

УДК 541.64 : 547.38

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛОНИТРИЛА

Т. С. Яцимирская, Ю. Л. Спирин

Исследована кинетика полимеризации акрилонитрила (АН) в диметилформамиде, метилпирролидоне, водном насыщенном растворе перхлората магния. Определены кинетические константы с использованием метода импульсного фотолиза инициатора. Обнаружено, что процесс полимеризации АН в водном насыщенном растворе перхлората магния протекает гомогенно до отношения АН к перхлорату магния, равного шести. Выдвинуто предположение, что изменения активности мономера и растущего радикала в реакциях роста и обрыва цепей обусловлены координационным влиянием сольватированных ионов, в результате чего происходит изменение энтропии активации этих реакций.

В ряде работ [1–3] показано, что природа растворителя существенным образом влияет на кинетику гомогенной полимеризации акрилонитрила (АН). Бэмфорд с сотр. [4] обнаружили, что введение солей металлов в органические растворители приводит к ускорению полимеризации за счет возрастания константы скорости реакции роста цепи из-за образования комплекса между мономером и солью. Аналогичные эффекты, вызванные добавкой $ZnCl_2$, в работе [5] объяснены увеличением константы скорости реакции роста, а в работе [6] – уменьшением скорости реакции обрыва цепи. Наиболее сильное изменение скорости полимеризации наблюдается при переходе от органических растворителей к концентрированным водным растворам солей. Эти изменения также объясняются образованием комплексов. Предполагают, что в водных растворах хлористого цинка комплекс образуется между CN-группой ПАН-радикала и солью [7], а в случае водных растворов роданистого натрия [8], наоборот, между двойной связью и роданидом. В работе [1] определены абсолютные константы скорости реакций роста и обрыва цепи при полимеризации АН в водных растворах перхлората магния и обнаружено сильное возрастание констант роста k_p и обрыва k_o по сравнению с полимеризацией в органических растворителях. Ускоряют полимеризацию и другие соли – бромистый литий, роданистый кальций и др. [9]. Причина ускоряющего действия этих сильно отличающихся по природе солей не выяснена. Предложенные объяснения противоречивы и во многих случаях малодоказательны. Трудности интерпретации влияния среды в значительной степени обусловлены неоднозначностью данных по взаимодействию АН со средой, а также расхождениями в величинах констант скоростей реакций роста и обрыва цепи, полученных разными авторами [10].

Предпринятое исследование было проведено с целью определения кинетических констант полимеризации АН в различных средах с использованием метода импульсного фотолиза инициатора и выяснения механизма влияния среды.

АН последовательно обрабатывали 10% NaOH, 10%-ной фосфорной кислотой, промывали водой, сушили хлористым кальцием и разгоняли на колонке. Перед опыты АН частично полимеризовали при нагревании с 1% ДАК и отконденсировали в условиях вакуума в дилатометр.

Метилпирролидон обрабатывали плавленной в вакууме щелочью, перегоняли над гидридом кальция и переконденсировали в вакууме в дилатометр ДМФ кипятки с толуилендиизоцианатом в течение 6 час. и дважды перегоняли. Перхлорат магния (ПХМ) использовали марки ч.д.а. Скорость полимеризации определяли дилатометрическим методом. В качестве термо- и фотопициатора использовали ДАК, константа скорости термораспада которого не зависит от растворителя [11]. ДАК в растворе ПХМ мало растворим. Константу скорости распада ДАК в растворе ПХМ определяли по скорости выделения азота при 75°. Полученное значение константы ($8,6 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹) практически совпало с константой распада в других растворителях, что свидетельствовало о отсутствии влияния ПХМ на распад ДАК.

