

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

V. ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗОВОГО ПОТЕНЦИАЛА НА СКОРОСТЬ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА*С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, В. А. Сечковская*

В работе [1] было высказано предположение о том, что наблюдаемое многими авторами явление инициирования или ускорения реакции полимеризации на поверхности раздела фаз связано с возникновением скачка потенциала между этими фазами. Возрастание скорости реакции на границе раздела фаз, по сравнению со скоростью гомогенной реакции, в этом случае может быть связано как со снижением энергии активации процесса, так и с увеличением предэкспоненциального множителя.

Если записать выражение для константы скорости гомогенной реакции полимеризации в обычном виде:

$$k_1 = x_1 \frac{KT}{h} \exp(-\Delta\Phi_1/RT) = x_1 \frac{KT}{h} \exp(\Delta S/R) \exp(-\Delta H_1/RT)$$

(где: $\Delta\Phi_1$ — «свободная энергия активации при постоянном давлении»; ΔH_1 — изменение теплосодержания; ΔS — изменение энтропии в процессе активации; x_1 — трансмиссионный коэффициент; k , h — постоянные Больцмана и Планка), то для константы скорости этой же реакции, протекающей на границе раздела, получим следующее выражение:

$$k_2 = K^* x_2 \frac{KT}{h} \exp - \frac{(\Delta\Phi_1 - \Delta\Phi_\phi)}{RT},$$

$$k_2 = K^* x_2 \frac{KT}{h} \exp - \frac{-\Delta H_1 + \Delta H_\phi}{RT} \exp \frac{\Delta S + (d\phi/dT) \cdot K'}{R},$$

где $K' = -23060 n$, ϕ — скачок потенциала между фазами, K^* — коэффициент, характеризующий коллективное взаимодействие.

Представлялось интересным экспериментально изучить роль и значение величины межфазового потенциала на инициирование полимеризации между двумя жидкими фазами в отсутствие аналитически определяемых количеств инициаторов радикальной полимеризации и в условиях, когда ионная полимеризация не протекает с измеримой скоростью.

Для изучения этого явления наиболее удобной оказалась система акрилонитрил — глицерин, куда вводили то или иное количество полярных веществ, изменяющих проводимость и межфазовый потенциал системы.

Предварительными опытами было выяснено, что при осторожном нанесении акрилонитрила на глицерин (содержащий определенное количество добавок) диффузия компонентов происходит достаточно медленно и система довольно длительное время может оставаться термодинамически неравновесной. Степень отклонения системы от равновесия характеризовалась изменением потенциала на границе раздела фаз. Цепь выбирали таким образом, чтобы при достижении равновесия на исследуемой поверхности раздела акрилонитрил — глицерин измеряемая ЭДС стремилась к нулю.

Экспериментальная часть

Технический акрилонитрил (АН) очищали от стабилизатора многократным взбалтыванием с раствором щелочи, промывали дистиллированной водой и сушили хлористым кальцием. Сухой мономер дважды перегоняли в вакууме при остаточном давлении 150–200 мм и температуре 30–40°. Для работы использовали фракцию с n_D^{20} 1,3910.

Глицерин марки «динамитный» дважды перегоняли с дефлегматором при остаточном давлении 1–2 мм. Продукт имел n_D^{20} 1,4740. Все другие вещества, используемые в работе, очищали обычными способами, и они имели константы, согласующиеся с литературными данными.

Измерение межфазовых потенциалов. ЭДС гальванических цепей типа:

Каломельный элемент	KCl насыщенный раствор	$\text{AH}_1 + \text{HCl}$ (раствор в H_2O)	$\text{AH}_x + \text{HCl}$ (раствор в H_2O)	Глицерин + H_2O	$\text{AH}_1 + \text{HCl}$ (раствор в H_2O)	KCl насыщенный раствор	Каломельный элемент
Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_1	Φ_2

измеряли ламповым потенциометром с пределами измерения $\pm 1,5$ мв и точностью ± 5 мв. Цепи имели сопротивление порядка 10^8 – 10^9 ом. На поверхность глицеринового раствора подкисленный АН наносили через тонкие капилляры с целью предотвращения смешения.

Начальные скорости полимеризации измеряли дилатометрическим методом в дилатометрах объемом 5–7 мл с постоянным поперечным сечением (диаметр 24 мм). Опыты проводили следующим образом. В дилатометр на воздухе заливали 3,5 мл глицерина или его водного раствора, затем осторожно на глицериновый слой вводили АН, содержащий 0,5 об. % раствора соляной кислоты, и ставили в термостат на полимеризацию. Температуру в термостате поддерживали с точностью 0,1°. Поскольку при перемешивании изучаемых неравновесных жидких фаз наблюдается заметное сжатие, параллельно ставили холостые опыты. В этом случае дилатометры заполняли аналогичными растворами с той лишь разницей, что кислота в слое АН отсутствовала. Для расчета скоростей полимеризации использовали величину Δv , равную разности $\Delta v_1 - \Delta v_2$ (Δv_1 — сжатие в дилатометре, где протекает реакция, Δv_2 — сжатие в дилатометре при холостом опыте).

