

**КИНЕТИКА СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АКРИЛОНИТРИЛА И ВИНИЛАЦЕТАТА**

И. С. Дорогина, А. Д. Абкин, В. С. Клименков

Ранее нами было показано, что сополимеры акрилонитрила (АН) и винилацетата (ВА) представляют большой практический интерес для получения волокна [1, 2]. Подробное исследование кинетики сополимеризации АН и ВА имеет теоретическое и практическое значение, поскольку кинетический метод исследования дает представление как об общих скоростях процесса в зависимости от различных условий, так и о механизме реакции. Интерес к этой проблеме нашел отражение в ряде зарубежных работ.

Окамура и Ота [3] при исследовании сополимеризации АН и ВА в масле нашли, что скорость сополимеризации АН и ВА ниже, чем скорости раздельной полимеризации этих мономеров, причем наиболее низкой оказалась скорость при содержании 20 мол. % АН в исходной мономерной смеси. Танияма и Остер [4] при фотосополимеризации АН и ВА в растворе в диметилформамиде установили максимум скорости сополимеризации, соответствующей 70 мол. % АН в смеси мономеров. Ингибирующее действие незначительных количеств АН на полимеризацию ВА обнаружили Конн и Неер [5].

В данной работе исследовалась кинетика сополимеризации АН и ВА в водных эмульсиях и растворах диметилформамида (ДМФ). Особый интерес этих исследований был связан с тем, что метод эмульсионной полимеризации позволил подойти к практическому решению задачи получения волокнообразующих сополимеров АН и ВА.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Кинетическое исследование совместной полимеризации АН и ВА осуществляли дилатометрическим методом. Процесс полимеризации проводили до небольших степеней превращения (выход полимера 10—15%). Методика проведения сополимеризации указанных мономеров была описана нами ранее [1].

Кинетика сополимеризации акрилонитрила и винилацетата в растворе в диметилформамиде. Сополимеризацию АН и ВА в растворе в ДМФ проводили в присутствии перекиси бензоила (0,048 моль/л) при концентрации мономеров 4 моль/л и 50°.

Данные о зависимости выхода сополимера от времени для мономерных смесей различного исходного состава приведены на рис. 1, а.

Как видно из рис. 1, а, выход сополимера заметно падает при увеличении концентрации ВА в исходной смеси мономеров, что объясняется различной реакционноспособностью этих мономеров и радикалов

[6, 7]. Константы сополимеризации АН и ВА, найденные нами, имеют значения: для АН $r_1 = 4,2$, для ВА $r_2 = 0,05$ [1]. Из экспериментальных данных следует также, что скорость раздельной полимеризации ВА выше скорости полимеризации АН.

Для расчета этой системы мы пользовались кинетическими уравнениями, выведенными одним из нас [6—8]. По сравнению с известным в литературе [9] эти уравнения имеют более общее значение, поскольку дают возможность определить из экспериментально найденных скоростей полимеризации кинетические константы, характеризующие поведение мономеров при сополимеризации.

