

УДК 541(64+515):542.952

АКТИВНОСТЬ АКРИЛО-, МЕТАКРИЛО- И КРОТОНОНИТРИЛОВ В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Макушка Р. Ю., Баёрас Г. И., Будрене С. М.,
Балявичюс М. З.

Проведен сравнительный анализ полимеризационной активности акрило-, метакрило- и кротононитрилов по данным их сополимеризации с метакриловой кислотой в растворах ДМСО. Методами ППДП/2 и ЧПДП рассчитаны электронная структура и некоторые квантовохимические характеристики молекул и радикалов непредельных нитрилов. Показано, что относительно низкая скорость полимеризации метакрилонитрила обусловлена малой активностью радикалов, а отсутствие гомополимеризации и малая активность в сополимеризации для кротононитрила предопределена в основном пространственным экранированием молекул мономера.

Вопросы синтеза (ко)полимеров акрилонитрила (АН) рассмотрены в работах [1, 2]. В значительно меньшей степени изучена (ко)полимеризация α - и β -метильных производных АН — метакрилонитрила (МАН) и кротононитрила (КН). Цель данной работы — сравнить полимеризационную активность АН, МАН и КН в идентичных условиях и на основе расчетов электронной структуры мономеров и радикалов попытаться объяснить различия в их реакционной способности.

АН отмывали от стабилизатора 10%-ным раствором щелочи и дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили CaCl_2 и перегоняли на ректификационной колонке. Отбирали фракцию с т. кип. 349,6–350,2 К, n_D^{20} 1,3935. МАН и КН синтезированы во ВНИИОлефин (Баку) под руководством Мехтиева. МАН очищали по методике [3]. КН выделяли ректификацией на колонке, отбирая фракции *цис*-КН (т. кип. 378–379 К, n_D^{20} 1,4180) и *транс*-КН (т. кип. 393–395 К, n_D^{20} 1,4228). Метакриловую кислоту (МАК) и растворители очищали по методике [4]. Сополимеризацию проводили в ДМСО в запаянных ампулах (атмосфера N_2) при $343 \pm 0,1$ К, суммарной концентрации мономеров (кроме указанных в тексте случаев) 3,75, инициатора ДАК — $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Сополимеры осаждали из ацетона подкисленной водой (5% HCl) или ее смесью с диэтиловым эфиром, многократно промывали дистиллированной водой (или смесью осадителей — для обогащенных кислотой сополимеров) и высушивали в вакууме. Конверсию мономеров оценивали гравиметрически, состав сополимеров определяли по содержанию азота, относительные активности рассчитывали аналитическим методом [5] (для пар АН — МАК и МАН — МАК) и модифицированным методом Файнемана — Росса [6] (для КН — МАК). Кинетику полимеризации МАН в ДМСО и ацетонитриле (АЦН) исследовали дилатометрически по методике [3].

Параметры электронной структуры молекул АН, МАН и КН и их радикалов были рассчитаны методами ППДП/2 и ЧПДП [7]. Длина связей в молекулах и их радикалах, а также углы между связями соответствуют литературным данным [8, 9].

Известно [6, 10], что КН, как и другие моноолефины с внутренней двойной связью, радикальным способом не гомополимеризуется, но вступает в сополимеризацию с рядом мономеров. Для сравнительного анализа активностей нитрилов изучили сополимеризацию АН, МАН и КН с МАК. Ранее проведенные экспериментальные исследования по сополимеризации *транс*- и *цис*-КН показали [11, 12], что активность изомеров практически не различается. Для данной работы использовали фракцию *цис*-КН.

