

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 2

УДК 541.64:547.398:546.655

СТРОЕНИЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО
ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, ИНИЦИИРОВАННОЙ ИОНАМИ
ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ В ПРИСУТСТВИИ
НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ

Г. Б. Карпенко, А. И. Езриев, Е. С. Роксин,
Р. Н. Шелудько

Исследование строения полиакрилонитрила, полученного гетерофазной полимеризацией в воде, инициируемой ионами четырехвалентного церия (цери-ионами) в присутствии хлорид-(2 г-ион/л) или бромид-(0,01 г-ион/л) ионов, показало, что он не содержит церия (определенного микросжиганием и эмиссионным спектральным анализом). Определение галоидов (микрометодом Шёнегера, а также с помощью радиоактивного бромида калия, меченного изотопом ^{82}Br), показало, что среднее содержание атомов хлора 0,43, а атомов брома 0,49–0,52 в макромолекуле полиакрилонитрила. Это доказывает, что примерно половина цепей инициируется атомами хлора или брома, в то время как другая половина инициируется свободными радикалами, не содержащими галоидов. Предложен механизм процесса, основанный на окислительно-восстановительной реакции цери-ионов с хлорид-, бромид- и иодид-ионами, приводящий к образованию атомарных галоидов, способного инициировать полимеризацию (хлор, бром), или не способных инициировать полимеризацию молекуллярного иода. Действие фторид- и сульфат-ионов объясняется комплексообразованием их с цери-ионами, в результате чего цери-ионы выводятся из реакции, и полимеризация не идет.

Нами было показано [1–6], что на гетерофазную полимеризацию акрилонитрила (АН) в воде, инициируемую ионами четырехвалентного церия (пери-ионами), сильное влияние оказывают хлориды и бромиды катионов I и II аналитической группы: при их введении индукционный период сокращается с 1–2 час. практически до нуля, выход полимера увеличивается от 15–20 до 80–86%. Оптимальными оказались концентрации хлоридов 2 г-экв/л, бромидов – 0,01 г-экв/л. Характеристическая вязкость ПАН резко падает с введением как хлорид-, так и бромид-ионов и при оптимальных их концентрациях достигает величины 1,5–3,0 дL/g, т. е. наиболее приемлемой для получения волокон.

В данной работе для выяснения механизма реакции исследовали строение ПАН, полученного инициированием цери-ионами в присутствии хлорид- и бромид-ионов, а именно наличие в его макромолекулах атомов церия, а также атомов хлора или брома. В отсутствие галогенидов получается нерастворимый ПАН, который поэтому на присутствие церия не исследовали.

Исследовали образцы ПАН, полученного инициированием цери-ионами в присутствии хлорид- и бромид-ионов по описанной ранее методике [1–3], с $M=150\,000$, 100 000, 50 000 и 25 000; каждый образец делили на две порции, обрабатывавшиеся самостоятельно (для проверки сходимости опытов). Образцы многократно (до постоянства результатов) переосаждали из минимального количества ДМФ избытком воды, тщательно промывали, отсасывали, сушили при 60–70° и анализировали.

Определение церия в образах производили двумя методами: сжиганием образцов и эмиссионным спектральным анализом; в последнем случае для количественной оценки содержания церия использовалась аналитическая линия с длиной волны 3201,7 Å [7]. Точность обоих методов 0,01%.

Определение галоидов производили микрометодом Шёнегера [8], а также с помощью радиоактивного бромида калия, меченного изотопом ^{82}Br (период полураспада

Таблица 1

Результаты анализа полиакрилонитрила на содержание церия

$M \cdot 10^{-3}$	n	Содержание Ce, %			$M \cdot 10^{-3}$	n	Содержание Ce, %				
		найдено		вычис- лено (из расчета 1 атом в макро- молекуле)			найдено		вычис- лено (из расчета 1 атом в макро- молекуле)		
		сжи- ганием	эмиссион- ным спектраль- ным анализом				сжи- ганием	эмиссион- ным спектраль- ным анализом			
150	2	0,180		0,070	50	1	0,320		0,280		
	3		0,092			2	0,100				
	4	0,102	0,056			3	0,041				
	5		0,040			5	0,010				
	6	0,052	0,036			7	0,000				
	7		0,017								
	8	0,008	0,010			25	0,360		0,560		
	9	0,003	0,005			2	0,160				
	10	0,002	0,000			4	0,042				
	11	0,000				6	0,020				
						7	0,009				
100	1	0,220		0,140		9	0,002				
	3	0,122				10	0,000				
	5	0,060									
	8	0,008									
	9	0,002									
	10	0,000									

35,3 часа, максимальная энергия α - и γ -излучений соответственно 0,44 и 0,25–1,48 МэВ). Ввиду малого периода полураспада применявшегося изотопа приходилось вводить поправку на его распад за время эксперимента. Предварительными опытами установлено, что полимеризацией под влиянием радиоактивного излучения ^{82}Br можно пренебречь: в условиях опыта за 1 час выдерживания реакционной смеси, не содержащей инициатора, в контакте с индикатором полимеризации не наблюдалось.