Для примененных нами уравнений в статье приняты следующие обозначения: ω — общая

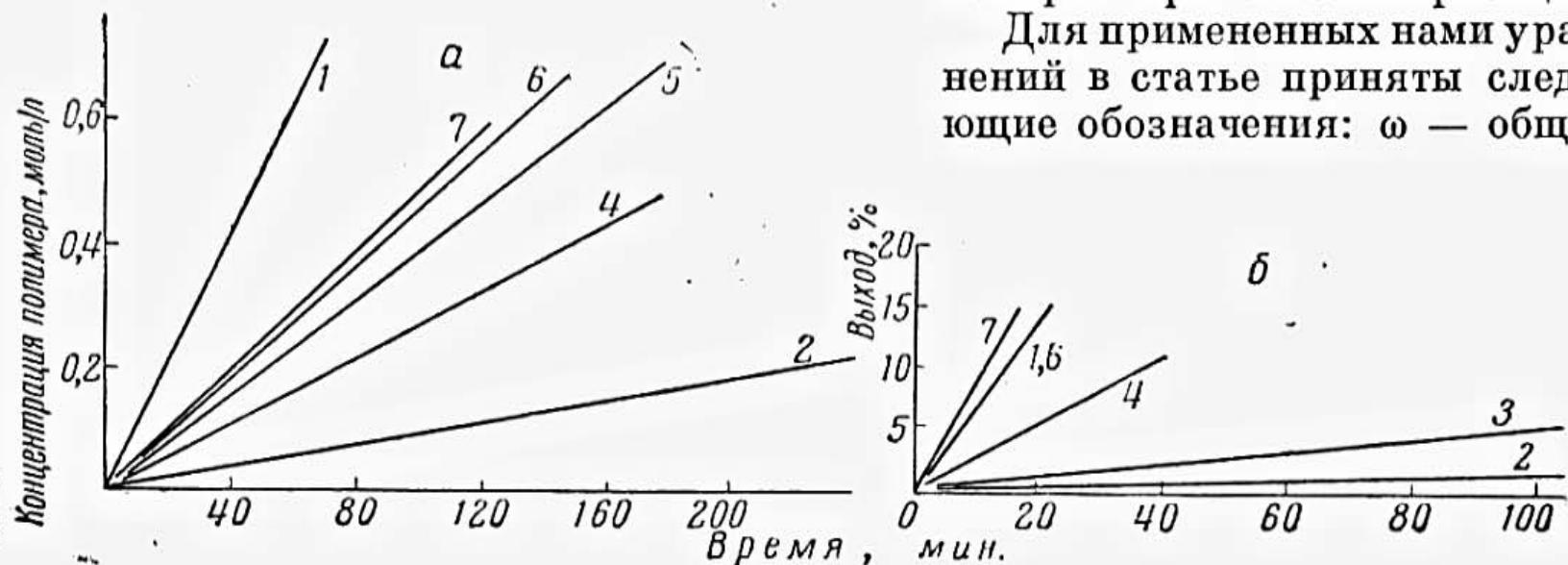


Рис. 1. Сополимеризация АН и ВА при различных исходных соотношениях мономеров: *а* — в ДМФ; *б* — в водных эмульсиях

A_0 — молярная доля АН в исходной мономерной смеси:
1 — $A_0 = 0$, 2 — $A_0 = 0,05$, 3 — $A_0 = 0,15$, 4 — $A_0 = 0,5$, 5 — $A_0 = 0,75$, 6 — $A_0 = 0,9$, 7 — $A_0 = 1$

скорость полимеризации; ω_a и ω_b — скорости раздельной полимеризации мономеров *A* и *B*; *A* — концентрация мономера *A* в смеси мономеров; *B* — то же мономера *B*; r_1 — константа совместной полимеризации мономера *A*; r_2 — константа совместной полимеризации мономера *B*; $v_{ин}$ — скорость инициирования; $k_{ин}$ — константа скорости инициирования ($k_{ин}$ — относится к мономеру *A*, $k'_{ин}$ — относится к мономеру *B*); k_d — константа скорости обрыва; $k_{A\cdot A}$, $k_{A\cdot B}$ — константы скоростей роста; π — концентрация инициатора; c_0 — исходная концентрация смеси мономеров; *c* — концентрация; λ — коэффициент совместного инициирования, равный $k_{ин}/k'_{ин}$; θ — коэффициент перекрестного обрыва

$$\theta = \frac{k_{дав}}{k_{да}^{1/2} \cdot k_{дв}^{1/2}}; \quad \gamma_a = \frac{k_{дав}^{1/2}}{k_{A\cdot A}}; \quad \gamma_b = \frac{k_{дав}^{1/2}}{k_{A\cdot B}}; \quad \gamma_c = \frac{\gamma_b}{\gamma_a} = \frac{\omega_a}{\omega_b \cdot \lambda^{1/2}},$$

при расчете этой системы индекс *A* относится к акрилонитрилу, *B* — к винилацетату.

При предположении, что скорость инициирования может зависеть от состава мономерной смеси

$$v_{ин} = 2\pi (k_{ин}A + k'_{ин}B), \quad (1)$$

уравнение общей скорости сополимеризации имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{-d(A+B)}{dt} = \\ &= \frac{1,42\pi^{1/2}k_{ин}^{1/2}(\lambda A + B)^{1/2}(r_1A^2 + 2AB + r_2B^2)}{(r_1^2A^2 + 2\theta\gamma_a\gamma_b r_1 \cdot r_2 AB + r_2^2B^2)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Это уравнение справедливо только в случае предположения о бимолекулярном механизме обрыва цепи и о пропорциональности скорости инициирования концентрации мономеров

$$(\omega = k \sqrt{\pi} c^{3/2}).$$

Если же скорость инициирования пропорциональна квадрату концентрации мономеров, то множитель, содержащий λ в уравнении (2), должен быть заменен $(\lambda A^2 + B^2)^{1/2}$.