На рис. 1, а приведены зависимости начальной скорости сополимеризации непредельных нитрилов и МАК от состава исходной мономерной смеси. Во всех случаях при добавлении к МАК второго мономера v_n

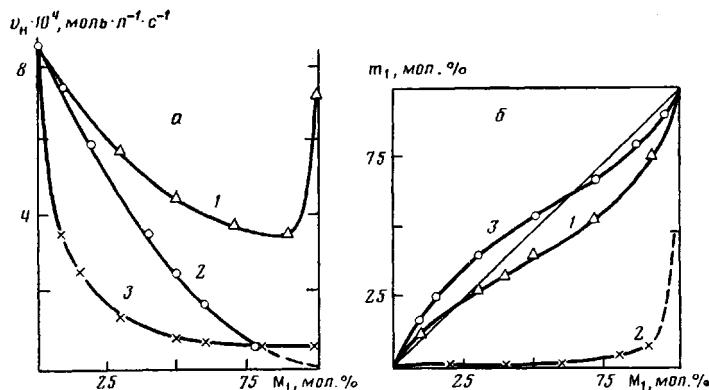


Рис. 1. Зависимости начальной скорости сополимеризации (а) и состава сополимера (б) от состава исходной мономерной смеси в ДМСО: 1 – АН – МАК, 2 – КН – МАК, 3 – МАН – МАК (M_1 – нитрил)

уменьшается. В области значительных количеств нитрила при сополимеризации АН и МАК ее уменьшение полностью описывается схемой Абкина [13], если опираться на нами рассчитанные относительные активности сомономеров (табл. 1). Скорость сополимеризации МАН – МАК почти во всем интервале составов мономерных смесей значительно ниже, чем для КН – МАК. Это неудивительно, так как в состав сополимера входит исключительно мало КН (рис. 1, б), в предельных случаях не более 10 мол. % (сходные данные получены и при сополимеризации КН с метилметакрилатом [14]). С другой стороны, относительная активность МАН в сополимеризации с МАК высока, даже выше, чем АН (рис. 1, б, табл. 1). В работе [15] показано, что и другие виниловые мономеры, имеющие группу α -CH₃, отличаются повышенной активностью в сополимеризации по сравнению с соответствующими α -незамещенными мономерами. Это явление более подробно обсудим после анализа электронной структуры молекул и радикалов непредельных нитрилов.

Таким образом, анализ рис. 1 показывает большие различия в реакционной способности нитрилов. Скорость полимеризации МАН на порядок ниже, чем АН, а КН по радикальному механизму вообще не полимеризуется; при его сополимеризации с другими мономерами получать сополимеры с практическим значимым количеством нитрила тоже не удается.

Различное поведение непредельных нитрилов при сополимеризации показывают и концентрационные зависимости кинетических кривых (рис. 2). При сополимеризации МАН и МАК, а также КН и МАК в растворах ДМСО различной концентрации было установлено, что с повышением общей концентрации мономеров их конверсия, отнесенная к единице времени, падает. Напротив, сополимеризация АН и МАК протекает быстрее в более концентрированных растворах. Порядок реакции по сумме мономеров $[M_1+M_2]^n$ для первых двух систем, т. е. МАН – МАК и КН – МАК, меньше единицы и зависит от концентрации раствора и состава мономерной смеси: наименьшее значение n принимает при сополимеризации систем, обогащенных нитрилом, особенно КН.

При изучении концентрационной зависимости полимеризации МАН в ДМСО оказалось (рис. 3), что в разбавленном растворе (1–4 моль/л)

Таблица 1
Относительные активности сомономеров при сополимеризации в ДМСО

Сомономеры M_1-M_2	r_1	r_2	r_1r_2	Сомономеры M_1-M_2	r_1	r_2	r_1r_2
АН – МАК	$0,25 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,03$	0,19	КН – МАК	0	31 ± 3	0
МАН – МАК	$0,72 \pm 0,06$	$0,50 \pm 0,04$	0,36	МАН – АН	$3,50 \pm 0,25$	$0,47 \pm 0,03$	1,65

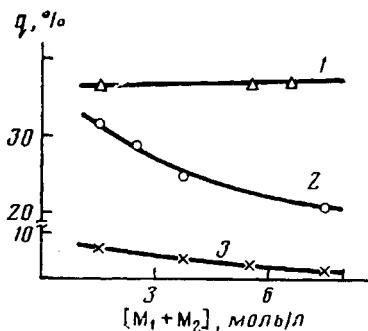


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость конверсии мономеров от концентрации раствора при сополимеризации в ДМСО смесей эквимольного состава: 1 — АН — МАК, 2 — КН — МАК, 3 — МАН — МАК; время полимеризации 1 ч