Исследование наличия в макромолекулах ПАН атомов церия. По этому поводу литературные данные противоречивы. В отличие от Сантаппы с сотр. [9], не обнаруживших церия в макромолекулах ПММА, Норриш [10] нашел церий в макромолекулах ПАН. Более подробные исследования Нариты с сотр. [11, 12] показали присутствие на конце каждой молекулы ПММА и полиакриламида по одному атому церия, связанному химической (а не ионной) связью; при этом оказалось, что чем выше концентрация цери-ионов в исходной смеси, тем ниже ММ получающегося полимера и тем больше содержание в нем церия [13].

В табл. 1 представлена зависимость содержания церия от числа переосаждений, ПАН различной ММ, полученного инициированием цери-иона в присутствии хлорид- и бромид-ионов и видно, что содержание церия во всех случаях падает до нуля. Таким образом, данные наших исследований не показали наличия атомов церия в макромолекулах ПАН.

Исследование наличия в макромолекулах ПАН атомов галоидов. Об ускоряющем действии хлоридов и бромидов на полимеризацию некоторых виниловых соединений (в отсутствие цери-ионов) сообщили Бредерек с сотр. [14, 15]. Согласно их результатам, в отличие от наших, хлориды и бромиды действуют одинаково. В некоторых случаях галоид встраивается в цепь полимера, что было доказано авторами с применением ^{36}Cl , причем оказалось, что на каждую макромолекулу приходится 0,15 атомов хлора [15].

В табл. 2 приведены зависимости содержания хлора, в табл. 3 – брома в ПАН различной ММ от числа переосаждений. Наличие брома в макромолекулах ПАН изучали также с помощью радиоактивного КBr с меченым атомом брома ^{82}Br . Результаты изменения радиоактивности ПАН при повторных переосаждениях представлены в табл. 4.

Таблица 2

Результаты анализа полиакрилонитрила на содержание хлора

$M \cdot 10^{-3}$	n	Содержание Cl, %		Найдено число атомов хлора в одной макромолекуле
		найдено	вычислено (из расчета 1 атом в макромолекуле)	
100	1	0,080	0,0355	0,479
	2	0,040		
	4	0,031		
	6	0,016		
	8	0,018		
	9	0,018		
50	1	0,120	0,0701	0,324
	2	0,049		
	3	0,030		
	6	0,026		
	8	0,027		
25	1	0,222	0,142	0,423
	2	0,071		
	3	0,062		
	4	0,058		
	6	0,057		
	8	0,058		

Среднее 0,432

Таблица 3

Результаты анализа полиакрилонитрила на содержание брома

$M \cdot 10^{-3}$	n	Содержание Br, %		Найдено число атомов брома в одной макромолекуле
		найдено	вычислено (из расчета 1 атом в макромолекуле)	
100	1	0,129	0,08	0,550
	2	0,090		
	3	0,070		
	5	0,049		
	7	0,042		
	9	0,041		
50	1	0,200	0,16	0,400
	3	0,105		
	5	0,062		
	7	0,061		
	8	0,060		
25	1	0,378	0,32	0,488
	2	0,293		
	3	0,220		
	4	0,182		
	5	0,163		
	7	0,155		
	8	0,156		
	9	0,154		

Среднее 0,490

Как видно из табл. 2—4, среднее содержание в макромолекулах ПАН атомов хлора равно 0,43, а атомов брома — 0,49—0,52. Полученные данные доказывают предложенный нами ранее [1, 2] механизм инициирования полимеризации пери-ионами в присутствии различных солей — галогенидов, нитратов и сульфатов — катионов I и II аналитической группы.

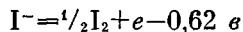
Таблица 4

**Падение содержания радиоактивного брома в полиакрилонитриле
при повторных переосаждениях из ДМФ**
(Исходная активность ^{82}Br , введенного в раствор, 352 000 имп/мин.;
количество бромида калия 0,045 г; выход полимера 1,0 г (78%);
 $M=150\ 000$; фон прибора 40–50 имп/мин)

n	Радиоактивность * полимера, имп/мин	Содержание Br, %		Найдено число атомов в макромолекуле
		найдено	вычислено (из расчета 1 атом в макромолекуле)	
1	2450	0,310	0,060	
2	750	0,096		
3	370	0,047		
4	225	0,029		
5	217	0,028		
6	218	0,028		0,520

* Активность дана за вычетом фона и приведена ко времени измерения исходной смеси.