Путем соответствующих преобразований было выведено уравнение, связывающее общую скорость сополимеризации со скоростями раздельной полимеризации мономеров [8]

$$\omega = \frac{(\lambda A + B)^{1/2} (r_1 A^2 + 2AB + r_2 B^2) \omega_a \omega_b}{c_0^{3/2} (\lambda \omega_b r_1^2 A^2 + 2\lambda^{1/2} r_1 r_2 \omega_a \omega_b + \omega_a^2 r_2^2 B^2)^{1/2}}. \quad (3)$$

Это так называемое «полное» кинетическое уравнение содержит две неизвестные константы λ и θ , которые определяют обычно решением уравнения (3) относительно λ и θ .

Однако во многих случаях [8, 10] кинетика совместной полимеризации хорошо описывается так называемым «упрощенным» уравнением кинетики при предположении о равенстве скоростей реакции обрыва цепи ($\theta = 1$) [7, 8]

$$\omega = \frac{-d(A+B)}{dt} = (\lambda A + B)^{1/2} \frac{\omega_a \omega_b}{c_0^{3/2}} \frac{r_1 A^2 + 2AB + r_2 B^2}{\omega_a r_2 B + \lambda^{1/2} \omega_b r_1 A}. \quad (4)$$

Приведенные уравнения позволяют из экспериментальных данных о скоростях раздельной и совместной полимеризации найти важные константы λ и θ , определяющие поведение мономеров при сополимеризации. Кроме того, можно вычислить и другие константы, если известна из других источников хотя бы одна константа роста, а в случае различного обрыва — и константы скорости обрыва.

Так, зная λ , можно определить

$$\gamma_c = \frac{\omega_a}{\omega_b \lambda^{1/2}} = \frac{k_{A \cdot A} k_{\text{дв}}^{1/2}}{k_{\text{да}}^{1/2} \cdot k_{B \cdot B}},$$

зная

$$r_1 = \frac{k_{A \cdot A}}{k_{A \cdot B}} \quad \text{и} \quad r_2 = \frac{k_{B \cdot B}}{k_{B \cdot A}},$$

какую-либо константу роста (например, $k_{A \cdot A}$) и константы обрыва, можно



Рис. 2. Полимеризация АН в ДМФ при различных концентрациях: *a* — мономера, *b* — перекиси бензоила,
a: 1—3, 2—4, 3—5 моль/л; *b*: 1—0,048, 2—0,0827, 3—0,124,
4—0,165 моль/л

вычислить остальные константы $k_{B'B}$, $k_{A'B}$, $k_{B'A}$. Наконец, зная константы роста и обрыва, λ и θ , из уравнения (2) можно определить одну из констант инициирования. Вторая константа инициирования определяется из соотношения $\lambda = k_i/k'_i$.

Отсюда легко рассчитать и скорости инициирования в зависимости от соотношения компонентов в мономерной смеси по уравнению (1).

При использовании этих уравнений необходимо было иметь данные о порядке реакции относительно концентрации мономера и инициатора, поскольку он определяет вид расчетного уравнения. На рис. 2, а и б представлены данные о полимеризации акрилонитрила в зависимости от концентрации мономера и инициатора. При определении порядка реакции относительно мономера и инициатора была получена следующая зависимость скорости полимеризации акрилонитрила в ДМФ в присутствии перекиси бензоила от концентрации инициатора и мономера: $\omega = kc^{1.87} \cdot \pi^{0.55}$. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными [11].