Рис. 3. Зависимость $\lg v_n$ от $\lg [M]$ при полимеризации МАН в ДМСО (1) и в АЦН (2)

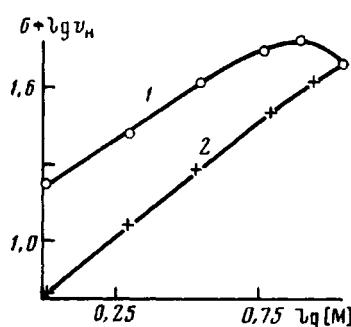


Рис. 3

порядок реакции по мономеру не превышает 0,75, а при высоких концентрациях мономера (9–10 моль/л) приобретает даже отрицательные значения. Эти аномалии обусловлены, видимо, сольватационными эффектами и передачей цепи на мономер. Известно [16, 17], что при ухудшении термодинамического качества реакционной среды (с сохранением гомофазности системы) из-за изменения конформационного состояния растворящих макрорадикалов скорость полимеризации понижается. Полимеризация МАН в массе осуществляется вблизи θ -условий: реакционная смесь во время синтеза визуально гомофазная, однако при достижении критической конверсии (6–8%), охлаждение раствора ведет к его помутнению. Постепенное увеличение количества ДМСО в растворе повышает его сольватирующую способность, компактность клубков макрорадикалов уменьшается и скорость реакции повышается. Такую интерпретацию подтверждает и то, что повышение концентрации МАН в растворе АЦН не ведет к аномальной зависимости в координатах $\lg v_n - \lg [M]$ (рис. 3). Молекулы МАН и АЦН по своей природе и электронодонорным свойствам близки между собой, поэтому изменение количества АЦН в реакционной смеси в принципе не меняет ее термодинамического качества, а тем самым и конформацию макрорадикалов МАН. Порядок реакции по мономеру в этом случае уже составляет 0,90.

Гомо- и сополимеризация АН, МАН и КН сильно отличается по передаче цепи на мономер. Для АН константа передачи на мономер $C_m = 2,7 \cdot 10^{-5}$, тогда как для КН $C_m = 1,8 \cdot 10^{-3}$ [18]. C_m при полимеризации МАН в 3,75 моль/л растворе ДМСО равна $(8,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$ [15] (другие литературные данные по передаче цепи на мономер МАН противоречивы: в работе [19] приведена величина C_m , близкая к рассчитанной нами, а в работе [20] передача цепи на МАН практически не найдена). Можно ожидать, что используемый растворитель тоже может внести свой вклад, коррелируя передачу цепи на мономер. Так, если диполь-дипольные взаимодействия $-C \equiv N$ и $S=O$ по своей величине будут отличны от $-C \equiv N$ и $-C=N$, то, видимо, это отразится на электронной структуре мономера, и плотность электронов у атома углерода α -метильных групп ассоциированного МАН будет меняться. Тогда и передача цепи на МАН и КН при (ко)полимеризации в массе (или в АЦН) и в ДМСО должна различаться, тем более что различия C_m в зависимости от растворителей известны для ряда мономеров [21]. При таком условии передача цепи на мономер может внести свой вклад, определяя порядок реакции по мономеру.

Различия в активности непредельных нитрилов обусловлены электронной структурой и стерическими эффектами мономеров и их радикалов.

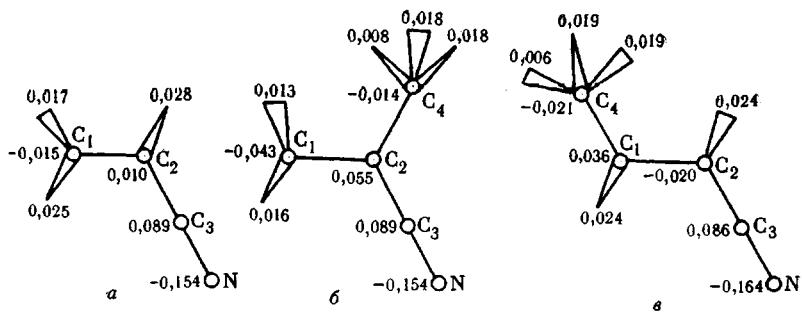


Рис. 4. Пространственная структура и заряды на атомах молекул АН (а), МАН (б) и КН (с)