Молекулы веса полиакрилонитрила (ПАН) вычисляли из измерений вязкости растворов в диметилформамиде. Для вычислений пользовались формулой [2]: $[\eta] = 17,5 \cdot 10^{-4} M^{0.66}$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена величина ЭДС гальванической цепи в зависимости от времени для системы АН — HCl — глицерин — вода (0,01 н. раствор HCl в АН с 0,5 об. % воды). Кривые 1–5 относятся к системам, содержащим в глицериновой фазе различные количества воды. Нужно отметить, что отклонения при измерениях ЭДС значительны и достигают 10–20 мв, что, по-видимому, является следствием невозможности получения системы с одинаковой степенью отступления от равновесного состояния. Ход полученных кривых обусловлен специфичностью данной системы и может определяться диффузионными факторами при установлении равновесия.

Из рис. 2 видно, что в тех случаях, когда глицериновый слой обладает значительной вязкостью, ЭДС системы устойчива и ток в цепи обнаруживается даже через продолжительное время. Если глицериновый слой менее вязок, ЭДС падает до нуля (или становится меньше нуля) значительно быстрее. Такое явление связано со скоростью диффузии компонентов одного слоя в другой, т. е. со скоростью установления равновесия.

Следует отметить, что ЭДС изучаемой системы в основном определяется потенциалом φ_4 , а также φ_5 , так как φ'_1 равен φ_1 , φ'_2 равен φ_2 , а диффузионным потенциалом φ_3 можно пренебречь.

На рис. 3 представлена зависимость сжатия (скорости полимеризации и диффузии прямо пропорциональны сжатию) от времени. Сжатие в 0,01 мл

соответствует степени превращения примерно равной 2 %. Кривая 1 относится к чисто диффузионному процессу — кислота в АН-фазе отсутствует и полимеризации не наблюдается. Кривая 2 описывает кинетику полимеризации для системы, которая через 5 мин. после смешения жидких фаз была взболтана; кривая 3 — для системы, которая была взболтана через 100 мин. после смешения, т. е. после того, как на границе раздела образовался белый налет ПАН. Кривая 5 относится к опыту, в котором искусственное перемешивание исключалось, кривая 4 — эта же кривая (5) за вычетом сжатия, обусловленного диффузией. Как видно из рисунка, ход кинетических кривых тем круче, чем менее равновесна система и чем больше межфазный потенциал (в случае кривой 2 ЭДС цепи равно нулю, а в случае 4 — порядка 60—80 мв).

Влияние температуры на скорость полимеризации видно из рис. 4, на котором представлены суммарные кинетические кривые (верхние) и кинетические кривые диффузии. Расчет дает значение кажущейся энергии активации реакции, равное 13 ± 2 ккал и энергии активации диффузии — 8 ± 2 ккал.

Найденное нами значение энергии активации полимеризации значительно меньше величины энергии активации полимеризации мономера в массе в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты. В последних случаях E равны 37,1 и 35,2 ккал [3].

На рис. 5 приведены общие кинетические кривые для случаев различного состава глицеринового слоя. Кривая для 50 %-ного глицерина характеризует только диффузионный процесс, так как на такой подложке реакция полимеризации с заметной скоростью не протекает. Сопоставление данных, приведенных на рис. 5, с величинами измеряемых ЭДС показывает, что величины потенциалов и время, в течение которого они уменьшаются, определяют скорость возникновения полимера в системе.

На рис. 6 изображены кинетические кривые для различной начальной концентрации кислоты в АН-фазе. Из рис. 6 видно, что концентрация кислоты некоторым образом влияет на величину начальной скорости полимеризации мономера. Однако вследствие невозможности точного конт-

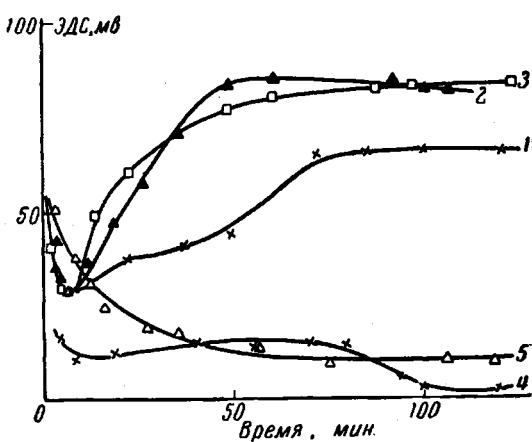


Рис. 1. Зависимость ЭДС гальванической цепи от времени для различного содержания воды в глицериновой фазе (15°).

