

ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА НИТРИЛАМИ

Т. Я. Смирнова, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев

В настоящее время имеется мало данных, посвященных изучению связи между строением нитрилов и их способностью ингибирировать полимеризацию винильных соединений. Имеются только сведения относительно ингибирирования полимеризации метилакрилата и винилацетата. При исследовании ингибирированной полимеризации метилакрилата [1] было показано, что введение в фенильное кольцо отрицательной группы CN не приводит к появлению ингибирующего эффекта. При полимеризации винилацетата [2] оказалось, что бензонитрил проявляет слабое ингибирующее действие.

В связи с этим интересно было исследовать влияние строения нитрилов на их реакционную способность при полимеризации винилацетата.

Экспериментальная часть

Винилацетат (ВА) очищали от стабилизатора обычным способом [3], перегоняли в токе аргона и затем подвергали предварительной фотополимеризации. После этого мономер отгоняли в токе аргона при остаточном давлении 80 мм. Для работы использовали фракцию с т. кип. 25°/80 мм; n_D^{20} 1,3958.

Ацетонитрил и бенzonитрил были синтезированы по известной методике [4]. Вещества имели следующие константы: ацетонитрил — т. кип. 81,5°; n_D^{20} 1,3442; бенzonитрил — т. кип. 190,7°; n_D^{20} 1,5289.

n-Толунитрил получали методом окислительного аммонолиза [5]*; т. пл. 29°, что хорошо согласуется с литературными данными [6].

Нитрил фенилуксусной кислоты марки ч. перегоняли при остаточном давлении 12 мм; для работы использовали фракцию с т. кип. 105—106°/12 мм, n_D^{20} 1,5242. Терефталонитрил и изофталонитрил были получены методом окислительного аммонолиза и дважды перекристаллизованы из бензола. Терефталонитрил имел т. пл. 222,5°, а изофталонитрил — 162—163°. Дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦПК) перекристаллизовывали из метилового спирта и сушили в вакууме до постоянного веса.

Кинетику полимеризации изучали при химическом и фотохимическом инициировании. Скорость полимеризации измеряли дилатометрическим методом. Коэффициент полимеризации определяли вискозиметрически в бензоле; для вычисления использовали формулу [7]:

$$P = 2,57(100[\eta])^{1,40}.$$

Константу ингибирирования вычисляли по уравнению:

$$B = \beta \cdot \frac{k_z}{k_p} \cdot \frac{Z}{M}.$$

Здесь k_p , k_z — константы роста цепи и взаимодействия полимерного радикала с ингибитором, Z — концентрация ингибитора, M — концентрация мономера. Величина β зависит от детального механизма ингибирирования и для данного случая принят равной 2.

Величину B вычисляли по уравнению:

$$B = \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} \right)_{w/M^2}.$$

Здесь w и M — скорость полимеризации и концентрация мономера. P и P_0 — средняя длина полимерных цепей в присутствии и в отсутствие ингибитора при том же значении w/M^2 .

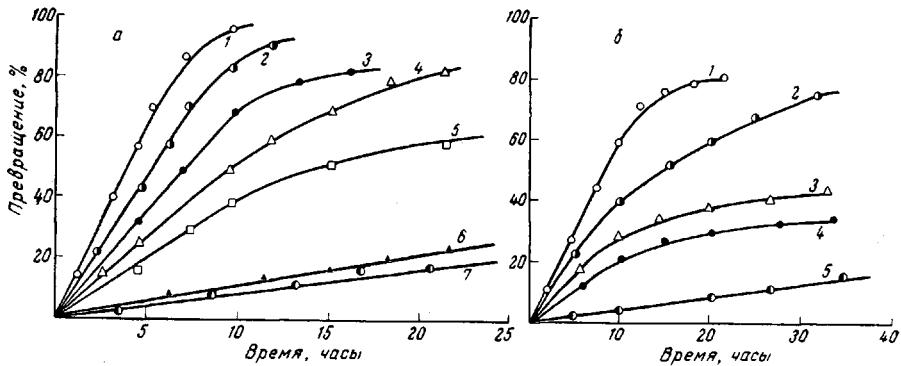
Результаты и их обсуждение

Исследование кинетики химически инициированной полимеризации ВА в присутствии нитрилов проводили с использованием в качестве инициатора ДЦПК ($1,61 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Результаты представлены на рисунке a. Как видно из рисунка, уже при неглубоких степенях превра-

* *n*-Толунитрил, изофталонитрил и терефталонитрил были предоставлены лабораторией полупродуктов ИХН АН КазССР.

щения наблюдается ингибирующее действие нитрилов. При той же температуре были проведены опыты по фотосенсибилизированной дibenзоилом полимеризации ВА. На рисунке, б представлены кинетические кривые фотополимеризации ВА в присутствии сенсибилизатора и сенсибилизатора с добавками нитрилов.