Величины k_p и $k_o^{1/2}$ рассчитывали из скорости полимеризации АН при скорости инициирования, задаваемой термораспадом ДАК с эффективностью 0,7. Отношение k_p/k_o определяли из данных по пост-полимеризации при импульсном фотолизе ДАК в соответствии с зависимостью [12]:

$$k_p/k_o = \Delta M_{12}/M \ln (I_1/I_2),$$

в которой $\Delta M_{12} = (\Delta M_1 - \Delta M_2)/n$; ΔM_1 и ΔM_2 — выходы полимеров за 7 мин. (время термостатирования) при числе импульсов $n=10$ с интенсивностью I_1 и I_2 соответственно. Продолжительность импульса 0,002 сек.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера в соответствии с литературными данными принималась линейной [7]. Порядок скорости полимеризации относительно скорости инициирования проверен по изменению скорости полимеризации в зависимости от интенсивности света и оказался равным 0,5, что совпадает с литературными данными [3].

Кинетические параметры полимеризации АН в различных растворителях

| Опыт №* | Растворитель | T, °C | [M], моль/л | $[M]/[Mg(ClO_4)_2]$ | $[I] \cdot 10^3, \text{моль}/\text{л}$ | $w \cdot 10^6, \text{моль}/\text{л}\cdot\text{сек}$ | $k_p/k_o^{1/2}, (\text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек})^2$ | $\frac{\Delta M_1 \cdot 10^3}{\Delta M_2 \cdot 10^3}$ | $\frac{\Delta M_2 \cdot 10^3}{\Delta M_1 \cdot 10^3}$ | $k_p/k_o \cdot 10^6$ | $k_p \cdot 10^7, \text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ | | |
|---------|---|-------|-------------|---------------------|--|---|--|---|---|----------------------|---|------|------|
| | | | | | | | | $\Delta M_1 \cdot 10^3, \text{моль}/\text{л}$ | $\Delta M_2 \cdot 10^3, \text{моль}/\text{л}$ | | | | |
| 1 | ДМФ | 20 | 2,54 | — | 10,2 | 1,27 | 0,027 | 0,79 | 0,68 | 0,011 | 3,6 | 200 | 5,3 |
| 2 | Метилпирролидон | 20 | 2,57 | — | 5,7 | 1,66 | 0,044 | 1,17 | 0,98 | 0,019 | 6,15 | 320 | 5,2 |
| 3 | | 30 | 3,76 | — | 11,6 | 8,6 | 0,051 | 5,35 | 5,04 | 0,029 | 8,4 | 310 | 3,7 |
| 4 | Mg(ClO ₄) ₂ · 12H ₂ O | 20 | 1,89 | — | 4,7 | 4,2 | 0,198 | 2,35 | 2,23 | 0,012 | 5,29 | 7400 | 1400 |
| 5 | | 30 | 5,4 | 2,5 | 3,1 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 6 | | 30 | 6,65 | 3,6 | 3,3 | 3,4 | 0,21 | — | — | — | — | — | — |
| 7 | | 30 | 8,0 | 5,0 | 3,0 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 8 | | 30 | 8,6 | 5,9 | 2,5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 9 | | 30 | 8,8 | 6,3 | 3,1 | 25,4 | 0,121 | — | — | — | — | — | — |
| 10 | | 30 | 8,95 | 6,5 | 3,0 | — | — | — | — | — | — | — | — |

* Полимеризация в опытах 1–8 протекает гомогенно, в опытах 9, 10 — гетерогенно, с выделением полимера.

Примечание. [M] — концентрация АН; [I] — концентрация ДАК; w — скорость полимеризации.

Полученные данные суммированы в таблице. Данные по полимеризации АН в ДМФ близки к результатам в работе [13] и несколько отличаются от данных работы [3]. Замена ДМФ на метилпирролидон привела к небольшому возрастанию k_p и связанных с ней констант, что, видимо, можно объяснить слабым ингибированием полимеризации акрилонитрила ДМФ. Полимеризация АН в водном растворе ПХМ протекает со значительно более высокими k_p и k_o , чем в органических растворителях, однако при качественном соответствии полученные данные сильно отличаются от результатов работы [1], в которой найдено при 50° $k_p=65\,000$ и $k_o=47 \cdot 10^8 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$.

