

УДК 541.64:542.952

ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ. РОЛЬ СОЛЬВАТАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

© 1995 г. Ш. А. Маркарян, Э. Р. Саруханян, Е. А. Казоян

Ереванский государственный университет
375049 Ереван, ул. Ал. Манукяна, 1

Поступила в редакцию 07.02.94 г.

Показано, что ряд нитратов, хлоридов, перхлоратов переходных и непереходных металлов и их комплексов с ДМСО действуют как инициаторы полимеризации акрилонитрила. Зависимость скорости полимеризации от состава раствора акрилонитрил-ДМСО объясняется конкурирующим взаимодействием молекул ДМСО с акрилонитрилом и ионами соли. Полученные результаты трактуются в свете представлений об инициировании анионной полимеризации за счет нуклеофильного присоединения аниона соли к акрилонитрилу.

. В многочисленных работах по изучению полимеризации акрилонитрила как правило использованные соли переходных металлов являются компонентами окислительно-восстановительных систем, в которых образующиеся частицы (ион-радикалы, радикалы) инициируют радикальную полимеризацию [1]. В окислительно-восстановительном процессе участвуют катионы металлов переменной валентности, поэтому обычно не обсуждается роль аниона. Между тем имеется работа Бэмфорда, в которой установлено, что акрилонитрил полимеризуется в ДМФА при инициировании хлоридом, нитратом и перхлоратом лития [2]. Очевидно, что катион лития здесь не может быть ответственным за полимеризацию: инициирование (как и рост цепи) происходит за счет присоединения несольватированного аниона к мономеру [2, 3].

Ранее одним из нас была проведена серия работ по изучению структуры, физико-химических свойств и реакционной способности ДМСО и его гомологов в водных и неводных средах. В частности, в работе [4] методом ЯМР ^1H было изучено комплексообразование ионов переходных металлов с диалкилсульфоксидами и установлено, что сульфоксид вытесняет молекулы воды из координационной сферы металла. Известно также, что при растворении солей в ДМСО в основном сольватируются катионы, а не анионы [5, 6]. Именно этим объясняется увеличение скорости распада персульфата калия в ДМСО в сравнении с водным раствором [7].

В настоящей работе показана инициирующая способность некоторых солей при полимеризации акрилонитрила как в массе, так и в его смеси с ДМСО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию акрилонитрила изучали дилатометрическим методом. Рассчитанное количество соли-инициатора находилось в ампуле дилатометра. Перед полимеризацией реакционную смесь освобождали от растворенного воздуха многократным замораживанием и оттаиванием в вакууме и затем переливали в ампулу дилатометра объемом 5 - 8 см³, соединенную с капилляром диаметром 1.1 мм. Смещение уровня жидкости на 1 мм в этих условиях соответствовало образованию 0.5 - 1.0% полимера.

В качестве солей-инициаторов использовали хлорид и нитрат меди(II), хлорид и нитрат железа(III), нитрат алюминия и перхлорат магния, а также отдельно синтезированный комплекс $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMCO}$. Полимеризацию изучали как в массе, так и в растворах с различным соотношением акрилонитрил : ДМСО. Процесс является гетерогенным, поскольку во всех случаях полимеризация сопровождается осаждением полимера из раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические данные свидетельствуют о том, что среди использованных солей инициирующая способность проявляется также и для тех, катионы которых имеют постоянную валентность. Кинетические кривые полимеризации в массе мономера, полученные в присутствии некоторых солей с заметным инициирующим действием приведены на рис. 1.

Однако количественное сравнение этих кривых затруднено, так как растворимость солей в акрилонитриле различна, хотя исходная концентрация соли в мономере во всех случаях была

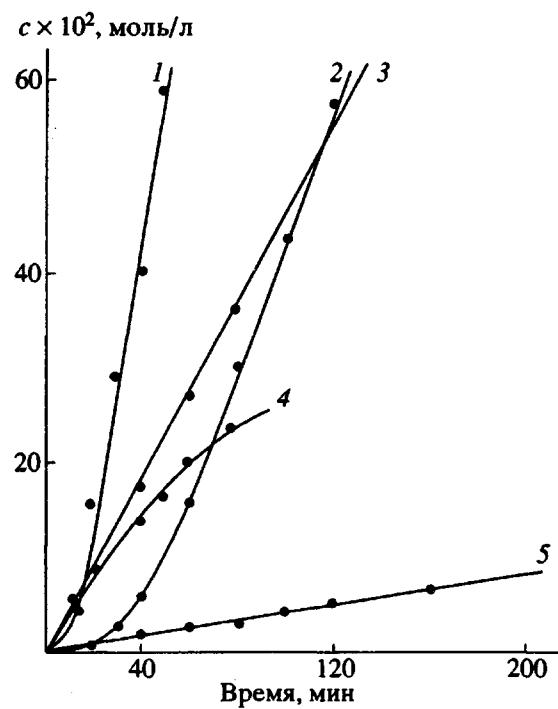


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации акрилонитрила (c – расход мономера) в массе в присутствии 1×10^{-2} моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1), CuCl_2 (2), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMCO}$ (3), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (4) и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (5) при 60°C .

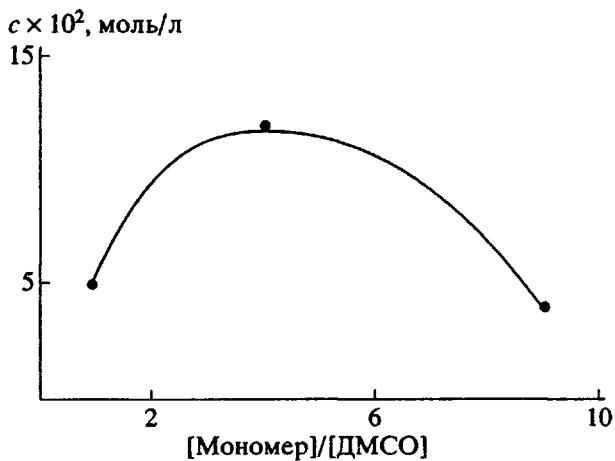


Рис. 2. Зависимость концентрации мономера после 120 мин реакции от объемного соотношения акрилонитрил : ДМСО в присутствии 1×10^{-2} моль/л нитрата меди (II) при 60°C .

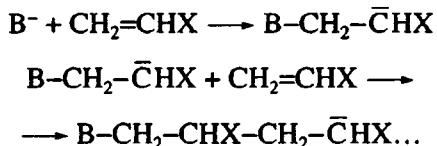
одинакова и составляла 1×10^{-2} моль/л. В случае нитрата алюминия его максимальная концентрация в растворе была не более 3.5×10^{-4} моль/л.

При проведении полимеризации в растворах ДМСО (для нитратов, приведенных на рис. 1) степень превращения акрилонитрила в полимер уменьшается. Из этого можно сделать вывод о том, что молекулы ДМСО взаимодействуют не

только с катионами металлов, но и с мономером. Взаимодействие ДМСО с акрилонитрилом, по-видимому, уменьшает концентрацию свободных молекул мономера и его степень превращения в полимер. Для растворов нитрата меди(II) и алюминия было исследовано также влияние соотношения акрилонитрил : ДМСО. В обоих случаях кривые расхода мономера за определенный промежуток времени имеют максимумы, соответствующие объемному соотношению акрилонитрил : ДМСО = 4 : 1. На рис. 2 представлена типичная зависимость на примере нитрата меди(II) после 120 мин превращения.

Можно полагать, что в изученных системах имеет место конкуренция равновесий между различными межмолекулярными ассоциатами типа акрилонитрил–ДМСО, акрилонитрил–ион металла и ДМСО–ион металла.

В изученных системах полярные молекулы акрилонитрила и ДМСО, по-видимому, сольватируют катионы металлов, но не анионы. Практически несольватированные анионы (хлорид, нитрат), приобретая большую нуклеофильность, инициируют полимеризацию. Известно, что в случае ненасыщенных мономеров элементарный акт роста под действием аниона представляет собой атаку на β -углеродный атом винильной группы мономера $\text{CH}_2=\text{CHX}$ [8]



Представляет интерес сравнение эффективности инициирования хлорид- и нитрат-ионами при одинаковом количественном составе раствора (рис. 3). Как видно из этого рисунка, при объемном соотношении акрилонитрил : ДМСО = 9 : 1 эффективность хлорид-аниона больше, чем нитрат-аниона. Этот результат согласуется с данными Бэмфорда [2], в соответствии с которыми эффективность инициирования полимеризации акрилонитрила солями лития в ДМФА падает в последовательности $\text{LiCl} > \text{LiNO}_3 > \text{LiClO}_4$.

Однако следует отметить, что нуклеофильность аниона существенно зависит от характера и состава растворителя, что видно из сравнения кривых на рис. 1 и 3: в массе мономера инициирующая способность нитрат-ионов увеличивается.

Для подтверждения анионного механизма полимеризации была проведена серия экспериментов по сополимеризации акрилонитрила и стирола в присутствии нитрата алюминия, нитрата и хлорида меди(II). Отношение акрилонитрил : стирол как в присутствии ДМСО, так и в его отсутствие, варьировалось в широком интервале от 10 : 1 до 1 : 1. Во всех случаях (даже спустя несколько дней) образования полимера не наблюдалось. Этот результат хорошо согласуется с литератур-

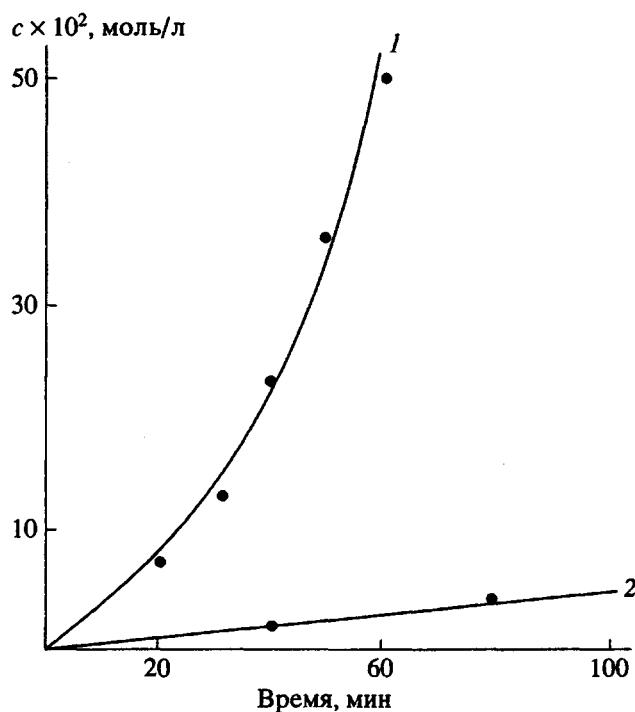


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации при объемном соотношении акрилонитрил : ДМСО = 9 : 1 в присутствии 1×10^{-2} моль/л CuCl_2 (1) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (2) при 60°C .

ными данными [9]; в соответствии с приведенными данными многие анионы эффективно присоединяются к акрилонитрилу, но не к стиролу. Следует отметить, что реакция присоединения характерна для мономеров, у которых электронная плотность двойной углерод-углеродной связи понижена электроноакцепторным заместителем, т.е. повышенна электрофильность двойной связи.

Отметим также, что эти соли не инициируют анионную полимеризацию другого винильного мономера – акриламида в водных растворах и в смесях ДМСО с водой.

Как было показано в работе [10], полимеризация акриламида не происходила и при использовании комплекса $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{ДМСО}$ в качестве инициатора. Для данного мономера более характерна радикальная полимеризация. Кроме того, большое содержание воды может подавлять анионную полимеризацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гольдфейн М.Д., Кожевников Н.В., Трубников А.В. Кинетика и механизм регулирования процессов образования полимеров. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1989. С. 180.
- Паркер А. // Успехи органической химии. М.: Мир, 1968. Т. 5. С. 5.
- Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. С. 712.
- Маркарян Ш.А. // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 5. С. 70.
- Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. С. 256.
- Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 320.
- Зильберман Е.Н., Красивина Н.Б., Навалокина П.А., Харитонова О.А. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 4. С. 937.
- Ерусалимский Б.Л., Любецкий С.Г. Процессы ионной полимеризации. Л.: Химия, 1974. С. 256.
- Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971. С. 669.
- Маркарян Ш.А., Саруханян Э.Р., Чшмаритян Д.Г., Сеферян Г.М., Казоян Е.А. // Арм. хим. журн. 1992. Т. 45. № 3/4. С. 300.

Initiation of Acrylonitrile Polymerization in the Presence of Salts: Solvation Effects

Sh. A. Markaryan, E. R. Sarukhanyan, and E. A. Kazoyan

Erevan State University,
ul. Al. Manukyan 1, Erevan, 375049 Armenia

Abstract – Nitrates, chlorides, and perchlorates of some of transition and nontransition metals, and some their complexes with DMSO are shown to perform as initiators in acrylonitrile polymerization. The variation of the polymerization rate with composition of an acrylonitrile–DMSO solution is explained through the occurrence of competitive reactions of DMSO with acrylonitrile and salt ions. The results are interpreted in terms of initiation of anionic polymerization via nucleophilic attachment of a salt anion to acrylonitrile.