

УДК 66.095.26:678.745

**ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
АКРИЛОНИТРИЛА, ИНИЦИИРУЕМУЮ ИОНАМИ
ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ**

Г. Б. Карпенко, А. И. Езриев, Е. С. Роскин

Основным недостатком полимеризации акрилонитрила, инициируемой ионами четырехвалентного церия, является длительный индукционный период [1—7] и образование плохо растворимых полимеров [8]. Нами найдено [9], что на полимеризацию акрилонитрила, инициируемую Ce^{4+} в водной среде, существенное влияние оказывают добавки некоторых солей, в частности, хлоридов или бромидов катионов I и II аналитической группы.

Методика эксперимента и результаты

Исходные вещества. Акрилонитрил имел т. кип. 77—78°; церийаммоний-нитрат, хлориды, бромиды, иодиды, фториды, нитраты, сульфаты — вещества квалификации ч.д.а. или х.ч.

Опыты с различными концентрациями солей. В цилиндр емкостью 10 мл вносили 5—6 мл водного раствора соли заданной концентрации, затем добавляли 0,8 мл акрилонитрила, 0,45 мл 0,1 M церийаммонийнитрата в 1 M азотной кислоте (0,064% Ce^{4+}), объем доводили тем же раствором соли до 10 мл (рН смеси оказывались равными ~ 1), смесь встряхивали, гомогенный раствор переносили в стаканчик на 30 мл, покрывали и оставляли при комнатной температуре. Индукционный период отсчитывали от момента слияния всех компонентов до начала помутнения смеси, после чего отсчитывали 1 час на реакцию. Образовавшийся осадок продавливали через сито, многократно промывали водой, отсасывали на предварительно взвешенный фильтр, еще 2—3 раза промывали водой и сушили при 60—70° до постоянного веса.

В контрольном опыте вместо раствора соли добавляли воду.

Опыты с возрастающей концентрацией Ce^{4+} проводили подобным же образом, но концентрация солей была постоянной: хлоридов 2 н., бромидов 0,01 н..

**Влияние солей металлов на полимеризацию акрилонитрила, инициируемую Ce^{4+}
при комнатной температуре**

(Концентрации: хлоридов — 2 н., бромидов — 0,01 н., Ce^{4+} — 0,064%; рН = 1;
продолжительность полимеризации 1 час)

Соль	Продолжительность индукционного периода, мин.	Выход полимера, %	Соль	Продолжительность индукционного периода, мин.	Выход полимера, %
Без соли	100—120	15—20	BaCl_2	1	86,11
KCl	0—1	84,63	CaCl_2	2	84,02
NaCl	0,5—1	86,19	SrCl_2	2	85,36
LiCl	1,5—2	83,59	KBr	3	81,47
RbCl	1	85,27	NaBr	2	80,67
CsCl	1	83,94	LiBr	3	79,81
NH_4Cl	2	84,64	NH_4Br	3	80,14
MgCl_2	2	85,70			