На основании полученных данных можно предположить, что исследуемая нами бинарная система может быть рассчитана по уравнению, выведенному для случая пропорциональности скорости инициирования концентрации мономера в первой степени, т. е. уравнениями (3) и (4). Действительно, расчет скоростей совместной полимеризации показал неприменимость в этом случае уравнений, выведенных из предположения о квадратичном механизме инициирования. Расчет системы АН — ВА производили как по упрощенному (4), так и по полному кинетическим уравнениям (3). Однако расчетная кривая, полученная по упрощенному уравнению, не совпадала с экспериментальными точками при различных значениях λ . Эти данные приведены на рис. 3, а. Расчет по полному уравнению производили, исходя из следующих выражений:

$$\lambda = \frac{MP_i - M_1P}{HM_1 - H_1M}; \quad \theta = \frac{z^2H_1 + P_1}{zM_1}, \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} z &= \lambda^{1/2}; & \psi &= r_1 A^2 + 2AB + r_2 B^2; \\ P &= (B\omega_a^2\omega_b^2\psi^2 - \omega^2 c_0^3 \mu); & \mu &= \omega_a^2 r_2^2 B^2; \\ H &= (A\omega_a^2\omega_b^2\psi^2 - \omega^2 c_0^3 \varphi); & \varphi &= \omega_b^2 r_1^2 A^2; \\ M &= 2\omega^2 c_0^3 v; & v &= r_1 r_2 AB \omega_a \omega_b; \end{aligned}$$

λ и θ , выраженные таким образом, вычисляли из экспериментально найденных скоростей реакции. В случае сополимеризации АН и ВА в ДМФ было найдено $\lambda = 1$, $\theta = 40$.

Как видно из рис. 3, а, расчетная кривая скоростей сополимеризации, отвечающая полному кинетическому уравнению при $\lambda = 1$ и $\theta = 40$, полностью совпадает с экспериментальными точками.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при совместной полимеризации АН и ВА при обрыве цепей большое место занимает перекрестный обрыв (преобладает обрыв при столкновении разнородных радикалов).

Кинетика сополимеризации акрилонитрила и винилацетата в водной эмульсии. Сополимеризацию АН и ВА проводили на водных эмульсиях при соотношении фаз мономер : вода = 1 : 3, с персульфатом калия в качестве инициатора. В качестве эмульгатора применяли смесь Na-солей сульфирированных жирных кислот (МК). Зависимость выхода полимера от времени при раздельной и совместной полимеризации АН и ВА в этих условиях приведена на рис. 1, б.

В этом случае скорость совместной сополимеризации, так же как и при сополимеризации в ДМФ, ниже скорости раздельной полимеризации АН. Весьма низкой оказалась скорость сополимеризации в области незначительных концентраций АН.

