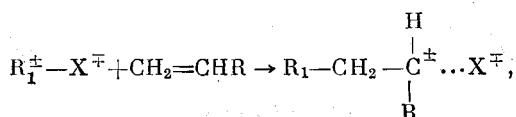


УДК 66.095.264+678.745

**О ПРИРОДЕ АКТИВНОГО ЦЕНТРА  
ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТИРИЛА  
НА ТРИЭТИЛФОСФИНЕ**

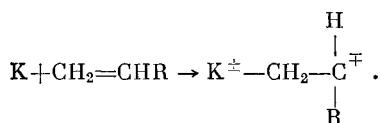
***Е. В. Кочетов, А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян***

В ионной полимеризации для реакции инициирования общепризнанной является следующая схема [1]:



причем связь  $C^{\pm} \dots X^{\mp}$  может быть либо чисто ионная, либо частично ковалентная (координационно-ионная полимеризация). Рост полимерной цепи происходит при внедрении молекулы мономера по этой связи. Поэтому от ее природы должна зависеть кинетика полимеризации и сополимеризации и структура полимера. Наиболее распространенным (если не говорить о координационно-ионной полимеризации) является представление, согласно которому  $C^{\pm} \dots X^{\mp}$ , т. е. активный центр образует ионную пару, причем противоион оказывает существенное влияние на кинетику полимеризации, состав сополимеров и строение полимерной цепи. Ряд авторов [2—4] считает, что при определенных условиях рост цепи происходит на свободных ионах.

Во всех случаях при реакции инициирования происходит полное или частичное разделение зарядов на частицах, не связанных друг с другом обычной ковалентной связью. Наряду с таким разделением зарядов может происходить внутримолекулярная диссоциация с образованием биполярного иона, в котором заряженные частицы связаны ковалентной связью. Такое явление наблюдается в аминокислотах, бетаинах и илидах. По-видимому, аналогичные явления могут происходить и в реакциях инициирования полимеризации, т. е.:

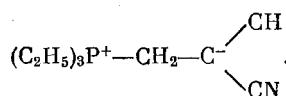


Возможность такой реакции зависит от энергии связи катализатор — углерод, от взаимодействия зарядов с полярными группами мономера и от полярности среды. Термодинамические расчеты такой реакции, однако, представляют большие трудности, так как такого рода соединения еще мало изучены и их термохимические характеристики неизвестны.

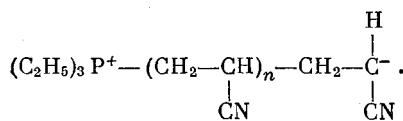
Растущая полимерная молекула в этом случае может иметь вид свернутого кольца, когда оба заряда находятся рядом и образуют ионную пару, либо находится в состоянии, когда активный центр является свободным ионом. Но первое состояние имеет меньшую энтропию, причем, чем больше коэффициент полимеризации, тем менее выгодно такое состояние. Аналогично невыгодна будет и ассоциация нескольких полимерных молекул. Следовательно, активный центр при таком инициировании должен вести себя как свободный ион.

Таким образом, изучение полимеризации, инициируемой биполярным ионом, интересно с нескольких точек зрения. Во-первых, поведение активного центра, в котором заряды связаны ковалентной связью, может отличаться от поведения активных центров с зарядами, связанными друг с другом только электростатически. Кроме того, появляется возможность выяснения роли противоиона в процессе полимеризации и сополимеризации.

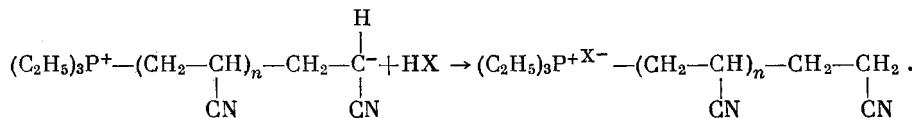
Образование биполярного иона предполагается Хорнером [5] для полимеризации акрилонитрила под действием триэтилфосфина. Однако в работе не приводится никаких доказательств. Вместе с тем образование такого биполярного иона возможно, поскольку с винилиденцианидом триэтилфосфин дает соединение, имеющее следующую структуру:



Для полимеризации других соединений также высказаны предположения об образовании биполярного иона, но и в этих работах нет доказательств его существования [6, 7]. В данной работе предпринята попытка доказать существование полимерного биполярного иона при полимеризации акрилонитрила (АН) инициируемой триэтилфосфином (ТЭФ) в растворе в тетрагидрофуране (ТГФ). Полимерный биполярный ион для данной системы можно представить следующим образом:



При реакции обрыва на полярных соединениях будут образовываться полимерные молекулы, имеющие ионную связь:



Если исходные продукты и растущая цепь не являются проводниками тока, то полученный полимер должен проводить его, и электропроводность системы должна расти по ходу полимеризации, что при обычном инициировании не наблюдается. Именно это свойство было положено в основу доказательства.