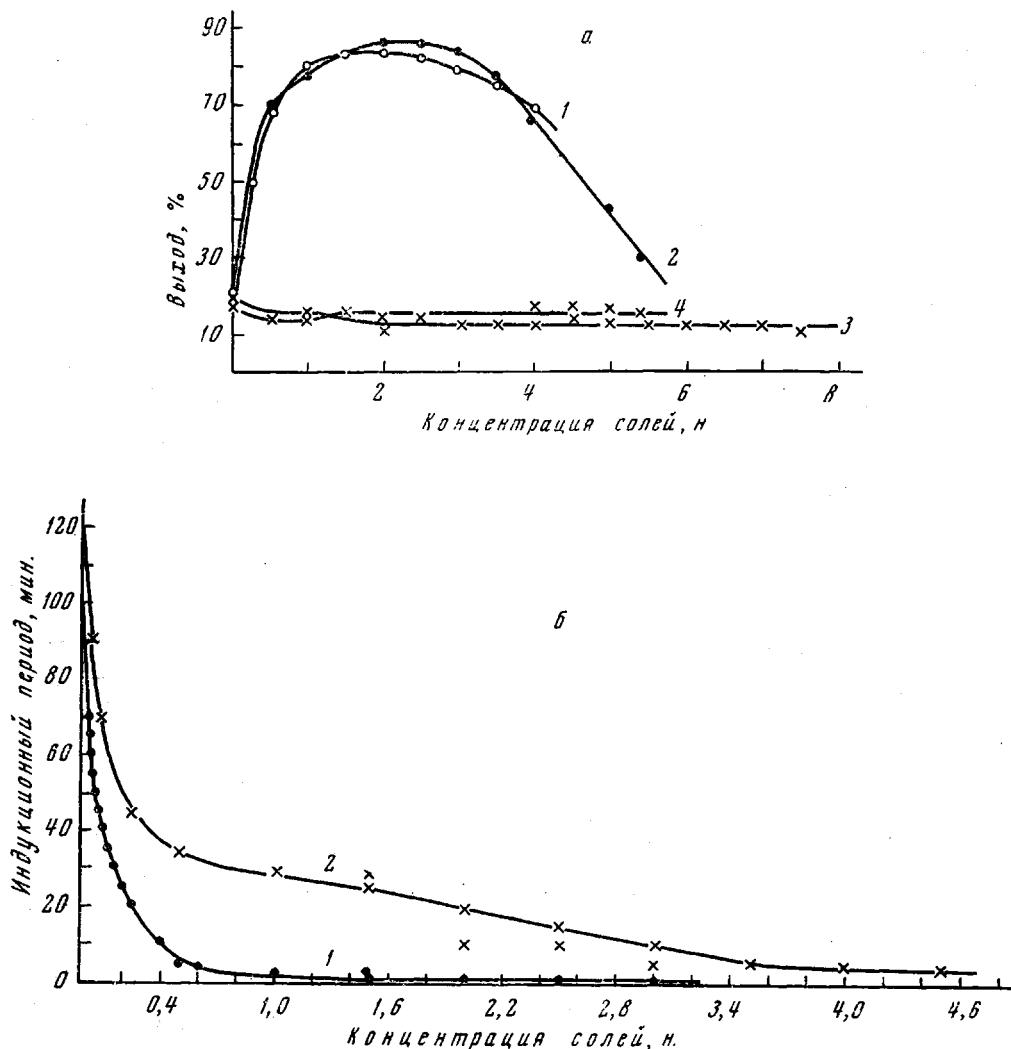


Рис. 1. Зависимость выхода полиакрилонитрила (а) и индукционного периода (б) от концентрации хлоридов и нитратов:
а: 1 — KCl ; 2 — NaCl ; 3 — NaNO_3 ; 4 — $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, б: 1 — хлориды K и Na ; 2 — нитраты Na и Sr . Условия полимеризации — см. таблицу

а церийаммонийнитрат (в виде 0,1 M раствора в 1 M азотной кислоты) добавляли все возрастающее количество. pH смеси поддерживали не более чем одним добавлением 1 M азотной кислоты.

Влияние хлоридов и бромидов металлов на полимеризацию акрилонитрила показано в таблице.

Из таблицы видно, что входящий в соль катион практически не влияет ни на выход полимера, ни на продолжительность индукционного периода. На рис. 1, а, где представлены лишь две кривые зависимости выхода полимера от концентрации хлоридов, указанных в таблице, видно, что практически они совпадают между собой и проходят через максимум при концентрации хлоридов ~ 2 н., причем выход полимера достигает 85 %. Соответствующее изменение продолжительности индукционного периода показано на рис. 1, б кривой 1, откуда видно, что с увеличением концентрации хлоридов индукционный период резко уменьшается, и при концентрации хлоридов более 0,5 н. уже практически отсутствует.

Исследования показали, что концентрация, наиболее эффективная для хлоридов (~ 2 н.), в случае бромидов ингибирует полимеризацию акрилонитрила: полимеризация с бромидами идет при концентрации их лишь примерно в 200 раз меньшей.

На рис. 2, где дана зависимость выхода полимера от концентрации бромидов, представлены также лишь две из практически совпадающих между собой зависимо-