В отличие от химически инициированной полимеризации, при фотополимеризации наблюдается значительное понижение скорости полимеризации при глубоких степенях превращения. Это, по всей вероятности, мож-



Кинетические кривые полимеризации ВА, инициированной:

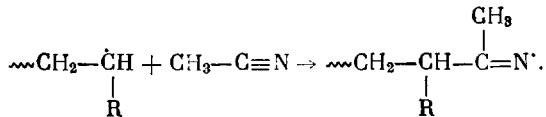
а — ДЦПК ($1,61 \cdot 10^{-2}$ моль/л), в присутствии нитрилов: 1 — нитрил отсутствует; 2 — ацетонитрил, $8,95 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3 — бензонитрил, $3,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4 — толунитрил, $3,16 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 5 — террафталонитрил, $1,51 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 6 — нитрил фенилуксусной кислоты, $3,18 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 7 — изофталонитрил, $1,56 \cdot 10^{-2}$ моль/л
б — дibenзоилом ($2,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л), в присутствии нитрилов: 1 — нитрил отсутствует; 2 — ацетонитрил, $8,95 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3 — бенzonитрил, $9,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4 — террафталонитрил, $6,15 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 5 — изофталонитрил, $6,68 \cdot 10^{-2}$ моль/л

но объяснить тем, что продукты взаимодействия сенсибилизатора с нитрилами вступают в дальнейшую реакцию обрыва.

По возрастающей реакционной способности нитрилы располагаются в следующий ряд: ацетонитрил < бензонитрил < толунитрил < террафталонитрил < нитрил фенилуксусной кислоты < изофталонитрил.

Отношение k_2 / k_p было определено по методу, впервые предложенному Майо [8] и разработанному Багдасарьяном [9]. Результаты опытов приведены в таблице.

Взаимодействие радикалов с ацетонитрилом, в основном, протекает по механизму присоединения к нитрильной группе:



Коршак с сотр. [11] при исследовании реакции малонового нитрила с перекисью отмечают то, что реакция идет в значительной степени с участием нитрильной группы. Однако это не исключает другого механизма присоединения, например для толунитрила, который содержит реакционноспособные С — Н-связи.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают предложенный механизм присоединения ацетонитрила. Так, например, ИК-спектр продукта, полученного при полимеризации ВА в присутствии ацетонитрила при мольном соотношении 1 : 4 при 60° , имеет полосу поглощения в области 1650 cm^{-1} , характерную для валентных колебаний C=N в открытой цепи ($1665-1630 \text{ cm}^{-1}$). Наблюдаются также поглощение в области 1730 cm^{-1} (валентные колебания C=O $1800-1735 \text{ cm}^{-1}$), в области 1250 cm^{-1} (валентные колебания C — O — C, $1250-1000 \text{ cm}^{-1}$), в области 1450 cm^{-1} (деформа-

ционные колебания CH_2 , 1450—1460 см^{-1}) и поглощение в области 1380 см^{-1} (деформационные колебания CH_3 , 1380—1370 см^{-1}).

Данные элементарного анализа продукта следующие (%): N 0,7; 0,65; C 55,15; 55,26; H 7,02; 7,07. Высокий молекулярный вес (40 000) указывает на то, что основным механизмом взаимодействия нитрила с радика-

Полимеризация винилацетата в присутствии нитрилов
(40°; концентрация ДЦПК $1,61 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Ингибитор	Концентрация ингибитора · 10^2 , моль/л	$w \cdot 10^6$, моль/л·сек	\bar{P}	$\frac{k_z}{k_p}$	$k^{*}z$, л/моль·сек
Без ингибитора	—	364	10 200	—	—
Ацетонитрил	8,95	280	10 000	1,04	0,14
Бензонитрил	3,70	241	7 340	48,6	6,71
Толуонитрил	3,16	224	6 010	102,0	13,81
Нитрил фенилуксусной кислоты	3,18	46,8	2 120	550	76,00
Терефталонитрил	1,51	187	4 000	226	31,20
Изофталонитрил	1,56	34,3	2 240	1040	143,50

* Была использована k_p , определенная в работе [10].

лами является реакция сополимеризации по нитрильной группе, тогда как реакция передачи цепи не является определяющей.

Выводы

1. Исследовано влияние ряда нитрилов на полимеризацию винилацетата.
2. Определены константы ингибирования для изученных нитрилов.
3. Показано, что основным механизмом взаимодействия ацетонитрила с радикалами является реакция сополимеризации по нитрильной группе..

Институт химических наук АН КазССР

Поступила в редакцию
24 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
2. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 34, 4110, 1960.
3. П. Фрам, Сб. Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1951.
4. V. Braun, Rudolf, Ber., 67, 1769, 1934.
5. Б. В. Суровов, С. Р. Рафикова, Ж. прикл. химии, 32, 1837, 1963.
6. Синтезы органических препаратов, Изд-во иностр. лит., 1949, сб. 1, стр. 391.
7. N. Furtman, R. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3281, 1954.
8. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2324, 1943.
9. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 1319, 1958.
10. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
11. С. А. Сосин, В. В. Коршак, В. А. Васнецов, Е. Л. Баранов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1644.