Концентрация воды в объемных пропентах: 1 — спеды воды; 2 — 5%; 3 — 10%; 4 — 50%; 5 — 70%

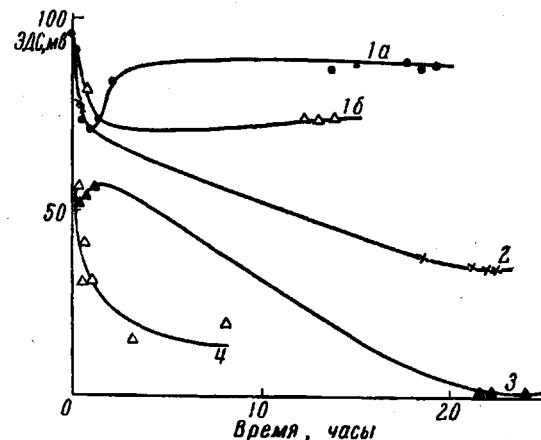


Рис. 2. Зависимость ЭДС гальванической цепи от времени (15°).

Концентрация кислоты в АН-фазе: 1а — 0,02 моль/л; 1б — 0,01 моль/л. Концентрация воды в глицериновой фазе: 1а, 1б — 5 об.%; 2 — 10%; 3 — 100% (чистая вода); 4 — 20%

роля и регулирования скорости диффузии установить строгую закономерность в этом случае не удалось. К этому же следует указать, что после того, как в системе начинает появляться ПАН, возникает новая фаза, которая должна ускорять дальнейший процесс полимеризации [4]. Можно предположить, что кислота влияет на скорость инициирования на поверхности ПАН так же, как и в случае жидкой поверхности раздела.

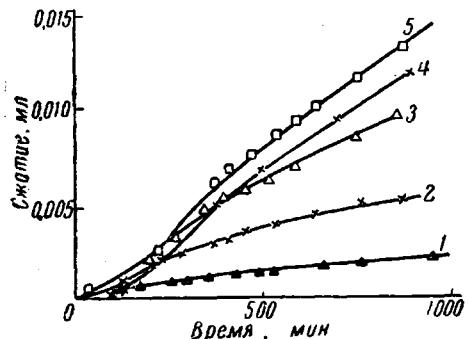


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость сжатия при 20° от времени для различных условий проведения реакции

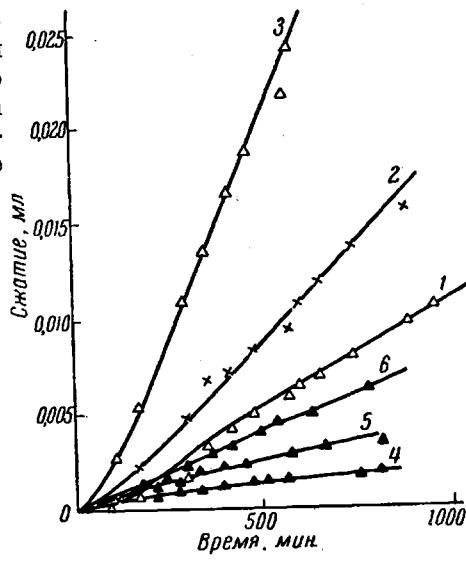


Рис. 4

Рис. 4. Влияние температуры на полимеризацию АН, инициируемую на границе раздела АН (содержащего 0,01 моль/л кислоты) — водный раствор глицерина (20% воды).

Суммарные кинетические кривые: 1 — 20,8°; 2 — 30,2°; 3 — 40,0°; кинетические кривые диффузии: 4 — 20,8°; 5 — 30,2°; 6 — 40,0°.

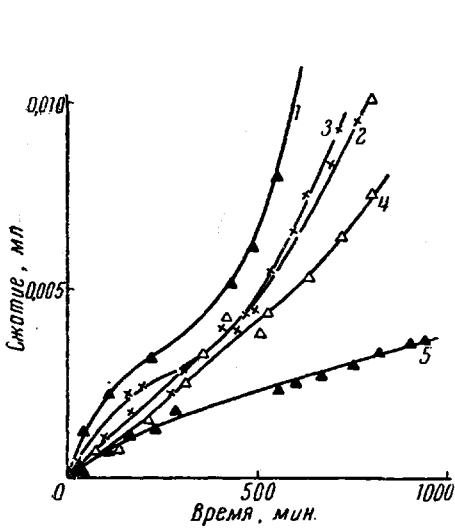


Рис. 5

Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации АН при 20° для различного состава глицериновой фазы.