#### Методика проведения эксперимента

Полимеризацию и измерение электропроводности проводили в ячейке, изображенной на рис. 1. Электропроводность измеряли прибором, принципиальная схема которого изображена на рис. 2. Для устранения влияния поляризации измерения проводили на переменном токе. Переменное напряжение 1 в частотой 3,2 кгц подавали в ячейку и последовательно соединенное с ней сопротивление. Напряжение с одного из этих сопротивлений подается на лампу 6Ж1Б, работающую в электрометрическом режиме и имеющую реальное выходное сопротивление порядка  $10^8$ — $10^9$  ом, что в данном случае является вполне достаточным. В аноде цепи лампы

6Ж1Б стоит первичная обмотка синхронного детектора, убирающей емкостную составляющую приходящего на него сигнала. Затем детектированный сигнал через согласующийся каскад подается на ЭПП-09 и записывается на ленте. Согласующим каскадом является катодный повторитель на лампе 6Н1П. Эта схема позволяет измерять удельные электропроводности от  $10^{-4}$  до  $10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

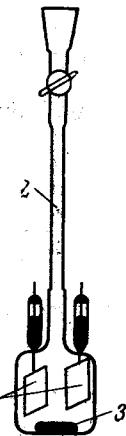


Рис. 1

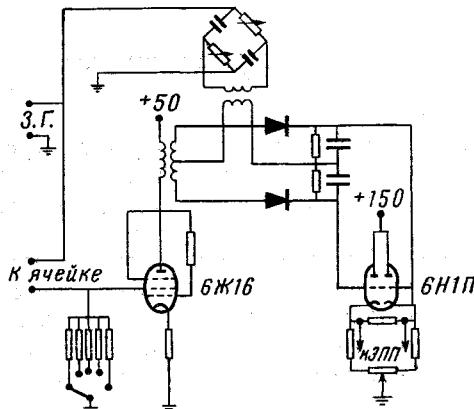


Рис. 2

Рис. 1. Ячейка для полимеризации и измерения электропроводности:

1 — платиновые электроды, 2 — калибранный капилляр, 3 — мешалка

Рис. 2. Принципиальная схема прибора для измерения электропроводности

Очистка исходных веществ и заполнение ячейки описаны в работе [8]. Все измерения проводили при  $25^\circ$ .

### Результаты эксперимента и обсуждение

Исследование электропроводности полимеризующейся системы было начато с измерения электропроводности различных компонентов, входящих в систему, и их комбинаций.

Удельная электропроводность системы ТГФ — АН в зависимости от содержания воды ( $[АН] = 2,3 \text{ моль/л}$ ) выражается следующими цифрами:

Концентрация воды $\cdot 10^3, \text{ моль/л}$	0	1,4	3,9	6,7	11	22
$\times 10^8, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	4	4,5	4,5	4	4	4,2

Удельная электропроводность ТГФ в зависимости от содержания ТЭФ:

Концентрация $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	0	2,27	4,53	6,8	9,05	11,3
$\times 10^8, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	2,6	2,6	2,3	2,6	2,3	2,3

Удельная электропроводность системы ТГФ — ТЭФ в зависимости от содержания воды ( $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}] = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ):

Концентрация воды $\cdot 10^3, \text{ моль/л}$	0	2,5	7,5	21	93
$\times 10^8, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	3,5	3,5	3,5	5	5

Приведенные данные однозначно указывают на то, что в тройных системах ТГФ — АН —  $\text{H}_2\text{O}$  и ТГФ —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$  —  $\text{H}_2\text{O}$  не наблюдается изменения электропроводности. Постоянное значение электропроводности во времени и при различных количествах воды не дает возможности предположить, что активной формой является фосфониевое основание  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}\text{H}]OH$ . Это подтверждается также и тем, что вода является ингибитором полимеризации, а не передатчиком (рис. 3).