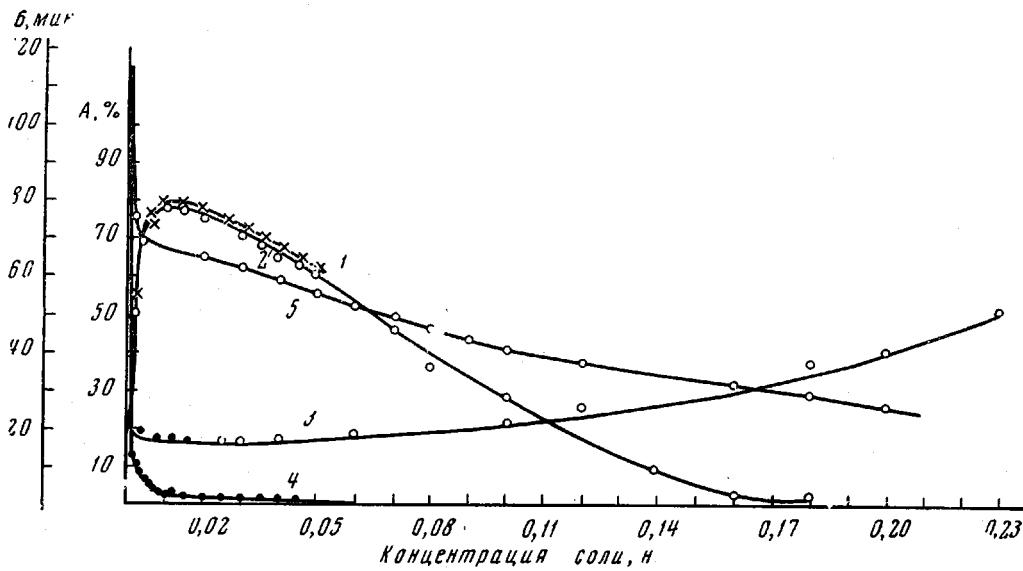


Рис. 2. Влияние малых концентраций солей на выход полиакрилонитрила (*A*) и величину индукционного периода (*B*):

1, 4 — KBr; 2 — NaBr; 3, 5 — NaCl. Условия полимеризации — см. таблицу

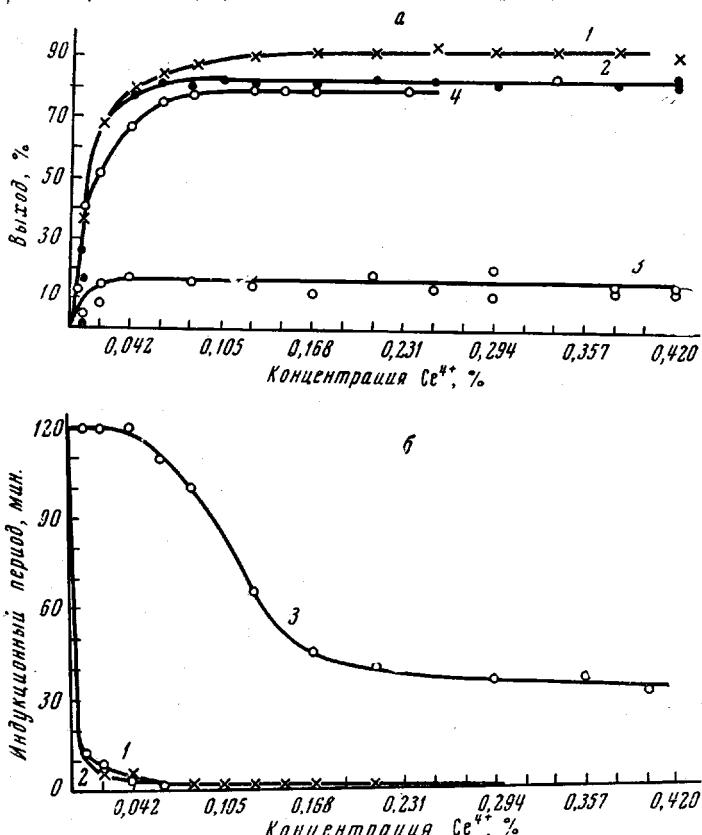


Рис. 3. Зависимость выхода полиакрилонитрила (*a*) и продолжительности индукционного периода (*б*) от концентрации Ce⁴⁺:

1 — 2 н. KCl; 2 — 0,01 н. KBr; 3 — в отсутствие солей (в воде); 4 — в отсутствие солей, но с предварительным нагреванием смеси перед полимеризацией до 55—60°

стей (кривые 1 и 2), проходящие через максимум при концентрации бромидов 0,01 н., причем выход полимера достигает 80%. На этом же рисунке представлено соответствующее указанным кривым изменение продолжительности индукционного периода и для сравнения дано также изменение продолжительности индукционного периода при той же концентрации для хлоридов. Как видно, при введении бромидов индукционный период резко уменьшается, и при концентрации их более 0,005 н. он практически отсутствует; хлориды при тех же концентрациях оказывают незначительное влияние как на индукционный период, так и на выход полимера.

Влияние изменения концентрации Ce^{4+} на выход полимера при постоянных концентрациях хлорида и бромида, а также без солей (в воде) представлено на рис. 3; для сравнения здесь же дана кривая полимеризации, взятая из предыдущего сообщения [5] — изменение выхода полимера при тех же концентрациях Ce^{4+} без добавок солей, но с предварительным нагреванием реакционной смеси до начала помутнения (50—60°). Как видно, присутствие хлоридов увеличивает максимальный выход полимера на 15%, а присутствие бромидов — на 5%.

