

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.126+541.64

КОМПЛЕКСЫ ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ
С СОЛЯМИ—ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Синтезированы комплексы диалкилсульфоксидов с солями переходных металлов и изучена их иницирующая способность при полимеризации стирола, акрилонитрила и акриламида.

Ранее было выявлено ингибирующее действие диалкилсульфоксидов на полимеризацию виниловых мономеров—хлоропрена, метилметакрилата и акриламида [1]. В некоторых работах используются ионы металлов переменной валентности, в частности Co (III) , как инициаторы полимеризации мономеров винилового ряда [2]. Однако такие ионы, как Fe^{2+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} , действуют как ингибиторы полимеризации этих же мономеров [3]. Особенности строения комплексов диалкилсульфоксидов с парамагнитными ионами [4] обосновывают необходимость изучения их реакционной способности.

Методом дилатометрии в присутствии комплекса $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMCO}$ при температуре 60° изучена полимеризация стирола, акрилонитрила в массе и в смеси с такими растворителями, как диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), ацетонитрил (АН), диоксан и этиловый спирт. Комплекс получен путем смешения стехиометрических количеств соли и ДМСО. Брали 10^{-4} моля ($7 \cdot 10^{-2}$ г) комплекса $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMCO}$ на 10 мл раствора. За степенью превращения следили в течение 2 ч, за это время отклонений от первоначальной зависимости не было обнаружено. Искользованный комплекс практически не растворяется в стироле и акрилонитриле, а также в смесях этих мономеров с вышеуказанными растворителями, кроме ДМФА. Фактически полученная система является гетерогенной, и вопрос выяснения механизма возникновения активных центров (на поверхности или в растворе) будет рассмотрен в дальнейшем. Ход кинетических кривых полимеризации стирола и акрилонитрила в присутствии добавок комплекса $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMCO}$ показал, что скорость полимеризации увеличивается примерно в 8—10 раз по сравнению с термополимеризацией этих мономеров [5]. Наибольшая степень превращения наблюдается при проведении полимеризации в массе мономера.

Для выявления возможного иницирующего свойства компонентов, входящих в состав использованного комплекса, были проведены опыты с добавкой $\text{Fe(NO}_3)_3$. Оказалось, что отдельно эта соль практически не влияет на степень превращения стирола. Более того, в сравнении со скоростью термической полимеризации (60°), скорость полимеризации в присутствии $\text{Fe(NO}_3)_3$ в массе и растворе ДМФА уменьшается (стремится к нулю).

Для изучения полимеризации акриламида комплекс был растворен в ДМСО и растворах вода/ДМСО ($[\text{комп.}] = 10^{-2} \text{ моль/л}$; $[\text{акриламид}] = 0,25 \text{ м/л}$). В этом случае практически полимеризации акриламида не происходит. Возможной причиной этого может быть конкурирующее взаимодействие молекул акриламида с ионами металла в растворе, приводящее к уменьшению способности мономера к полимеризации. Исследования в этой области продолжаются.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Маркарян Ш. А. — Межмолекулярные взаимодействия и реакции сульфоксидов, сульфидов, эфиров и аминов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук, Ростов-на-Дону, 1989, с. 36.
2. Ревельская Л. Г., Курлакина В. И. — ВМС, 1987, 29А, № 5, с. 1086.
3. Абрамова Л. И., Зильберман Е. Н., Иванова В. И. — ВМС, 1989, 31А, № 7, с. 1436.
4. Маркарян Ш. А. — ЖСХ, 1988, т. 29, № 5, с. 70.
5. Полимеризация виниловых мономеров/под ред. Д. Хема, Химия, 1973, с. 121.

Ш. А. МАРКАРЯН, Э. Р. САРУХАНЯН,
Дж. Г. ЧШМАРИТЯН, Г. М. СЕФЕРЯН,
Е. А. КАЗОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 VI 1991