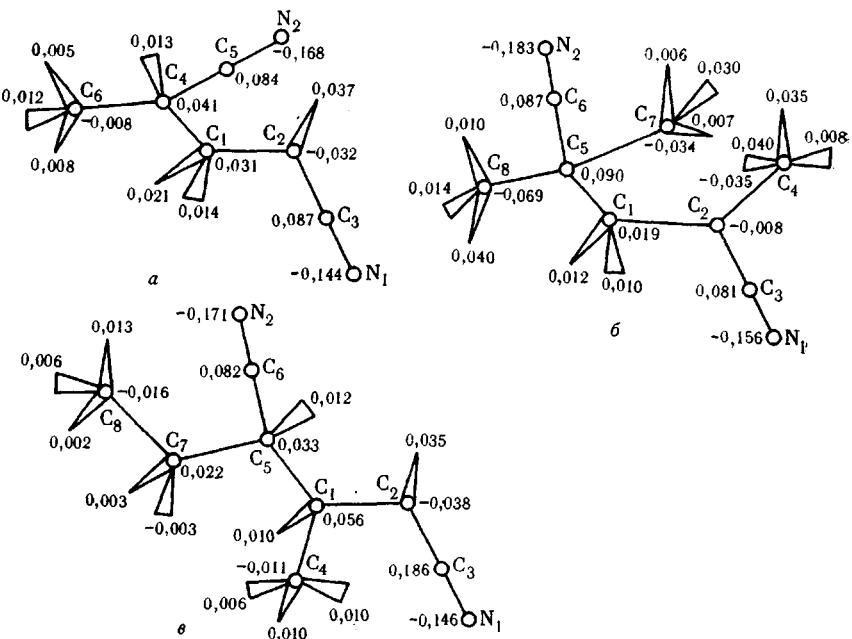


Рис. 5. Пространственная структура и заряды на атомах радикалов АН (а), МАН (б) и КН (с)

Вклад этих факторов мы попытались оценить, основываясь на данных квантовохимических расчетов.

Пространственная структура и заряды на атомах исследованных мономеров и радикалов приведены на рис. 4 и 5. Спиновую плотность ρ неспаренного электрона рассчитывали в растущем радикале, т. е. после присоединения к гипотетическому первичному радикалу второго мономерного звена (рис. 5).

Активность молекул АН, МАН и КН оценивали по порядку связи P и по индексу Вайберга W для двойной связи (табл. 2), в какой-то степени характеризующих ее прочность [22]. Чем меньше P и W , тем легче связь поддается атаке радикала. Опираясь только на электронную структуру мономеров (табл. 2), можно утверждать, что наибольшей активностью должна обладать молекула КН, наименьшей — молекула АН. Надо отметить, что расчеты различными методами (ППДП/2 и ЧПДП) дают хорошую воспроизводимость результатов.

Естественно предположить, что активность радикала зависит от вероятности нахождения электрона с неспаренным спином в определенной области пространства, и поэтому коррелирует с величиной спиновой плотности ρ_1 на атомной $2p_z$ -орбитали атома C_2 (рис. 5). Активность радикала должна возрастать с увеличением спиновой плотности. Согласно данным табл. 3, наименьшая ρ_1 (а следовательно, и активность)

у растущего радикала МАН, тогда как значения ρ_1 для радикалов АН и КН близки между собой.

После присоединения радикала к молекуле гибридизация sp^2 атомов C₁ (рис. 4) и C₂ (рис. 5) переходит в гибридизацию sp^3 . Естественно предположить, что активность молекул и радикалов зависит от энергии такого перехода ΔE , отражающей стерические факторы. Поэтому была предпринята попытка оценить ΔE путем расчета разности полной энергии двух конформаций; плоского (гибридизация sp^2) и пирамидального (гибридизация sp^3) расположения атомов «хвоста» молекул МАН и КН ΔE_x и соответствующих радикалов с аналогичным расположением атомов «головы» ΔE_r . Энергия перехода «хвостов» мономеров в необходимую для реакции конфигурацию ΔE_x для МАН и КН близки между собой (табл. 2), т. е. β -метильная группа почти не оказывает влияния на переход «хвоста» мономера в тетрагональное расположение. С другой стороны, электронная плотность на двойной связи меняется при этом различно. Судя по величинам P и W (табл. 2), при тетрагональной конфигурации «хвоста» полимеризационная активность молекулы КН уже меньше, чем молекулы МАН. ΔE_r для МАН значительно больше, чем для КН (табл. 3), т. е. α -метильная группа значительно затрудняет переход плоского радикала МАН в пирамидальную конформацию. Спиновая плотность неспаренного электрона в трансформированных радикалах МАН и КН остается в предыдущей последовательности.