Исходя из имеющихся представлений [7, 8], можно было предполагать, что причиной сильного возрастания констант при полимеризации в водном ПХМ является образование комплекса между ПХМ как с мономером, так и с радикалом.

Согласно развитой ранее теории реакционной способности радикалов и мономеров [14], можно предположить, что возрастание электроотрица-

тельных свойств нитрильной группы из-за взаимодействия со средой приведет к уменьшению реакционной способности мономера и возрастанию реакционной способности радикала. Увеличение скорости полимеризации при возрастании k_p возможно, если радикал комплексует в большей степени, чем мономер, так что рост цепи протекает как присоединение свободного мономера к комплексно-связанному радикалу. Если принять, что все радикалы R связаны, а мономер M свободен, то в соответствии с зависимостью [14]:

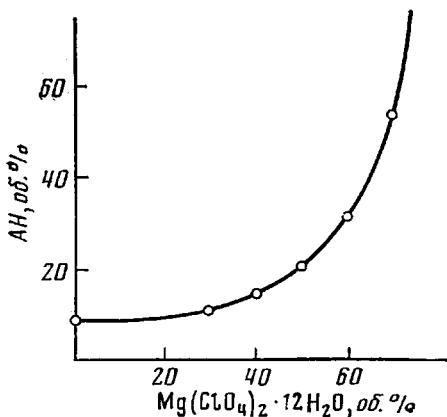


Рис. 1. Растворимость АН в смесях водного насыщенного раствора ПХМ с водой при 25°

растворах. Обезвоженный ПХМ хотя и растворяется в АН, однако полимеризация протекает в гетерогенных условиях, как и в отсутствие ПХМ.

Взаимодействие АН с водными растворами ПХМ исследовали несколькими методами. Изменение растворимости АН в смеси насыщенного раствора $Mg(ClO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и воды представлено на рис. 1, из которого видно, что при увеличении концентрации насыщенного раствора ПХМ до 50% растворимость АН сильно возрастает и в области 75–80% становится бесконечной. Это указывает, что взаимодействие ПХМ с АН не является стехиометрическим. Для растворимости важно одновременное воздействие обоих ионов, поскольку растворимость АН в водных насыщенных растворах $MgCl_2$ и NH_4ClO_4 мала, и полимеризация АН в них протекает гетерогенно.

Интересная зависимость выявилась при изучении влияния соотношения мономера и $Mg(ClO_4)_2 \cdot 12H_2O$ на фазовое состояние системы. Полимеризующаяся система до соотношения 5,9 (таблица) остается гомогенной. При повышении соотношения до 6,3 полимеризация протекает с выделением полимера. При этом величина $k_p/k_o^{1/2}$ выше в гомогенной системе. Эти данные показывают, что одна молекула ПХМ способна координировать до шести звеньев ПАН.

Раствор ПХМ (0,0077 моля) и АН (0,0077 моля) в воде (0,83 моля) замерзает при $-3,58^\circ$, что соответствует полной диссоциации ПХМ и отсутствию комплексования ионов соли с АН. Этот результат находится в соответствии с малой величиной константы равновесия ($\sim 10^{-4}$) комплексования ацетонитрила с различными солями в водных растворах [15].

При смешении в калориметре 0,5 мл АН с 1,5 мл насыщенного раствора ПХМ практически не наблюдалось изменения температуры, что указывает на малую энергию взаимодействия.

В ИК-спектрах раствора безводного ПХМ в АН наблюдается появление полосы поглощения при 2278 cm^{-1} , свидетельствующей о сдвиге частоты поглощения — C≡N-группы, поглощающей при 2240 cm^{-1} , и образования

$$k_{RM} = k^0 \exp (+1,6e_R - 0,35e_M - e_Re_M)$$

где e — полярные параметры Алфрея — Прайса соответственно для R и M, величина e_R при наблюдаемом на опыте более чем 20-кратном возрастании k_p должна повыситься от $e_M=1,2$ до $e_R=2,3$. Такое возрастание e возможно только при сильном взаимодействии и в данном случае мало вероятно. Непонятной в случае такого изменения e остается и причина сильного возрастания k_o , поскольку предполагаемое повышение реакционной способности радикала из-за комплексования должно привести к увеличению стерических затруднений при обрыве, т. е. к уменьшению k_o . Ускоряющее действие ПХМ проявляется только в насыщенных водных

растворах. Обезвоженный ПХМ хотя и растворяется в АН, однако полимеризация протекает в гетерогенных условиях, как и в отсутствие ПХМ.

