измельчали под абсолютным бензолом и оставляли в нем в течение суток в присутствии кусочка щелочного металла (соответственно лития, натрия или калия), после чего бензол отгоняли. Размер частиц зависел от способа измельчения, но обыкновенно он был в пределах от 0,07 до 0,175 см. Эти частицы легко разрушаются при перемешивании в растворе, при этом получают зерна размером  $\sim 0,008$  см.

**Растворители.** Продажный *N,N*-диметилформамид фракционировали, сушили над прокаленным углекислым калием и повторно фракционировали;  $n_D^{20}$  1,4296,  $d_4^{20}$  0,9498.

В некоторых случаях использовали формамид (фракционированный в вакууме), пиридин (высушенный над едким натром и фракционированный), бензол, эфир и петролейный эфир (высушенные над натрием и затем перегнанные).

**Полимеризация.** Все опыты по полимеризации проводили в атмосфере сухого азота, очищенного от кислорода. Полимеризацию проводили в трехгорлом сосуде с двойными стенками, между которыми пропускали воду из термостата. Сосуд был снабжен мешалкой, трубкой для введения газа и обратным холодильником. В сосуд помещали взвешенное количество гидроокиси щелочного металла и диметилформамид (или другой растворитель) и смесь продували азотом в течение 15 мин., после чего при сильном перемешивании добавляли АН, предварительно продутый азотом. По окончании полимеризации полимер обычно осаждали 0,36%-ной соляной кислотой, иногда эфиром, этанолом или водой. Выделившийся полимер отфильтровывали, промывали водой до отсутствия ионов хлора и сушили в вакууме.

Из трех использованных гидроокисей только гидроокиси натрия и калия вызвали полимеризацию АН. Гидроокись лития инициирующим действием не обладала.

Опыты по полимеризации метакрилонитрила оказались безуспешными: при тех же условиях этот мономер не полимеризовался.

Определение молекулярного веса. Молекулярный вес полученного полиакрилонитрила (ПАН) определяли вискозиметрически (0,25-ный раствор полимера в диметилформамиде при 20°, вискозиметр Оствальда). Характеристическую вязкость определяли по формуле  $\eta_{sp}/c = [\eta] + 0,34[\eta]^2c$  [8], а молекулярный вес — по формуле Клееланда и Стокмейера [9]  $[\eta] = 2,43 \cdot 10^{-4} M^{0,75}$ .

### Результаты опытов

Влияние концентрации гидроокиси. При повышении концентрации гидроокиси выход полимера растет, причем, достигнув определенного значения, он больше не увеличивается (рис. 1).

Концентрация гидроокиси оказывает влияние на цвет получающихся полимеров. При небольшом содержании катализатора они почти бесцветные, а при большом — желтые.

Сравнивать каталитическую активность двух гидроокисей трудно, так как их дисперсность неодинакова, а получение сухих гидроокисей одной и той же дисперсности связано с большими трудностями.

Во время полимеризации температура реакционной смеси повышается. Максимальная температура (~ 27°, измеренная терморпарой) достигается примерно через 30 сек. после добавления мономера, после чего она быстро падает вследствие охлаждения реакционной смеси водой, поступающей из термостата.

#### Влияние температуры.

Чтобы проследить влияние температуры, все другие условия поддерживали постоянными. Полученные результаты представлены ниже:

Температура воды из термостата, °С	0	5	10	15	20	25	30	40
Выход ПАН, %	80,8	86,0	66,0	81,3	78,3	76,3	80,3	62,1
Молекулярный вес	1850	2000	2400	—	2550	2800	3550	6000

Примечание. Условия, см. рис. 1. Катализатор — гидроокись натрия (0,05 г).