Если рассмотреть значения окислительно-восстановительных потенциалов ионов церия и галоидов, то видно, что ионы церия способны окислить анионы всех галоидов, кроме аниона фтора, до элементарных галоидов



Естественно, что окислительно-восстановительные реакции идут с образованием атомарных галоидов, которые, в дальнейшем рекомбинируя, превращаются в молекулярные галоиды. Однако в присутствии ненасыщенных соединений атомарные галоиды могут еще до рекомбинации присоединяться по их двойным связям, инициируя, таким образом, полимеризацию.

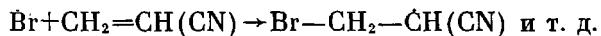
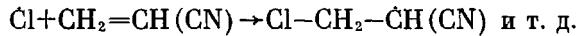
Согласно значению потенциалов по активности в реакции с цери-ионами анионы галоидов располагаются в ряд $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Однако образующийся атомарный иод является очень малоактивным радикалом и не способен присоединяться к АН и инициировать его полимеризацию. Поэтому атомы иода, даже в присутствии АН, рекомбинируют друг с другом с образованием молекулярного иода (пожелтение смеси). Атомы Br и Cl, образующиеся реакцией соответствующих анионов с ионами церия, легко присоединяются к молекуле АН и инициируют его полимеризацию. При этом, поскольку бромид-ионы реагируют с цери-ионами гораздо энергичнее, чем хлорид-ионы, введение бромид-ионов ускоряет полимеризацию при более низких концентрациях; в то же время при очень высоких концентрациях бромид-ионов восстановление цери-ионов происходит слишком быстро, и из-за отсутствия цери-ионов инициирование прекращается.

С этой точки зрения фторид-ионы не должны были бы влиять на процесс полимеризации АН, инициируемый цери-ионами. Однако в присутствии фторид-ионов инициирование полимеризации АН полностью прекращается, что объясняется образованием очень прочного, нерастворимого в воде комплекса CeF_4 , в виде которого цери-ионы и выводятся из реакции.

Влияние сульфат-ионов также связано с образованием относительно прочных, хотя и растворимых в воде комплексных соединений, в которых цери-ионы гораздо менее реакционноспособны, чем в виде нитрат-

ионов, что приводит к значительному замедлению процесса инициирования по сравнению с инициирующим действием цери-нитратов.

Известно, что хлорид- и бромид-ионы также способны к комплексообразованию; можно предположить, что инициирование полимеризации цери-ионами в присутствии хлорид- и бромид-ионов протекает через следующие стадии:



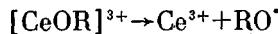
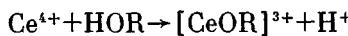
Более низкий окислительно-восстановительный потенциал бромид-ионов по сравнению с хлорид-ионами, по-видимому, приводит к большей скорости распада комплексов $[\text{CeBr}]^{3+}$ и пропорционально к большей скорости полимеризации. Из полученных данных следует, что количество грамм-эквивалентов хлорид-ионов в 200 раз большее, чем бромид-ионов, оказывает примерно одинаковый эффект на полимеризацию.

В отсутствие хлорид- и бромид-ионов инициирование полимеризации АН цери-ионами протекает через аналогичные стадии

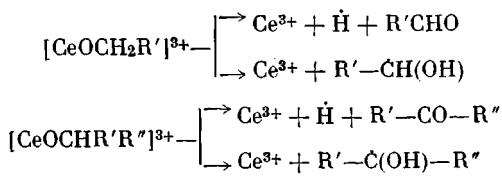


В пользу образования промежуточного комплекса $[\text{CeOH}]^{3+}$ говорит значительная склонность цери-солей к гидролизу. Низкая степень инициирования ионами $[\text{CeOH}]^{3+}$ может быть связана с высоким окислительно-восстановительным потенциалом реакции $\text{HO}^\cdot - e \rightarrow \text{HO}^-$.

Подобным же образом можно объяснить активирующе влияние спиртов на инициирование полимеризации цери-ионами



Естественно предположить, что ускорение полимеризации в присутствии спиртов по сравнению с полимеризацией в их отсутствие может быть объяснено большей скоростью распада комплекса $[\text{CeOR}]^{3+}$ по сравнению со скоростью распада комплекса $[\text{CeOH}]^{3+}$, что в свою очередь может быть объяснено многообразием направлений распада $[\text{CeOR}]^{3+}$. Так, если $\text{R}=\text{CH}_2\text{R}'$ или $\text{CHR}'\text{R}''$, можно представить, кроме вышеуказанного, следующие направления распада $[\text{CeOR}]^{3+}$:



Из всех направлений распада с образованием радикалов $\text{R}'-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$ и $\text{R}'\text{R}''-\dot{\text{C}}\text{O}\text{H}$, по-видимому, характеризуется более низким окислительно-восстановительным потенциалом и соответственно более высокой скоростью, чем распад с образованием радикалов RO^\cdot . В пользу такого механизма говорит тот факт, что трет. бутиловый спирт, не содержащий группировки, необходимой для превращения в радикал $\text{R}'-\dot{\text{C}}(\text{OH})-\text{R}''$ и, следовательно, не способный к распаду по этому механизму, не активирует

(или очень слабо активирует) инициирование полимеризации цери-ионами [16–18].