При низких концентрациях Ce^{4+} ускоряющее влияние указанных количеств хлоридов и бромидов идентично.

Полимеры, полученные в присутствии хлоридов или бромидов, легко растворимы в диметилформамиде; полимеры, полученные без солей (как с предварительным нагреванием реакционной смеси, так и при комнатной температуре), в большинстве случаев набухают, но не растворяются в диметилформамиде.

Если сравнить кривые 1 на рис. 1, а и 3, а, то видно, что концентрация Ce^{4+} 0,064%, оказавшаяся почти оптимальной для бромидов (выход 83% вместо 80%), не является оптимальной для хлоридов: максимальный выход полимера, приведенный на рис. 1 (85%), может быть увеличен до 95%, если увеличить концентрацию Ce^{4+} до 0,15% (рис. 3, а, кривая 1).

В присутствии хлоридов и бромидов увеличение концентрации Ce^{4+} резко уменьшает индукционный период, который при концентрации Ce^{4+} более 0,021% практически отсутствует. В отсутствие хлоридов и бромидов при увеличении концентрации Ce^{4+} индукционный период медленно уменьшается и при концентрации Ce^{4+} 0,42% составляет 30 мин.

В присутствии иодидов полимеризация акрилонитрила не происходит; наблюдается лишь обильное выделение иода.

В присутствии фторидов полимеризации нет, так как происходит моментальная реакция их с инициатором: смесь обесцвечивается и появляется слабое помутнение.

Результаты полимеризации в присутствии нитратов представлены на рис. 1, а двумя практически совпадающими кривыми 3 и 4 без максимума; нитраты не увеличивают выход полимера, но несколько понижают продолжительность индукционного периода, который исчезает только при концентрациях нитратов более 3,5—4 н.

Добавление сульфатов увеличивает продолжительность индукционного периода до 5—6 час., а выход полимера достигает 10—15% только через несколько суток (вместо 1 часа в других опытах).

Обсуждение результатов

Об ускоряющем действии на полимеризацию хлоридов и бромидов (но не в присутствии Ce^{4+}) сообщили Бредерек с сотр. [10]. В их исследованиях, в отличие от наших, одинаковые концентрации хлоридов и бромидов действуют одинаково; в наших исследованиях концентрация, оптимальная для хлоридов, является ингибирующей для бромидов: для последних нужна концентрация примерно в 200 раз меньшая.

Если рассмотреть окислительно-восстановительные потенциалы анионов галогенов и Ce^{4+} , то видно, что Ce^{4+} способен окислять все анионы галогенов (кроме аниона фтора) до элементарных галоидов: $\text{F}^{\cdot-} \rightarrow \text{F}^0$ — 2,85 в, $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ — 1,61 в, $\text{Cl}^{\cdot-} \rightarrow \text{Cl}^0$ — 1,36 в, $\text{Br}^{\cdot-} \rightarrow \text{Br}^0$ — 1,07 в, $\text{I}^{\cdot-} \rightarrow \text{I}^0$ — 0,62 в.

Естественно, что эти окислительно-восстановительные реакции идут с образованием атомарных галоидов, которые в дальнейшем, рекомбинируя, превращаются в молекулярные галоиды. Однако в присутствии ненасыщенных соединений атомарные галоиды могут присоединяться к двойной связи, инициируя таким образом полимеризацию.

Из рассмотрения величин окислительно-восстановительных потенциалов понятно, что по скорости реакции с катионами церия ионы галоидов располагаются в ряд: $\text{I}^{\cdot-} \gg \text{Br}^{\cdot-} \gg \text{Cl}^{\cdot-}$. Однако образующийся атомарный иод является очень мало активным радикалом и не способен присоединяться к двойной связи акрилонитрила и инициировать его полимеризацию. Поэтому атомы иода, даже в присутствии акрилонитрила, рекомбинируют

друг с другом с образованием I_2 . Атомы брома и хлора легко присоединяются к молекуле акрилонитрила и инициируют ее полимеризацию. Так как ионы брома реагируют с Ce^{4+} гораздо быстрее, чем ионы хлора, введение ионов брома ускоряет полимеризацию акрилонитрила при более низких концентрациях, чем ионов хлора. В то же время при очень больших концентрациях ионов брома реакция между ним и Ce^{4+} происходит слишком быстро, весь Ce^{4+} переходит в Ce^{3+} , и реакция инициирования быстро прекращается.