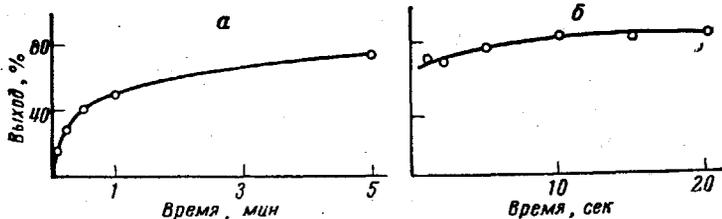


Рис. 2. Выход полиакрилонитрила при различной длительности полимеризации.

а — катализатор NaOH (0,05 г); б — катализатор KOH (0,05 г).  
Остальные условия см. рис. 1

Цвет полимеров углубляется с повышением температуры: при 0° продукты бесцветные, а при 40° — оранжевые.

Влияние продолжительности полимеризации. Зависимость выходов от продолжительности полимеризации показана ниже, а также на рис. 2 а, и б.

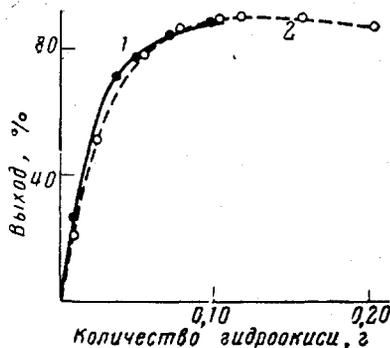


Рис. 1. Зависимость выхода полиакрилонитрила от концентраций гидроокиси:

1 — при использовании NaOH; 2 — при использовании KOH.  
Условия: начальная температура 20°, 10 мл диметилформамида, 1,2 мл (0,02 моля) акрилонитрила, длительность полимеризации 5 мин.

Длительность полимеризации, сек.	6	15	30	60	300
Выход ПАН, %	15,7	29,4	42,4	50,2	78,0

Примечание. Остальные условия, см. рис. 1. Катализатор — гидроокись натрия (0,05 г).

Длительность полимеризации, мин.	1	2	5	10	15	20
Выход ПАН, %	71,9	69,9	78,3	85,1	84,0	87,5
Молекулярный вес	1950	—	2250	2900	3300	3950

Примечание. Остальные условия, см. рис. 1. Катализатор — гидроокись калия (0,05 г),

Окраска полученных полимеров различна. Полимеры, полученные при меньшей продолжительности полимеризации, — бесцветные, а при большей — оранжевые. Они обладают также различной растворимостью в концентрированной соляной кислоте. Полимеры, полученные при длительности полимеризации до 1 мин., — нерастворимы, как и ПАН, полученный по радикальному механизму. Продукты, полученные при большей продолжительности полимеризации, растворяются в концентрированной соляной кислоте.

Таблица 1  
Зависимость выхода ПАН от количества добавленной воды (1,2 мл АН, 0,05 г гидроокиси калия, температура 20°)

Добавленная вода, мл	Диметилформамид, мл	Выход ПАН, %
0,1	9,9	53
0,2	9,8	25
0,4	9,6	9,2
0,7	9,3	1,4*
1,0	9,0	0**

\* Количество нерастворившейся гидроокиси незначительно.

\*\* Гидроокись полностью растворилась.

Если осадить полимер эфиром, а не соляной кислотой, и гидроокиси не удалять, то он быстро краснеет и превращается в вязкое красное масло. После повторного растворения в диметилформамиде и осаждения эфиром получается твердый продукт красного цвета.

Полимеризация в присутствии воды. В присутствии воды выход полиакрилонитрила понижается. При увеличении количества добавленной воды количество твердой гидроокиси убывает в результате растворения. Мы заметили, что полимеризация протекает только при наличии твердой гидроокиси. Результаты опытов полимеризации в присутствии воды показаны в табл. 1.

Зависимость молекулярного веса от концентрации мономера. Молекулярный вес ПАН оставался почти постоянным при различных концентрациях мономера, как показано ниже:

Акрилонитрил, мл	0,5	0,9	1,2	1,5	1,8	2,2
Молекулярный вес	3200	2700	2600	3200	2600	2600

Примечание. Условия: 0,05 г гидроокиси калия, 10 мл диметилформамида, длительность 5 мин., температура 20°.