Естественно ожидать, что оторвать атом водорода от метильных групп молекул МАН и КН легче, чем от винильной группы молеку-

Таблица 2

Квантовохимические характеристики молекул непредельных нитрилов (по рис. 4)

Параметр	Конфигурация «хвоста» молекулы	Метод расчета	Значения параметра		
			АН	МАН	КН
$P_{C_1-C_2}$	Плоская	ЧПДП	0,960	0,940	0,934
	Тетрагональная	ППДП/2 »	0,961 —	0,940 0,827	0,934 0,842
$W_{C_1-C_2}$	Плоская	ЧПДП	1,952	1,898	1,887
	Тетрагональная	ППДП/2 »	1,951 —	1,896 1,752	1,885 1,791
Полная энергия молекулы E , кДж/моль	Плоская	ППДП/2	91 542	114 383	114 395
	Тетрагональная	»	—	114 107	114 076
ΔE_x , кДж/моль	—	ППДП/2	—	276	319

Таблица 3

Квантовохимические характеристики радикалов непредельных нитрилов

Параметр	Конфигурация «головы» радикала	Метод расчета	Значения параметра		
			АН	МАН	КН
Спиновая плотность на атоме C ₂ ρ_1 (рис. 5)	Плоская	ЧПДП	0,778	0,726	0,788
	Тетрагональная	ППДП/2 »	0,772 —	0,719 0,420	0,783 0,460
Спиновая плотность на атоме C ₁ ρ_2 (рис. 6)	—	ППДП/2	—	0,645	0,586
Спиновая плотность на атоме C ₃ ρ_3 (рис. 6)	—	»	—	0,645	0,570
Полная энергия первичного радикала E , кДж/моль	Плоская	»	—	116 506	116 448
	Тетрагональная	»	—	115 758	116 346
ΔE_r , кДж/моль	—	ППДП/2	—	748	102

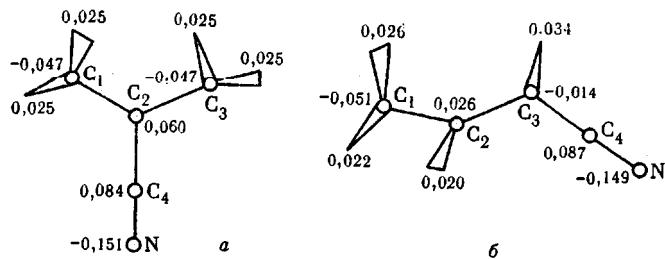


Рис. 6. Пространственная структура и заряды на атомах радикалов, образующихся после передачи цепи на МАН (а) и КН (б)

лы АН: образующиеся после передачи цепи на мономер радикалы (рис. 6) резонансно стабилизированы. Действительно, спиновая плотность ρ_2 и ρ_3 (табл. 3) в таких радикалах понижена, особенно в случае КН, и они вряд ли могут начинать цепную реакцию.

Рост цепи при полимеризации КН может осуществляться, видимо, только тогда, когда нитрильная группа радикала и β -метильная группа мономера находятся в определенном пространственном расположении. Число таких «благоприятных» столкновений статистически очень мало, поэтому возрастает роль передачи цепи. Эти два фактора и предопределяют отсутствие у КН радикальной полимеризации. Разумеется, из-за пространственного экранирования молекул, КН малоактивен и в сополимеризации МАН обусловлена малой активностью радикалов, зависящей как от его электронной структуры, так и от пространственной конфигурации.