Взаимодействие АН с водными растворами ПХМ исследовали несколькими методами. Изменение растворимости АН в смеси насыщенного раствора $Mg(ClO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и воды представлено на рис. 1, из которого видно, что при увеличении концентрации насыщенного раствора ПХМ до 50% растворимость АН сильно возрастает и в области 75–80% становится бесконечной. Это указывает, что взаимодействие ПХМ с АН не является стехиометрическим. Для растворимости важно одновременное воздействие обоих ионов, поскольку растворимость АН в водных насыщенных растворах $MgCl_2$ и NH_4ClO_4 мала, и полимеризация АН в них протекает гетерогенно.

Интересная зависимость выявилась при изучении влияния соотношения мономера и $Mg(ClO_4)_2 \cdot 12H_2O$ на фазовое состояние системы. Полимеризующаяся система до соотношения 5,9 (таблица) остается гомогенной. При повышении соотношения до 6,3 полимеризация протекает с выделением полимера. При этом величина $k_p/k_o^{1/2}$ выше в гомогенной системе. Эти данные показывают, что одна молекула ПХМ способна координировать до шести звеньев ПАН.

Раствор ПХМ (0,0077 моля) и АН (0,0077 моля) в воде (0,83 моля) замерзает при $-3,58^\circ$, что соответствует полной диссоциации ПХМ и отсутствию комплексования ионов соли с АН. Этот результат находится в соответствии с малой величиной константы равновесия ($\sim 10^{-4}$) комплексования ацетонитрила с различными солями в водных растворах [15].

При смешении в калориметре 0,5 мл АН с 1,5 мл насыщенного раствора ПХМ практически не наблюдалось изменения температуры, что указывает на малую энергию взаимодействия.

В ИК-спектрах раствора безводного ПХМ в АН наблюдается появление полосы поглощения при 2278 cm^{-1} , свидетельствующей о сдвиге частоты поглощения — C≡N-группы, поглощающей при 2240 cm^{-1} , и образования

комплекса между нитрильной группой мономера и катионом соли. В ИК-спектрах водного насыщенного раствора ПХМ полоса поглощения нитрильной группы сдвинута на $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ в коротковолновую область по

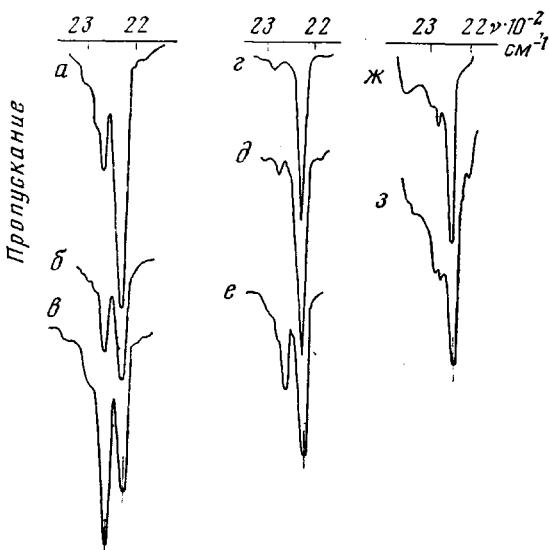


Рис. 2. ИК-спектры:

а — е — раствор ПХМ в АН при мольном соотношении АН : ПХМ = 25; 12; 7 соответственно (насыщенный раствор); г — чистый АН; д — АН в ДМФ; е — раствор ZnCl_2 в АН; ж — АН в водном насыщенном ПХМ с инициатором после смешения; з — ПАН в водном насыщенном ПХМ с инициатором, система доведена до глубокой степени полимеризации

сравнению с поглощением в чистом мономере. Кроме этого, наблюдается диффузионное поглощение при частотах, больших 2240 см^{-1} , возрастающее при полимеризации АН (рис. 2). Эти небольшие изменения, видимо, указывают на слабое взаимодействие нитрильной группы по водородным связям со средой.