Сополимеризация. При сополимеризации АН и метилметакрилата в равномолярных соотношениях получался почти чистый ПАН (содержание азота 24%).

Полимеризация в других растворителях. Полимеризация под действием твердых гидроокисей щелочных металлов может происходить только в растворителе. При смешивании АН с твердой гидроокисью в отсутствие растворителя полимеризация не имела места. Полимеризация протекала только в присутствии диметилформамида, формамида, ацетона и пиридина и не протекала в таких растворителях, как эфир, бензол и петролейный эфир. Самые высокие выходы наблюдались в диметилформамиде и формамиде, а самые низкие — в пиридине.

УФ- и ИК-спектры полимеров. В УФ-спектрах ПАН, полученного по радикальному механизму, максимум поглощения наблюдается при 271 мμ [10]. В УФ-спектрах, полученных нами полимеров (табл. 2) максимум поглощения находится в области 273—311 мμ. При повышении

температуры полимеризации и с увеличением ее длительности максимум поглощения перемещался к более высоким длинам волн.

ИК-спектр ПАН, полученного по радикальному механизму [41], почти идентичен спектрам полимеров, полученных нами при длительности полимеризации до 10—15 сек. (см. выше) (наиболее характерные максимумы: 1360, 1456, 2242 и 2924  $\text{см}^{-1}$ ). Спектры всех остальных полимеров существ-

Таблица 2

УФ-спектры полимеров \*

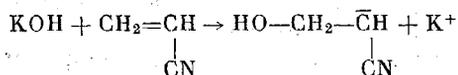
Условия получения полимеров	Максимум поглощения, м $\mu$
0°, 5 мин., 0,05 г КОН	273, 297
20°, 5 мин., 0,05 г КОН	273, 283, 306
40°, 5 мин., 0,05 г КОН	273, 284, 288, 297, 304

\* Спектры снимали в диметилформамиде на аппарате Spectrophotometre enregistreur Leres, Type T2D.

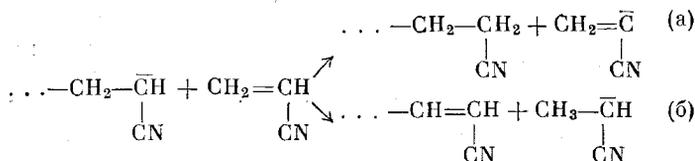
венно отличаются от него. Например, ИК-спектр полимера, полученного в присутствии КОН как катализатора при длительности полимеризации 10 мин., имел следующие, наиболее характерные максимумы поглощения: 1380, 1525, 1580, 1620, 1665, 2210, 2245, 2940, 2960, 3350 и 3630  $\text{см}^{-1}$ .

Обсуждение результатов

Механизм полимеризации. Результаты опытов по сополимеризации (получение почти чистого ПАН) указывают на то, что полимеризация АН при этих условиях протекает по анионному механизму. Инициирование полимеризации осуществляется, вероятно, следующим образом:



Молекулярный вес почти не зависит от концентрации мономера (см. выше), что указывает на обрыв полимерных цепей главным образом путем передачи цепи на мономер. В принципе, это может произойти двумя путями: а) переносом протона от мономера к полимерному иону [4]; б) переносом гидридного иона от полимерного иона к мономеру [12].



ИК-спектры указывают на присутствие сопряженного нитрила (максимум при 2210  $\text{см}^{-1}$ ), образующегося по приведенным выше уравнениям реакций. Некоторые спектральные данные говорят о том, что в нашем случае обрыв цепи происходит, вероятно, по реакции (б). В ИК-спектрах наших полимеров нет максимума около 900  $\text{см}^{-1}$ , характерного для винильной группы, которая могла бы образоваться, если бы обрыв цепи происходил по реакции (а). С другой стороны, в спектрах есть максимум при 1380  $\text{см}^{-1}$ , характерный для метильной группы (деформационное колебание), которая может образоваться по реакции (б). Оба максимума при

2940 и 2960  $\text{см}^{-1}$ , вероятно, обусловлены соответственно метиленовой и метильной группами (валентные колебания).