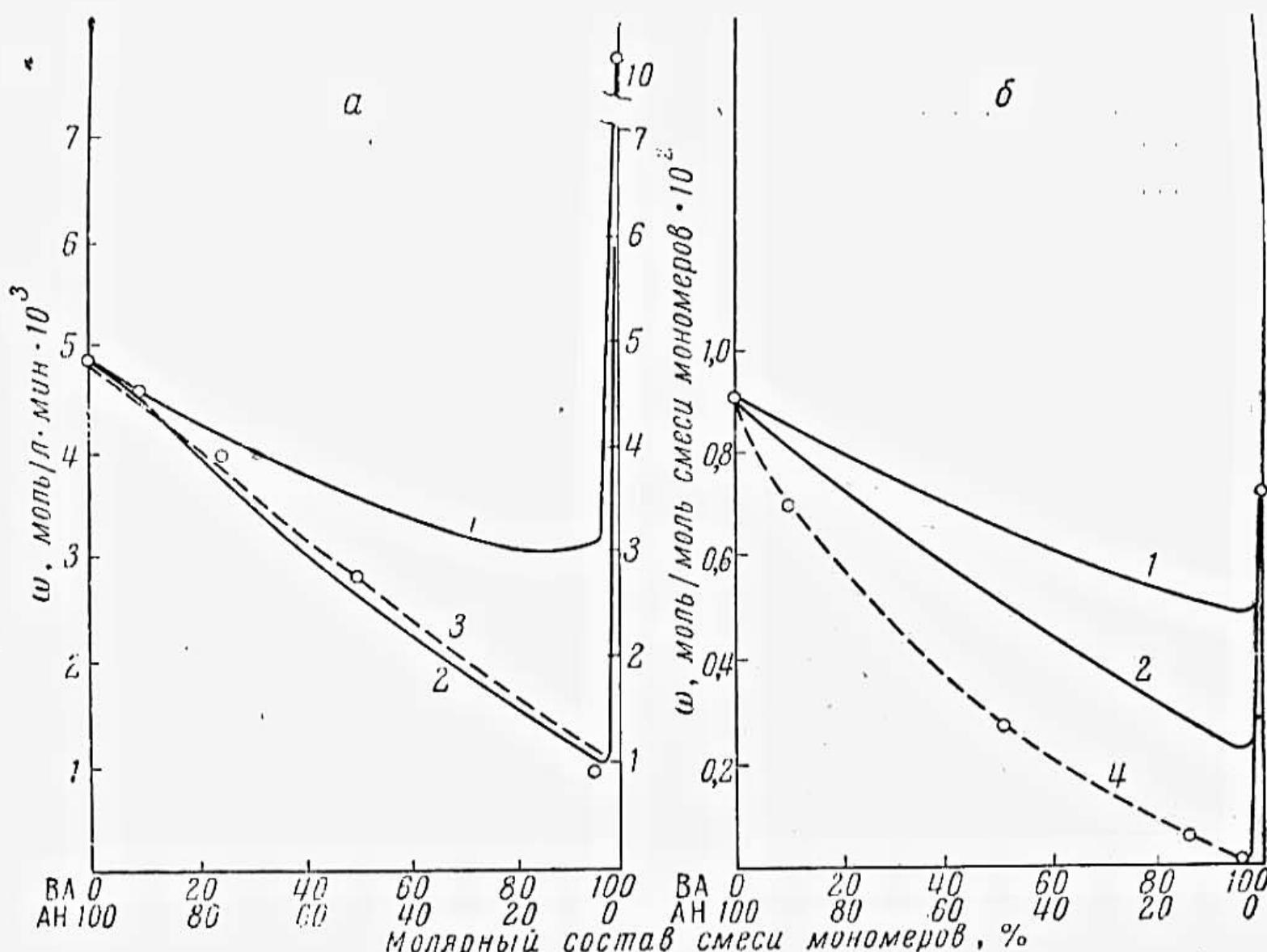


Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации АН и ВА от состава исходной смеси мономеров: *а* — в ДМФ, *б* — в водных эмульсиях.

Сплошные кривые — расчет по упрощенному уравнению, пунктирные — расчет по полному уравнению, точки на кривых — экспериментальные данные;

1 — $\lambda = 1$, *2* — $\lambda = 10$, *3* — $\lambda = 1$, $\theta = 40$, *4* — $\lambda = 8$, $\theta = 170$

В связи с этим данные Таниямы и Остер [4] о скоростях совместной полимеризации АН и ВА в ДМФ, инициируемой фотораспадом сенсибилизаторов (красителей), где имеется максимум скорости, отвечающий концентрации АН 70 мол. %, остаются неясными.

Из экспериментальных данных нами установлено, что скорость раздельной полимеризации ВА при полимеризации в эмульсии ниже скорости полимеризации АН. Заниженная скорость раздельной полимеризации винилацетата в эмульсии в присутствии водорастворимых перекисей может быть связана с низкой скоростью инициирования ВА в водных эмульсиях.

Расчет этой системы производили также как по упрощенному, так и по полному уравнениям кинетики. Данные расчета представлены на рис. 3, б. Из данных о скоростях полимеризации было найдено $\lambda = 8$ и $\theta = 170$.

Как следует из рис. 3, б, кривая скорость — состав, рассчитанная по полному уравнению при указанных значениях λ и θ , близка к экспериментальным данным.

Таким образом, при сополимеризации АН и ВА в водных эмульсиях инициирование мономеров различно, причем константа скорости инициирования АН в 8 раз больше константы скорости инициирования ВА. В случае этой системы, так же как и для сополимеризации АН и ВА в ДМФ, преобладает перекрестный обрыв, выраженный здесь в гораздо большей степени.