В работе [16] найдено, что вязкость водного 60%-ного раствора хлористого цинка возрастает при введении в систему до 8% АН. В ИК-спектре этой системы наблюдается появление полосы 2270 см^{-1} . В исследуемой нами системе также происходит некоторое повышение вязкости при введении до 9% АН (рис. 3), свидетельствующее о взаимодействии компонент раствора.

Таким образом, полученные данные по растворимости, криоскопии и теплоте смешения свидетельствуют о неспособности АН вытеснять молекулы воды из сольватной оболочки ионов Mg^{2+} или ClO_4^- . В то же время данные по ИК-спектрам и вязкости указывают на некоторое взаимодействие АН с сольватированными водой ионами. Эти результаты дают основание утверждать, что увеличение k_p и k_o в насыщенном водном растворе ПХМ происходит в отсутствие сильных взаимодействий типа комплексования АН с ионами соли и не укладываются в существующие схемы радикальной полимеризации. Полученные данные дают основание предположить следующий механизм реакции.

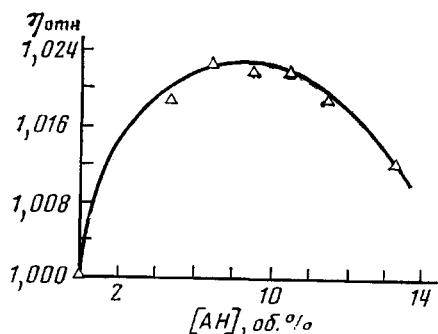


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости водного насыщенного раствора ПХМ от концентрации АН

В насыщенном растворе ПХМ все молекулы воды находятся в связанном состоянии, а раствор, по всей вероятности, является высокоупорядоченным, по своей структуре приближающимся к кристаллическому состоянию. Молекулы АН в количестве не более шести на молекулу соли координируются ионами с сохранением регулярности раствора, о чем свидетельствует повышение вязкости системы при введении мономера. Упорядоченность раствора выражается в уменьшении объема, доступного реагентам, что приводит к повышению их концентрации в межионном пространстве и соответствующему формальному увеличению констант скоростей. Дополнительным фактором, способствующим увеличению констант, может являться благоприятная ориентация реагентов под слабым воздействием ионов, способствующая возрастанию предэкспоненциальных множителей в константах скоростей. Для подтверждения этих предложений желательны исследования структуры солевых растворов.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
22 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Ulbricht, J. Polymer Sci., C16, 3747, 1968.
2. E. F. White, M. J. Zissell, J. Polymer Sci., A1, 2189, 1963.
3. А. Ф. Ревзин, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 38, 1042, 1964.
4. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Proc. Roy. Soc., A241, 364, 1226, 1957.
5. M. Imoto, T. Otsu, S. Shemizu, Makromolek. Chem., 65, 194, 1963.
6. M. Yoshida, K. Tanauchi, Chem. High Polymer Japan, 20, 221, 1963.
7. M. Yoshida, K. Tanauchi, Kobunshi Kagaku, 20, 545, 1963.
8. А. Л. Бортничук, А. Д. Степухович, И. С. Рабинович, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, стр. 230.
9. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, «Наука», 1969, стр. 358.
10. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 98.
11. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 51.
12. Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцимирская, Теоретич. и эксперимент. химия, 4, 849, 1968.
13. N. Colebourne, E. Collinson, Trans. Faraday Soc., 59, 1357, 1963.
14. Ю. Л. Спирин, Успехи химии, 38, 1201, 1969.
15. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», 1971, стр. 171.
16. Zenjiro Momiyama, Akira Yamamoto, J. Macromolec. Sci., A4, 1649, 1970.