Опираясь на квантовохимические характеристики молекул и радикалов АН и МАН (табл. 2, 3), нетрудно объяснить влияние α -метильной группы винильных мономеров на их относительные активности при сополимеризации. К примеру, рассмотрим сополимеризацию МАН и АН (табл. 1). Метильная группа в радикале M_1 уменьшает его активность из-за снижения спиновой плотности, однако повышает активность соответствующей молекулы мономера из-за уменьшения порядка двойной связи. Этим обусловлено относительное уменьшение значения константы скорости роста цепи k_{12} (по сравнению с k_{11}) и увеличение k_{21} (по сравнению с k_{22}). Таким образом, отношение $r_1 = k_{11}/k_{12}$ увеличивается, а отношение $r_2 = k_{22}/k_{21}$ уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.-Л.: Химия, 1964, с. 355.
2. Henrici-Olivé G., Olivé S. Advances Polymer Sci., 1979, v. 32, p. 123.
3. Баёрас Г. И., Гусакова Г. В., Макушка Р. Ю., Роганова З. А., Смолянский А. Л. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1496.
4. Макушка Р. Ю., Баёрас Г. И., Шулкус Ю. К., Болотин А. Б., Роганова З. А., Смолянский А. Л. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 3, с. 567.
5. Езрилев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 8, с. 1670.
6. Minoura Y., Tadakoro T., Suzuki Y. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 10, p. 2641.
7. Квантовохимические методы расчета молекул/Под ред. Устинюка Ю. А. М.: Химия, 1980. 256 с.
8. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. П. Строение органического вещества. М.: Наука, 1980. 648 с.
9. Полинг Л., Полинг П. Химия. М.: Мир, 1978. 688 с.
10. James D., Ogawa T. J. Polymer Sci. B, 1964, v. 2, № 10, p. 991.
11. Будрене С. М. В кн.: Актуальные проблемы развития научных исследований молодых ученых Вильнюс. ун-та им. В. Каспукаса. Вильнюс: ВГУ, 1980, с. 81.
12. Баёрас Г. И., Будрене С. М. Тез. докл. республ. конф. по вопросам химии и технологии органических материалов. Каунас: КПИ, 1981, с. 100.
13. Абкин А. Д. В кн.: Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 338.
14. Баёрас Г. И., Будрене С. М., Микшите Г. И. В кн.: Полимерные материалы и их исследование. Вильнюс, 1981, вып. 16, с. 70.

15. *Makushka P. Ю.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Вильнюс: ВГУ, 1983. 163 с.
16. *Vidotto G., Crosato-Arnaldi A., Talamini G.* Makromolek. Chem., 1969, B. 122, S. 91.
17. *Ryska M., Kolinsky M., Lim D.* J. Polymer Sci. Symp., 1967, № 16, p. 621.
18. *Ulbricht J., Sandner B.* Faserforsch. und Textiltechn., 1966. B. 17, № 5, S. 208.
19. *Grassie N., Vance E.* Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, № 404, p. 727.
20. *Ayrey G., Head B. C., Wong D. J. D.* Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 1, p. 85.
21. Справочник по химии полимеров/Под ред. Липатова Ю. С. Киев: Наук. думка, 1971, с. 104.
22. *Zagradnik P., Polak P.* Основы квантовой химии. М.: Мир, 1979. 504 с.

Вильнюсский государственный
университет им. В. Капукаса

Поступила в редакцию
9.VIII.1985

ACTIVITY OF ACRYLO-, METHACRYLO- AND CROTONONITRILES IN RADICAL HOMO- AND COPOLYMERIZATION

Makuška R. J., Bajoras G. J., Budriene S. M., Balyavichyus M. Z.

Summary

The polymerization activity of acrylo-, methacrylo- and crotononitriles has been comparatively analysed basing on the data of their copolymerization with methacrylic acid in DMSO. The electron structure and some quantum-chemical characteristics of molecules and radicals of unsaturated nitriles have been calculated. The relatively low rate of polymerization of methacrylonitrile is shown to be a result of low activity of radicals, while the absence of homopolymerization and low activity in copolymerization of crotononitrile is related mainly with space shielding of monomer molecules.