Как указывалось выше, зная значение константы λ , а также значения скоростей раздельной и совместной полимеризации, можно рассчитать константу γ_c . Вычисление этой константы производили на основании следующих экспериментальных данных:

Сополимеризация АН и ВА в эмульсии	Сополимеризация АН и ВА в ДМФ
$\lambda \dots 8,0$	$1,0$
$\omega_a \dots 0,9 \cdot 10^{-2}$ моль/моль смеси мономеров·мин	$4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л·мин
$\omega_b \dots 0,7 \cdot 10^{-2}$ моль/моль смеси мономеров·мин.	$10,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л·мин

Найденная величина γ_c в случае сополимеризации в эмульсии составляла 0,455, в случае сополимеризации в растворе в ДМФ 0,47. Таким образом, для двух различных систем сополимеризации АН и ВА величина γ_c практически одинакова, что позволило нам взять среднее ее значение $\gamma_c^* = 0,46$.

Определив из кинетики сополимеризации величину γ_c^* , зная r_1 и r_2 , константы обрыва для АН и ВА в какую-либо константу раздельного роста, определяем остальные константы роста этих мономеров.

Из литературных данных [12] принимаем для ВА следующие значения констант роста и обрыва:

$$k_{B \cdot B} = 1,13 \cdot 10^6 e^{-4200/RT} \quad \text{и} \quad k_{d_B} = 3,12 \cdot 10^7.$$

Для АН различными исследователями получены весьма разноречивые данные о его константе роста. Считают [12], что наиболее вероятным является значение $k_{A \cdot A} = 425$ (60°) и $k_{da} = 1,5 \cdot 10^7$. Принимая во внимание данные о константах скоростей роста и обрыва для ВА, о константе скорости обрыва для АН и учитывая также, что константы скорости обрыва мало зависят от температуры [12], определяем индивидуальные константы роста при сополимеризации АН и ВА при 50° .

При 50° $k_{B \cdot B} = 1632$, тогда $k_{A \cdot A} = 361$, $k_{A \cdot B} = 86$, $k_{B \cdot A} = 32\ 700$. Найденные значения $k_{A \cdot B}$ и $k_{B \cdot A}$ хорошо согласуются с этими значениями, вычисленными другим путем [12].

Рассмотрение полученных результатов подтверждает значительно большую реакционноспособность винилацетатных радикалов по сравнению с радикалами АН. Более активный винилацетатный радикал преимущественно реагирует с более активной молекулой АН, о чем свидетельствует высокое значение $k_{B \cdot A}$.

Зная константу θ , характеризующую отношение удельной скорости перекрестного обрыва к обрывам на мономерах ($\theta = k_{dav}/k_{da}^{1/2} k_{dv}^{1/2}$) и индивидуальные константы скоростей обрыва, определяем константу скорости перекрестного обрыва k_{dav} . Для сополимеризации АН в эмульсионной системе получаем значение $k_{dav} = 3,73 \cdot 10^{10}$ л/моль·сек, для сополимеризации в растворах в ДМФ

$$k_{dav} = 8,78 \cdot 10^8 \text{ л/моль·сек.} *$$

Для расчета констант скоростей инициирования мы применили уравнение (2), записав его в следующем виде:

$$\omega = \frac{1,42 k_i'}{\gamma_a} \frac{\epsilon \psi}{\sigma}; \quad (6)$$

* При расчете индивидуальных констант и скоростей инициирования скорость полимеризации и концентрации мономеров выражали для эмульсионной системы: ω — моль/л мономеров сек.; c — моль/л мономеров. Концентрация перекиси π — моль/л мономеров для сополимеризации в ДМФ: ω — моль/л·сек; c — моль/л.

где

$$\begin{aligned}\varepsilon &= (\lambda A + B)^{1/2} \pi^{1/2}; \\ \psi &= r_1 A^2 + 2AB + r_2 B^2; \\ \sigma &= (r_1^2 A^2 + 2\theta \gamma_c r_1 r_2 AB + \gamma_c^2 r_2^2 B^2)^{1/2}.\end{aligned}$$

Из этого уравнения для всех соотношений компонентов в исходной мономерной смеси было рассчитано значение k'_i (для ВА), а затем, зная λ , мы рассчитали k_i (для АН). По средним значениям констант инициирования были вычислены скорости инициирования по уравнению (1). Расчетные данные приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Инициирование при сополимеризации АН и ВА в эмульсии
(π (персульфат калия) = 0,3% к весу мономеров, $t = 50^\circ$)