Полимер получается только в присутствии твердой гидроокиси (см. выше), а выход пропорционален концентрации гидроокиси (рис. 1). В насыщенном растворе гидроокиси полимеризация не протекает. Скорость полимеризации зависит от величины поверхности катализатора: в присутствии менее тонко измельченной гидроокиси при той же длительности полимеризации выход ниже. Все это указывает на гетерогенную полимеризацию. Гидроокись калия обладает некоторой растворимостью в диметилформамиде ( $\sim 0,042\%$  при  $20^\circ$ ).

Таблица 3

Диэлектрические постоянные использованных растворителей при  $20^\circ$  [13]

Растворитель	Диэлектрическая постоянная
Пентаг	1,84
Бензол	2,28
Пиридин	13,23
Ацетон	21,5
N, N-Диметилформамид	37,65
Акрилонитрил [14]	38
Формамид	77,7

Если допустить, что инициирование полимеризации протекает в гомогенной среде (т. е. под действием растворенной гидроокиси), выходы полимеров должны быть выше при более высоких температурах, при которых растворимость гидроокиси возрастает, однако в нашем случае этого не наблюдается.

Если полимеризация гетерогенна, она должна происходить на поверхности гидроокиси и не имеет места, если эта поверхность заблокирована. Действительно, полимеризация не протекала в бензоле, эфире и петролейном эфире, а

также и в чистом АН, в которых полимер не растворяется, однако она протекала в ацетоне, пиридине, диметилформамиде и формамиде, так как они растворяют полимер и поддерживают чистой поверхность катализатора. Сравнительно высокие выходы в диметилформамиде и в формамиде и низкие в ацетоне и особенно в пиридине можно объяснить диэлектрическими постоянными этих соединений (табл. 3).

Известно, что скорость ионной полимеризации сильно зависит от диэлектрической постоянной растворителя [15]. Независимо от высокой диэлектрической постоянной АН, полимеризация в нем не протекает вследствие нерастворимости в нем полимера.

Структура полимера. Свойства полученных нами полимеров зависят от условий получения. При увеличении концентрации катализатора и длительности полимеризации и при повышении температуры цвет полимеров изменялся от белого до оранжевого. Вместе с тем изменялась и их растворимость в концентрированной соляной кислоте, а также и их УФ- и ИК-спектры. УФ-спектры ПАН, полученного по радикальному механизму, имеют максимум поглощения при 271  $\text{м}\mu$ , а после обработки раствором едкого натра появляется новый максимум около 330  $\text{м}\mu$  [11]. Максимумы в области 305—315  $\text{м}\mu$  имел также спектр полимера, полученного восстановителем акрилонитрила натрием или электрохимическим путем [16]. Таката сообщил [17], что 2,4,6,8-тетрациан-*n*-нонан имел максимум поглощения при 265,5  $\text{м}\mu$ , а после обработки спиртовым едким кали появлялся еще один максимум около 310  $\text{м}\mu$ ; при этом цвет раствора становился оранжевым. Таката нашел, что при этих условиях наступает циклизация с образованием нафтилидиновых колец и что октагидро-2,7-диимино-3,6-диметил-1,8-нафтилидин был структурно подобен окрашенному ПАН, полученному при обработке бесцветного ПАН щелочью.

Сохранение максимума поглощения при 273  $\text{м}\mu$  и появление нового максимума выше 300  $\text{м}\mu$  в полученных нами полимерах можно объяснить следующим образом: в начале образуется ПАН, цепь которого не отличается от цепи полимера, полученного по схеме обычной радикальной полимеризации. При более длительной полимеризации под действием гидроокиси в полимере образуются также кольца нафтилидинового типа, которые и являются причиной окраски продукта [12]:

