

Ф. РАНОГАЕЦ*, Е. В. КОЧЕТОВ, М. А. МАРКЕВИЧ,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОНИТРИЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ТРИЭТИЛФОСФИНОМ

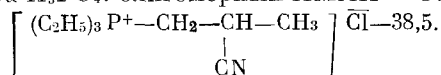
Ранее нами было показано, что полимеризация акрилонитрила, инициированная триэтилфосфином (ТЭФ), протекает с образованием цвиттер-иона следующей структуры $(C_2H_5)_3P^+ - CH_2 - \overline{CH}CN$ (¹). Дальнейший рост полимерной цепи происходит в результате присоединения мономера к карбаниону; при этом сохраняется биполярный характер растущей макромолекулы. Аналогично, а именно, с образованием и сохранением в ходе реакции цвиттер-иона, полимеризуются под действием ТЭФ формальдегид и β-пропиолактон (^{2, 3}). Естественно предположить, что полимеризация метакрилонитрила (МАН), ближайшего гомолога акрилонитрила (АН), в присутствии ТЭФ протекает по такому же механизму. Этот мономер был выбран потому, что отсутствие подвижного третичного водорода должно исключить реакции передачи цепи на мономер и полимер, имеющие место при полимеризации АН (^{4, 5}).

Первые эксперименты по исследованию кинетики показали, что полимеризация МАН в тетрагидрофуране практически не идет, а в диметилформамиде (ДМФА) протекает намного медленнее, чем полимеризация АН. По-видимому, это связано с влиянием метильной группы, которая обладает заметным положительным индуктивным эффектом.

Полимеризация, протекающая на активных центрах в виде цвиттер-ионов, приводит к образованию четвертичного атома фосфора, связанного ковалентно с полимерной молекулой (^{1-3, 6, 7}). При этом содержание фосфора в полимере должно зависеть от молекулярного веса, уменьшаясь с увеличением последнего; кроме того, содержание фосфора не должно меняться при пересаживании полимера. Если же инициирование полимеризации протекает по кислотно-основному механизму, то катализатор не входит в полимерную цепь (⁷⁻⁹). Исходя из этих соображений, нами было измерено содержание фосфора в различных образцах полиметакрилонитрила; результаты приведены в табл. 1, из данных которой видно, что содержание фосфора практически не меняется при пересаживании и увеличивается с уменьшением молекулярного веса ПМАН.

Для определения валентного состояния фосфора в полимере были исследованы спектры фосфорного магнитного резонанса олигомерного ПМАН и триэтил-α-метилпропионитрилфосфоний хлорида (ТЭМПНФХ), моделирующего структуру соединения, образующегося при присоединении МАН к ТЭФ.

Химические сдвиги P^{31} (м.д.) относительно внешнего эталона — 85% водного раствора H_3PO_4 : олигомерный ПМАН — 37,7;



Полученные результаты показывают, что фосфор находится в полимере в виде четвертичного соединения фосфония (¹⁰).

Структура продукта, образовавшегося при присоединении мономера к ТЭФ, исследованная методом протонного магнитного резонанса, и спектры модельного соединения приведены на рис. 1 и 2.

* Институт «Руджер Бошковиц», Загреб, Югославия.

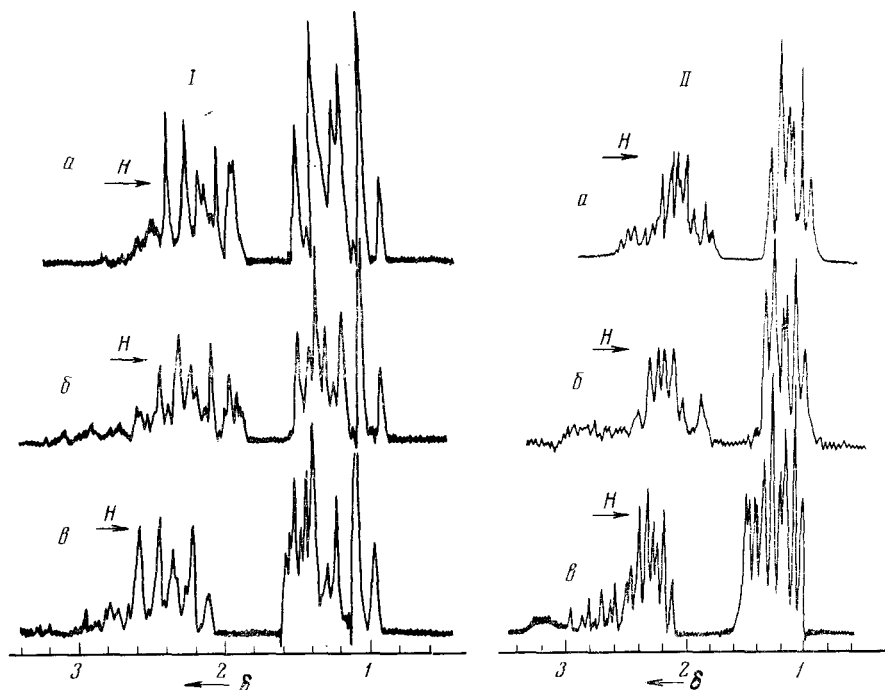


Рис. 1. Спектры я.м.р. (60 Мгц (I) и 100 Мгц (II)) олигомеров ПМАН и ТЭМПНФХ.
 а — ПМАН, раствор в воде; б — то же + HCl; в — ТЭМПНФХ, раствор в воде

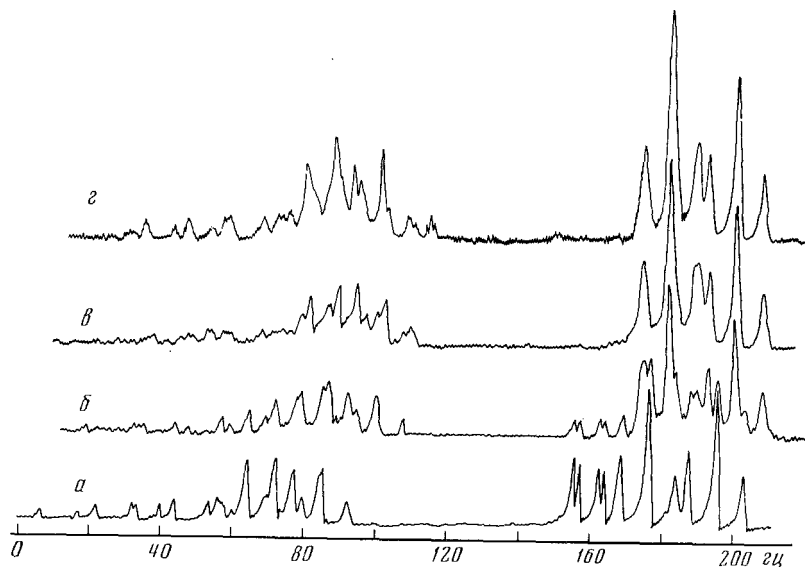


Рис. 2. Спектры я.м.р. (100 Мгц) модельного соединения и олигомера МАН (раствор в воде): а — ТЭМПНФХ; б — то же + 3% КОН; в — то же + 10% КОН; г — олигомер МАН

Для устранения влияния противоиона OH^- в случае ПМАН, полученного в воде, был исследован спектр этого олигомера в воде с добавками HCl. На рис. 1 сигналы поглощения, находящиеся в меньшем поле (2,00—2,80 δ), относятся к протонам CH_2 этильной группы и $\text{CH}_2 - \text{CH}$ МАН; в более высоком поле (0,9—1,6 δ) поглощают протоны CH_3 этильной группы

Таблица 1
Содержание фосфора в ПМАН

Образец	M_n	Содержание фосфора, %	
		найденно	вычислено*
Исходный	7 000	0,54	0,85
	140 000	0,030	0,044
Переосажден			
1 раз	140 000	0,040	0,044
2 раза	140 000	0,038	0,044
3 раза	140 000	0,036	0,044

* В предположении, что $M_n/M_n \approx M_w/M_n \approx 2$.

бавками основания КОН (рис. 2б, в) и олигомеров МАН (рис. 2г). Величины химических сдвигов и константы спин-спинового взаимодействия (к.с.с.в.) приведены в табл. 2. Как видно, величины химических сдвигов и к.с.с.в. фосфора с протонами в α - и β -положениях характерны для соединений четвертичного фосфония⁽¹⁰⁾ и указывают на идентичность олигомерного ПМАН, полученного на ТЭФ в воде, и модельного соединения. Подтверждением соответствия структуры олигомера ПМАН структуре модельного соединения является также следующее: к.с.с.в. фосфора (P^{31}) с CH_3 мономера мала (1,5 гц) и соответствует к.с.с.в. четвертичного фосфора с протонами при γ -углероде. Если бы в результате присоединения мономера к ТЭФ образовывалось соединение $(C_2H_5)_3P^+ - C \equiv NCH_3 - \bar{C}H_2$, которое при взаимодействии с водой давало

$$\left[(C_2H_5)_3P^+ - \underset{\substack{| \\ CN}}{C(CH_3)_2} \right] OH^-,$$

то в спектре

я.м.р. интенсивности сигналов протонов групп CH_3 и CH_2 относились как 2,5 : 1 (15 : 6). Кроме того, в спектре наблюдался бы интенсивный дублет протонов CH_3 из-за расщепления на P^{31} (к.с.с.в. $\sim 18-20$ гц). Интенсивности сигналов протонов групп CH_3 и $(CH_2 + CH)$ относятся как 1,35 и 1,32 для олигомерного ПМАН и модельного соединения соответственно (теория 1,33), что указывает на образование соединения $[(C_2H_5)_3P^+ - CH_2 - C \equiv NCH_3] OH^-$.

Таким образом, результаты фосфорного и протонного магнитного резонанса указывают на образование соединения четвертичного фосфония при взаимодействии ТЭФ с МАН. Промежуточным продуктом реакции, по-ви-

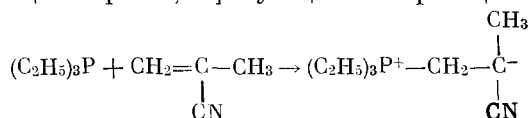
Таблица 2
Химические сдвиги (δ , м.д.)* и константы спин-спинового взаимодействия (J , гц)

Соединение	$P^+ - C - CH_3$		$P^+ - CH_2 - C$		$J_{CH_2 - CH_3}$	$P - C - CH_3$		$J_{C \equiv NCH_3}$
	δ	J^{**}	δ	J^{**}		δ	J	
Олигомерный ПМАН	1,17	19,0	2,16	12,8	7,70	1,23	—	7,0
То же раствор в $H_2O + HCl$	1,19	18,7	2,23	12,5	7,70	1,33	1,0	7,0
$[(C_2H_5)_3P^+ - CH_2 - \underset{\substack{ \\ CN}}{C}HCH_3] Cl^-$	1,25	18,7	2,36	12,9	7,70	1,51	1,7	7,0

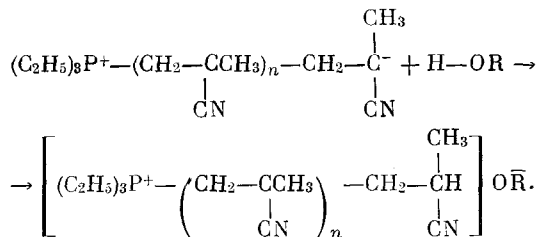
* Внутренним эталоном служил диоксан (3,70 δ).

** Методом двойного резонанса установлено, что знаки этих к.с.с.в. различны.

димому, является цвиттер-ион, образующийся по реакции



Рост полимерной цепи происходит путем присоединения мономера к карб-аниону с сохранением цвиттер-иона. Взаимодействие активного центра с гидроксилсодержащими соединениями (вода, спирты) приводит к ограничению роста цепи:



Ограничение роста полимерной цепи возможно также и путем спонтанной гибели активного центра ⁽¹¹⁾.

Справедливость предложенного механизма полимеризации подтверждается результатами измерения электропроводности в процессе полимеризации. Растворы исходных веществ не являются проводниками тока. Как видно из предложенного механизма, растворы растущих полимерных цепей не должны изменять электропроводность системы, поскольку заряды в цвиттер-ионе связаны ковалентно. Ограничение роста полимерной цепи при взаимодействии с водой приводит к появлению в системе электростатически связанных ионов. Их концентрация возрастает по ходу полимеризации, что должно приводить к увеличению электропроводности во времени ⁽¹²⁾. Нами была измерена электропроводность полимеризующейся системы без воды и с добавками воды. Оказалось, что электропроводность полимеризующейся системы в присутствии воды действительно растет в ходе полимеризации, что подтверждает предложенный механизм.

Высокомолекулярный ПМАН получали полимеризацией МАН под действием ТЭФ в растворе ДМФА при 40,8°С. Измерение молекулярного веса полимера проводили вискозиметрическим методом в растворе ДМФА при 29,2°. Мол. вес рассчитывали по формуле $[\eta] = 3,06 \cdot 10^{-3} M_{\eta}^{0,503}$ ⁽¹³⁾.

Олигомерный ПМАН получали полимеризацией МАН в воде при 100°. Триэтил- α -метилпропионитрилфосфоний хлорид (ТЭМПНФХ) синтезировали из ТЭФ и α -метил- β -хлорпропионитрила. Определение фосфора в образцах высокомолекулярного ПМАН проводили по методике ⁽²⁾.

Спектры я.м.р. были получены на спектрометрах JNM-3H-60 (60 Мгц) и HA-100 (100 Мгц); спектры фосфорного магнитного резонанса — на спектрометре с рабочей частотой 9,56 Мгц ($H_0 = 5540$ э).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. В. Кочетов, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопан, ДАН, **180**, 143 (1968).
- ² М. А. Маркевич, Н. Ф. Кедрина и др., ДАН, **185**, 125 (1969).
- ³ М. А. Маркевич, Л. К. Пахомова, Н. С. Ениколопан, ДАН, **187**, 609 (1969).
- ⁴ A. Ottolenghi, A. Zilkha, J. Polymer Sci., **A1**, 687 (1963).
- ⁵ A. Tsukamoto, J. Polymer Sci., **A3**, 2767 (1965).
- ⁶ V. Jaacks, N. Mathes, Makromolek. Chem., **131**, 295 (1970).
- ⁷ N. Mathes, V. Jaacks, Makromolek. Chem., **135**, 49 (1970).
- ⁸ М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопан, ДАН, **188**, 624 (1969).
- ⁹ М. А. Маркевич, И. И. Пенчев и др., ДАН, **190**, 1140 (1970).
- ¹⁰ Д. Эмсли, Д. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разряжения, М., 1969.
- ¹¹ Y. Joh, Y. Kotake, T. Yoshihara et al., J. Polymer Sci., **A5**, 593 (1967).
- ¹² Е. В. Кочетов, Ал. Ал. Берлин, Н. С. Ениколопан, Высокомолек. соед., **8**, 1022 (1966).
- ¹³ C. G. Overberger, E. M. Pearce, N. Mayes, J. Polymer Sci., **34**, 109 (1959).