Таким образом, предложенный механизм позволяет с единых позиций объяснить активирующее или замедляющее влияние таких разнообразных веществ, как спирты, различные галогенид-, сульфат- и нитрат-ионы [1, 4].

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
30 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Карпенко, А. И. Езриев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., **A11**, 1085, 1969.
2. Г. Б. Карпенко, А. Ф. Смирнов, М. О. Басок, А. И. Езриев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., **B12**, 626, 1970.
3. Г. Б. Карпенко, Е. С. Роскин, Авт. свид. № 202521, 1965, Бюлл. изобретений, 1967, № 19, 132.
4. Г. Б. Карпенко, М. О. Басок, Е. С. Роскин, А. И. Езриев, Тр. проблемной лаборатории ЛИТЛП им. С. М. Кирова, вып. 13, 1971, стр. 222.
5. Г. Б. Карпенко, А. И. Езриев, Е. С. Роскин, М. О. Басок, Изв. вузов, Химия и химич. технология, **16**, 1096, 1973.
6. Г. Б. Карпенко, А. И. Езриев, Е. С. Роскин, Изв. вузов, Химия и химич. технология, **18**, 789, 1975.
7. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, В. А. Славный, Е. Я. Шрейдер, Таблицы спектральных линий, «Наука», 1969.
8. В. А. Баландина, Б. Д. Гуревич, Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1967, стр. 147.
9. V. S. Ananthanarayanan, M. Santappa, J. Appl. Polymer. Sci., **9**, 2437, 1965.
10. F. H. C. Edgecombe, R. G. W. Norrish, Nature, **197**, 282, 1963.
11. H. Narita, S. Mashida, Makromolek. Chem., **97**, 209, 1966.
12. H. Narita, S. Mashida, Kobunshi kagaku, **28**, 389, 1971.
13. H. Narita, S. Okamoto, S. Mashida, Makromolek. Chem., **111**, 14, 1968.
14. H. Bredereck, E. Bäder, W. Nübling, A. Wohnhas, Makromolek. Chem., **18/19**, 431, 1956; H. Bredereck, E. Bäder, G. Brod, G. Höschle, G. Pfleiderer, Chem. Ber., **89**, 731, 1956; H. Bredereck, G. Höschle, A. Wagner, A. Fohmann, K.-G. Ludwig, Angew. Chemie, **68**, 306, 1956; H. Bredereck, A. Wagner, R. Blaschke, G. Demetriades, K.-G. Kottenthal, Chem. Ber., **92**, 2628, 1958; H. Bredereck, A. Wagner, A. Kottenthal, Angew. Chemie, **70**, 73, 1958; H. Bredereck, A. Wagner, K.-G. Kottenthal, A. Kottenthal, R. Blaschke, Angew. Chemie, **70**, 503, 1958; H. Bredereck, F. Rochlitz, A. Wagner, M. I. Iliopoulos, Makromolek. Chem., **29**, 117, 1959; H. Bredereck, A. Wagner, F. Rochlitz, M. I. Iliopoulos, A. Kottenthal, H.-G. Wulz, Makromolek. Chem., **29**, 131, 1959; H. Bredereck, A. Wagner, R. Blaschke, G. Demetriades, Angew. Chemie, **71**, 340, 1959; H. Bredereck, A. Wagner, K. Posselt, A. Fohmann, Makromolek. Chem., **36**, 67, 1960; H. Bredereck, A. Wagner, K. Posselt, Chem. Ber., **93**, 1284, 1960; H. Bredereck, A. Wagner, A. Kottenthal, Chem. Ber., **93**, 2415, 1960; H. Bredereck, K. Posselt, A. Wagner, G. Wurster, Makromolek. Chem., **69**, 154, 1963; H. Bredereck, B. Föhlisch, R. Franz, Makromolek. Chem., **92**, 70, 1966; H. Bredereck, B. Föhlisch, R. Franz, D. Tagoe, K. Diebel, B. Krämer, Makromolek. Chem., **99**, 96, 1966.
15. H. Bredereck, F. Raimund, B. Krämer, Makromolek. Chem., **110**, 12, 1967.
16. H. G. Offner, Dissert. Abstrs, **18**, 1241, 1958; Chem. Abstrs, **52**, 13419, 1958.
17. H. G. Offner, D. A. Skogg, Analyt. Chem., **37**, 1018, 1965.
18. J. S. Littler, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1960, 2761, 2767.