Картина резко меняется при добавлении АН в систему ТГФ —  $(C_2H_5)_3P$ . На рис. 4 показано изменение электропроводности в процессе полимеризации. С увеличением количества воды наблюдается более быстрый рост электропроводности до большей величины, тогда как скорость

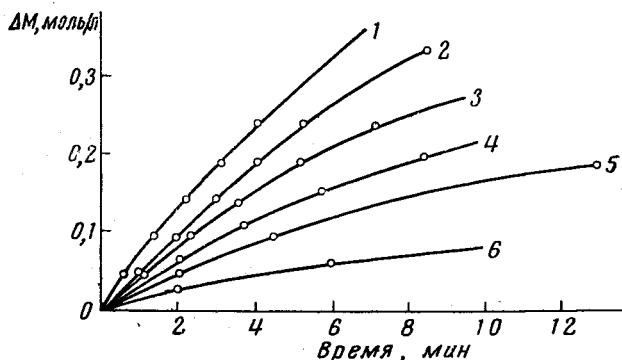


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации акрилонитрила при различном содержании воды.  $\Delta M$  — убыль мономера

$$[\text{H}_2\text{O}] \text{ (моль/л)}: 1 - 1 \cdot 10^{-3}, 2 - 2 \cdot 10^{-3}, 3 - 2,66 \cdot 10^{-3}, \\ 4 - 4 \cdot 10^{-3}, 5 - 7,2 \cdot 10^{-3}, 6 - 14,5 \cdot 10^{-3}$$

полимеризации и выход полимера уменьшаются (рис. 3). Аналогично влияет на кинетику полимеризации и электропроводность добавления метилового спирта. Если построить зависимость предельной электропроводности в координатах  $\chi_{\text{пред}}$  от концентрации воды или концентрации метилового спирта, то оказывается, что предельная электропроводность пропорциональна содержанию воды или спирта (рис. 5).

Естественно было предположить, что увеличение электропроводности может быть обусловлено изменением полярности среды ( $\varepsilon_{\text{ТГФ}} = 7,58$ ,  $\varepsilon_{\text{АН}} = 38$  [9, 10]) или побочными реакциями с нитрильной группой. Для проверки этого предположения была измерена электропроводность смесей ТГФ — ацетонитрил —  $P(C_2H_5)_3 - H_2O$  и ТГФ — бензонитрил —  $P(C_2H_5)_3H_2O$  ( $\varepsilon_{\text{АН}} = 37,5$ ,  $\varepsilon_{\text{БН}} = 25,2$  [11]). Электропроводность указанных систем изменяется незначительно, по сравнению с системой, в которой растворителем является ТГФ, и остается постоянной во времени; так, в случае ацетонитрила она равна  $13 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Добавка воды даже в больших количествах, чем в системе с АН, также не изменяет электропроводность.

Посмотрим, что представляют собой ионы, обуславливающие электропроводность в полимеризующейся системе. Полимер после окончания реакции фильтровали и фильтрат изучали на спектрофотометре CF-4DR. В спектре фильтрата был обнаружен максимум поглощения на длине волны  $315 \text{ мкм}$ . Этот максимум соответствует максимуму поглощения полимера. На рис. 6 показана кривая поглощения фильтрата (кривая 1) и кривая поглощения раствора полимера в диметилформамиде. Сов-

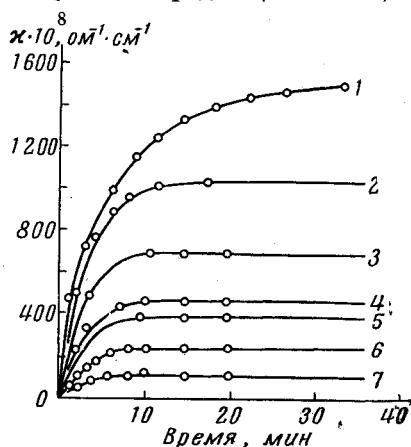


Рис. 4. Изменение электропроводности в процессе полимеризации при различном содержании воды

$$[\text{H}_2\text{O}] \text{ (моль/л)}: 1 - 14,5 \cdot 10^{-3}, 2 - 7,2 \cdot 10^{-3}, \\ 3 - 4 \cdot 10^{-3}, 4 - 2,66 \cdot 10^{-3}, 5 - 2 \cdot 10^{-3}, \\ 6 - 1 \cdot 10^{-3}, 7 - 0$$

падение максимумов поглощения раствора и фильтрата указывает, что низкомолекулярная часть полимера растворяется в смеси ТГФ с АН. Следовательно, одним из ионов является полимерная цепочка, а вторым — ион гидроксила или  $\text{CH}_3\text{O}^-$ . Если цепочка достаточно длинна, то она коагулирует, захватывая соответствующий анион. Если же цепочка короткая, то она остается в растворе и является проводящим катионом.