Концентрация воды (об. %): 1 — следы воды; 2 — 5%; 3 — 10%; 4 — 20%; 5 — 50%. Концентрация кислоты в АН-фазе 0,01 моль/л.

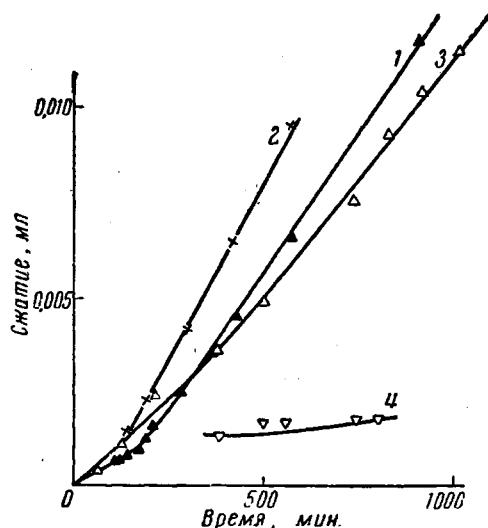


Рис. 6

Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации при 20° для различной начальной концентрации кислоты в АН.

Концентрация кислоты (моль/л): 1 — 0,03; 2 — 0,02; 3 — 0,013; 4 — 0,0025.

Введение в АН-фазу малых количеств (0,001—0,1 %) гидрохинона значительно замедляет реакцию, течение которой характеризуется большим индукционным периодом. Так при добавлении 0,01 % гидрохинона следы полимера были замечены через 10 час. после начала опыта (0,01 н. раствор HCl в АН — 20 %-ный раствор H₂O в глицерине), а при добавлении 0,1 % — реакция не наблюдалась через 70 час. Это дает возможность полагать, что в данном случае полимеризация протекает по радикальному механизму, хотя скорость инициирования существенно зависит от концентрации ионов водорода на поверхности раздела.

Определение средних молекулярных весов полимера после достижения 80—90 %-ного превращения мономера в полимер показывает, что чем выше концентрация воды в глицерине (т. е. чем меньше вязкость среды и ниже скорость полимеризации), тем выше молекулярный вес образующего полимера.

Содержание воды в глицериновом

слое, об. %. (Концентрация кислоты

в АН-фазе 0,01 моль/л)

Следы воды 5,0 10,0 20,0 50,0

Молекулярный вес (вискозиметрический):

1-я серия опытов	14 000	26 500	69 000	102 000	—
2-я серия опытов	14 000	57 000	74 000	101 000	257 000

Строгой зависимости между концентрацией кислоты и молекулярным весом полимера не наблюдается. Термомеханические кривые полученных полимеров с молекулярными весами 14000—102 000 не отличаются от таковых для обычного эмульсионного поликарбонитрила.

Выводы

1. Изучено влияние межфазового потенциала на скорость полимеризации акрилонитрила в двухфазной системе акрилонитрил — глицерин, содержащей различные количества воды и хлористого водорода.

2. Установлено, что скорость полимеризации зависит от величины скачка потенциала между фазами и от времени, в течение которого в системе устанавливается термодинамическое равновесие.

3. Показано, что кажущаяся энергия активации полимеризации акрилонитрила в изученных системах равна 13 ± 2 ккал. Эта величина значительно меньше энергии активации полимеризации акрилонитрила в присутствии обычных инициаторов радикальной полимеризации.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
16 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 137, 113, 1961.
- R. C. Houtz, Text. Res. J., 20, 786, 1950.
- W. M. Thomas, J. J. Pelloon, J. Polymer Sci., 13, 329, 1954.
- C. Walling, Free Radicals in Solution, New York, 1957, p. 210.

STUDIES IN POLYMER SYNTHESIS. V. EFFECT OF THE INTERFACIAL POTENTIAL ON THE RATE OF POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE

S. R. Rajikov, G. P. Gladyshev, V. A. Sechkovskaya

Summary

The effect of the interfacial potential on the polymerization rate of acrylonitrile in the two phase system acrylonitrile-glycerol containing various quantities of water and hydrochloric acid has been investigated. The reaction is initiated at the interfacial boundary in the absence of detectable amounts of initiators of radical polymerization and under conditions when ionic polymerization does not take place at measurable rates. The rate of polymerization depends upon the potential difference between the phases and upon the time for the system to come to thermodynamic equilibrium. The equilibration rate is determined by the diffusion rate of the components, which depends upon the viscosity of the «glycerol» phase. It has been shown that the apparent activation energy of the polymerization reaction in the systems under investigation is 13 ± 2 kcal. This is much less than the value for the polymerization proceeding in the presence of ordinary radical polymerization initiators. The molecular weight of the polymer depends upon the concentration of water in the glycerol phase.