Исходное соотношение мономеров мол.% $A_0 : B_0$	$\omega \cdot 10^3$, моль/л·сек	$k'_i \cdot 10^7$, л/моль·сек	$k_i \cdot 10^{-7}$, л/моль·сек	$v'_i \cdot 10^7$, моль/л·сек
90 : 10	1,43	2,5	20	5,43
50 : 50	0,66	4,01	32	3,02
15 : 85	0,093	1,95	15,6	0,8
Среднее		$2,8 \cdot 10^{-7}$	$22,4 \cdot 10^{-7}$	

Таблица 2

Инициирование при сополимеризации АН и ВА в ДМФ
(π (перекись бензоила) = 0,048 моль/л; $t = 50^\circ$)

Исходное соотношение мономеров $A_0 : B_0$, мол. %	$\omega_{\text{эксп}} \cdot 10^{-5}$, моль/л·сек	$k'_i = k_i$, л/моль·сек	$v'_i \cdot 10^{-8}$, моль/л·сек
90 : 10	7,61	$2,89 \cdot 10^{-8}$	1,07
75 : 25	6,53	$2,86 \cdot 10^{-8}$	1,05
50 : 50	4,62	$2,38 \cdot 10^{-8}$	1,01
Среднее		$2,65 \cdot 10^{-8}$ л/моль·сек	$1,06 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек

Таким образом, при помощи кинетического метода нами были определены константы инициирования АН и ВА при сополимеризации в эмульсиях и в ДМФ. На основании этих данных вычислена скорость инициирования этих мономеров при раздельной полимеризации в эмульсии, которая для АН составляла $6,13 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек, для ВА — $0,615 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек.

Скорости инициирования при полимеризации АН и ВА в ДМФ в присутствии перекиси бензоила одинаковы и не зависят от состава мономерной смеси.

Выводы

1. Изучена кинетика сополимеризации акрилонитрила и винилацетата в диметилформамиде и в водных эмульсиях в зависимости от соотношения компонентов в исходной мономерной смеси.

2. Показана пригодность полного кинетического уравнения для расчета этой системы.

3. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны константы λ и θ , определяющие поведение мономеров при сополимеризации.

4. Из данных кинетики рассчитаны индивидуальные константы скоростей роста, инициирования, а также скорости инициирования в зависимости от соотношения компонентов в мономерной смеси.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
26 VIII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Дорохина, А. Д. Абкин, В. С. Клименков, Хим. волокна, № 1, 49, 1962.
2. И. С. Дорохина, В. С. Клименков, А. Д. Абкин, Хим. волокна, № 5, 16, 1962.
3. S. Okamura, M. Ota, Chem. High Polymers, 3, 139, 1946; Chem. Abstrs., 44, 11161, 1950.
4. M. Taniyama, J. Oster, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 8, 856, 1957.
5. W. R. Conn, H. T. Neher, J. Polymer Sci., 5, 355, 1950.
6. А. Д. Абкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционноспособности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 388.
7. А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 25, 403, 1950.
8. А. Д. Абкин, Докт. дис., Физико-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1951.
9. C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1930, 1949.
10. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 31, 242, 1957.
11. P. Opou, Trans. Faraday Soc., 52, 80, 1956; N. Srinivasan, M. Santappa, Makromolek. Chem., 26, 80, 1958; W. M. Thomas, Sh. Gleason, I. I. Pellon, J. Polymer Sci., 17, 275, 1955.
12. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.

KINETICS OF THE COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE AND VINYL ACETATE

I. S. Dorokhina, A. D. Abkin, V. S. Klimenkov

Summary

The peroxide initiated copolymerization of acrylonitrile (AN) and vinyl acetate (VA) in solutions of dimethylformamide (DMF) and in aqueous emulsions has been investigated by a kinetic method. The copolymerization rate is lower than the rate of polymerization of the individual monomers. The rate is at a minimum for 5 mole % content of AN in the original monomer mixture. In DMF the rate of polymerization of BA is higher than that of AN; the reverse is true in aqueous emulsions. The calculations for this system were carried out with the aid of kinetic equations derived by one of us. By means of these equations values were obtained for λ and θ , determining the behavior of the monomers in the copolymerization reaction in DMF and aqueous emulsions, as well for the constants and rates of the joint initiation and for the rate constants of growth and of cross termination.