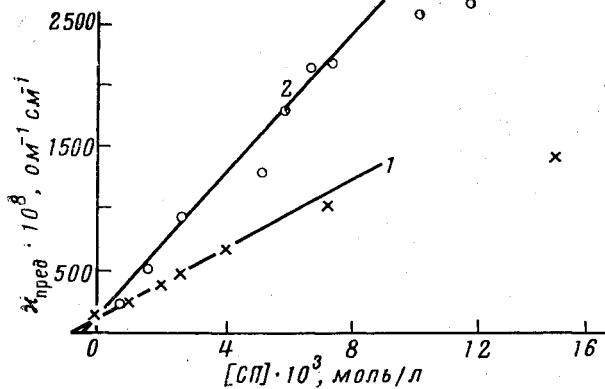


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость предельной электропроводности от добавки воды и метилового спирта (СП):

1 — вода,  $[\text{АН}] = 3,8 \text{ моль/л}$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}] = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ; 2 — спирт,  $[\text{АН}] = 3,8 \text{ моль/л}$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}] = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ .

Рис. 6. Спектры поглощения фильтрата (1) и раствора полимера (2) в диметилформамиде

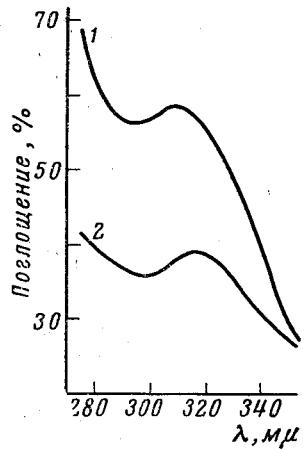


Рис. 6

Можно ожидать, что полимер, не растворимый в ТГФ, после растворения в диметилформамиде должен иметь высокую электропроводность и большую константу диссоциации, так как связь  $\text{P}^+ \dots \text{OH}$  или  $\text{P}^+ \dots \text{O}^- \text{CH}_3$  является ионной. Электропроводность пропорциональна концентрации ионов, и тогда константу диссоциации можно записать так:

$$K_g = a^2 \kappa^2 / c - a\kappa \text{ или } c / \kappa = a + (a^2 / K_g)\kappa, \text{ а степень диссоциации } a = a\kappa / c = (\kappa / c)(c / \kappa)_0, \text{ где } (c / \kappa)_0 = \lim_{\kappa \rightarrow 0} c / \kappa.$$

Прямая в координатах  $c / \kappa$  от  $\kappa$  действительно имеет небольшой наклон, что говорит о большой константе диссоциации (рис. 7). Степень диссоциации даже при достаточно высокой концентрации полимера (22 г/л) равна 0,6.

Были сняты ИК-спектры полимеров, полученных по радикальному и ионному механизмам, в области валентных колебаний группы поглощении в этой области практически отсутствует, а в ионном полимере наблюдается заметная полоса колебаний групп ОН.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что действительно активным центром является биполярный ион, образующийся в результате взаимодействия ТЭФ с молекулой мономера. В результате гибели активного центра при реакции с водой или с метиловым спиртом получается полимерная молекула, диссоциирующая на ионы, которые являются проводниками электрического тока.

## Выходы

1. Исследована электропроводность системы акрилонитрил — триэтилфосфин — тетрагидрофуран — вода (или метиловый спирт) в процессе полимеризации.

2. Электропроводность растет в процессе полимеризации и увеличивается с добавками воды и метилового спирта.

3. Экспериментальные данные подтверждают возможность инициирования полимеризации акрилонитрила триэтилфосфином путем образования биполярного иона и гибель активного центра на полярных добавках с образованием полимера, дающего ионы.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
31 V 1965

## ЛИТЕРАТУРА

4. Б. Л. Е р у с а л и м с к и й, Успехи химии, 32, 1458, 1963.
2. Z. Zlamal, Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden, 1959, III, A14.
3. К. В е с е л ы, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960, секция II, стр. 262.
4. K. Vesely, Pure Appl. Chem., 4, 407, 1962.
5. L. Horner, H. Jurgeleit, K. Klüppel, Liebigs Ann. Chem., 591, 108, 1955.
6. W. Kern, V. Jacks, J. Polymer Sci., 48, 399, 1960.
7. Б. А. Розенберг, Диссертация, 1964.
8. Е. В. Кошетов, Ал. Ал. Берлин, Н. С. Е николоп ян, Высокомолек. соед., 8, 1018, 1966.
9. D. J. Worsfold, S. Waterg, J. Chem. Soc., 1960, 5243.
10. Мономеры, сб. статей, Изд. иностр. лит., 1951, стр. 17.
11. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Органические растворители, Изд. иностр. лит., 1958, стр. 199, 204.

## TO THE NATURE OF ACTIVE CENTER AT ANIONIC POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE WITH TRIETHYLPHOSPHINE

E. V. Kochetov, Al. Al. Berlin, N. S. Enikolopyan

### Summary

Acrylonitrile polymerization initiated by triethylphosphine was studied by electroconductivity technique. The electroconductivity of the polymerizing system grows in course of polymerization. The experimental data confirm that the active center is bipolar ion.