С этой точки зрения ионы фтора, которые не могут быть окислены Ce^{4+} , не должны влиять на полимеризацию акрилонитрила, инициируемую Ce^{4+} . Тот факт, что в присутствии ионов фтора инициирование полимеризации акрилонитрила полностью прекращается, по-видимому, можно объяснить тем, что ионы фтора и Ce^{4+} образуют очень прочный и нерастворимый в воде комплекс CeF_4 , за счет чего Ce^{4+} выводится из реакции (мгновенное обесцвечивание смеси и помутнение).

Влияние аниона сульфата также, по-видимому, связано с образованием комплексных сульфатов церия, в которых Ce^{4+} гораздо менее реакционноспособен, чем в виде нитратов [11].

Выводы

1. Найдено, что гетерофазная полимеризация акрилонитрила в водной среде, инициируемая Ce^{4+} при комнатной температуре, сильно ускоряется присутствием хлоридов или бромидов: продолжительный (1–2 часа) индукционный период практически исчезает, а выход полимера увеличивается с 15–10% до 95% с хлоридами и до 85% с бромидами. Полимер хорошо растворим в диметилформамиде, в отличие от полимера, полученного в отсутствие солей.

2. На выход полимера и продолжительность индукционного периода не влияют входящие в хлорид или бромид катионы, но влияет концентрация ионов хлора или брома: с эквивалентными количествами различных хлоридов или различных бромидов получаются одинаковые выходы полимера и продолжительности индукционных периодов. Наибольший выход полимера получается при концентрации хлоридов ~ 2 н., а бромидов $\sim 0,01$ н.

3. Иодиды ингибируют полимеризацию; фториды реагируют с инициатором, в их присутствии полимера не образуется. Нитраты не увеличивают выход полимера, но сокращают индукционный период; сульфаты увеличивают индукционный период в 2–3 раза (до 5–6 час.) и уменьшают выход полимера.

4. Дано объяснение полученных результатов, учитывающее образование атомов галоидов при реакции Ce^{4+} с ионами хлора, брома, иода и выведение из реакции Ce^{4+} за счет комплексообразования его с ионами фтора и серной кислоты.

Институт текстильной
и легкой промышленности
имени С. М. Кирова

Поступила в редакцию
21 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. R. Basson, Trans Faraday Soc., 42, 140, 1946.
2. J. Saldick, J. Polymer Sci., 19, 73, 1956.
3. G. Mino, S. Kaiser et al., J. Polymer Sci., 31, 242, 1958.
4. Р. М. Лившиц, З. А. Роговина и др., Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 12; Высокомолек. соед., 6, 655, 1964; Изв. ВУЗов, Технология текст. пром-сти, 1963, № 4, 95.
5. Е. С. Роскин, Г. Б. Карпенко, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 10, 834, 1967.
6. S. Kimura, M. Imoto, Makromolek. Chem., 42, 140, 1960.
7. A. A. Katai, V. K. Kulshrestha, R. H. J. Polymer Sci.. Marchessault, C2, 403, 1963.

8. E. H. Cornish, Makromolek. Chem., **64**, 210, 1963.
 9. Е. С. Роскин, Г. Б. Карпенко, Авт. свид. 1017228, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 19.
 10. H. Bredereck et al., Makromolek. Chem., **18/19**, 431, 1956; **1956**; **29**, 117, 131, 1959; **36**, 67, 1960; **69**, 154, 1963; **92**, 70, 1966; **99**, 96, 1966; Ber., **89**, 731, 1956; **92**, 2628, 1958; **93**, 1284, 2415, 1960; Angew. Chem., **68**, 306, 1956, **69**, 313, 1957; **70**, 73, 503, 1958; **71**, 340, 1959.
 11. T. J. Hardwick, E. Robertson, Canad. J. Chem., **29**, 828, 1951.
-

EFFECT OF SOME SALTS ON ACRYLONITRILE POLYMERIZATION INITIATED WITH Ce⁴⁺—IONS

G. B. Karpenko, A. I. Ezritelov, E. S. Roskin

Summary

Heterophase polymerization of acrylonitrile in aqueous medium initiated with Ce⁴⁺ (ceric ammonium nitrate in HNO₃) is accelerated with chlorides and bromides of cations of I or II analytical groups at room temperature. Induction period is reduced from 1–2 hours to practically zero, polymer yield is increased from 15–20 to 95% (with chlorides) or to 83% (with bromides). Possible reaction mechanism is given.