

УДК 66.095.26:678.745-13

**ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АКРИЛОНИТРИЛА С НЕКОТОРЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ
ВИНИЛСУЛЬФОНАМИ**

Ю. С. Пайкачев, А. Н. Быков, В. Ф. Бородкин

Состав сополимера связан с составом исходной смеси мономеров известным уравнением [1]. Константы сополимеризации r_1 и r_2 , входящие в уравнение, для любой пары мономеров как правило остаются постоянными вне зависимости от изменения реакционной среды. Однако в литературе имеются сведения, что в некоторых случаях при гетерогенных условиях уравнение состава сополимера справедливо не всегда, а значения r_1 и r_2 меняются с изменением растворителя [2—4].

Причиной этого, по мнению Брандрупа [2, 3], является различная адсорбция мономеров на полимерных частицах, выпадающих в ходе синтеза. В случае преимущественной адсорбции одного из мономеров полимер, образующийся на поверхности и внутри частиц, обогащен этим мономером, что в результате изменяет и суммарный состав получающегося сополимера. Очень сильно адсорбируются полимерными частицами мономеры, образующие в растворах ассоциаты. Для таких мономеров состав сополимера, получаемого в гетерогенных условиях, будет определяться, по-видимому, не составом исходной смеси мономеров, а строением молекул мономера и их склонностью к ассоциации.

Особенно легко образуют ассоциаты в водных растворах различные красители [3].

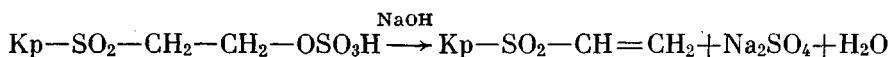
Целью настоящей работы являлось изучение особенностей сополимеризации акрилонитрила (АН) с винилсульфоновыми красителями в различных растворителях.

Экспериментальная часть

Акрилонитрил очищали промывкой слабой щелочью, кислотой и сушкой хлористым кальцием с последующей перегонкой в вакууме; n_D^{20} 1,3918.

Инициаторы (персульфат и метабисульфит калия) применяли марки х.ч., динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) перекристаллизовывали из метанола т. пл. 100°. Активные винилсульфоновые красители очищали переосаждением из подкисленного диметилформамида (ДМФА) серным эфиром, содержание красящего вещества в очищенных продуктах составляло 98—99%.

Перед внесением красителей в реакционную среду их переводили в винильную форму обработкой щелочью при 20° и $\text{pH} = 11,5$ в течение 20 мин. по схеме



Полноту перевода контролировали с помощью хроматографии на бумаге по известной методике [5]. Полимеризацию проводили в воде, ДМФА,

50%-ном растворе роданистого натрия и в водных растворах ДМФА в атмосфере азота при $pH = 3$ в узких цилиндрических трехгорлых сосудах с мешалкой. После тщательного перемешивания всех компонентов в течение 3 мин. мешалку останавливали и полимеризацию продолжали в статических условиях при 20° для редокси-системы и при 70° при использовании ДАК в качестве инициатора. Концентрация мономера во всех случаях составляла 7%, а концентрация красителя 1,2% от веса мономера. Количество красителя, присоединившегося к полимеру, определяли колориметрированием растворов цветных переосажденных полимеров в ДМФА на ФЭК-МТ. Выход полимера определяли гравиметрически.

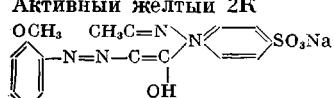
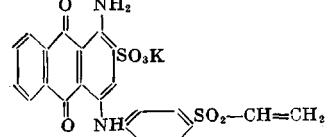
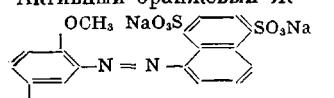
Результаты и их обсуждение

В связи с ограниченной растворимостью винилсульфоновых красителей в выбранных растворителях константы сополимеризации r_1 и r_2 для соответствующих пар не вычисляли, а сравнение составов сополимера проводили при равных или близких выходах полимеров (2,5—3%).

Ранее нами было показано [7], что оптимальная концентрация красителя в реакционном растворе для получения цветного волокнообразующего сополимера составляет $6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В данной работе эта небольшая концентрация красителя была сохранена тем более, что колориметрическое определение таких количеств красителя в полимере можно проводить с большой точностью.

При изучении закономерностей сополимеризации АН с винилсульфоновыми красителями было замечено, что многие из них в водной среде на

Таблица 1
Влияние растворителя на состав сополимера

Краситель	Полимеризация в воде		Полимеризация в 50%-ном растворе NaCNS	
	выход полимера, вес. %	содержание красителя в полимере, мол. %	выход полимера, вес. %	содержание красителя в полимере, мол. %
Активный желтый 2К				
	3,5	0,32	4,0	0,028
	6,5	0,30	7,5	0,026
$\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	8,0	0,28	9,8	0,025
Ремазоль ярко-синий R	4,9	0,30	5,0	0,038
	6,1	0,29	8,5	0,036
	8,6	0,26	9,2	0,038
Активный оранжевый Ж				
	4,2	0,12	3,5	0,046
	6,2	0,12	6,2	0,044
	9,0	0,13	8,9	0,050

начальных стадиях синтеза образуют сополимеры, обогащенные красителем, а в растворе роданистого натрия — обедненные.

Из табл. 1 видно, что эта разница в составах получаемых сополимеров весьма значительна особенно для красителя желтый 2К, что и обусловило выбор этого красителя для дальнейшей работы.

Из рис. 1 следует, что если при полимеризации в ДМФА, 50%-ном растворе роданистого натрия и водном растворе ДМФА получается сополимер, содержащий близкое по величине количество красителя, то при полимеризации в водном растворе состав сополимера меняется существенным образом. Так как в случае применения 30%-ного водного раствора ДМФА полимеризация идет, как и в водной среде, гетерогенно, то можно заключить, что только гетерогенность не приводит к резкому изменению состава получающегося сополимера.

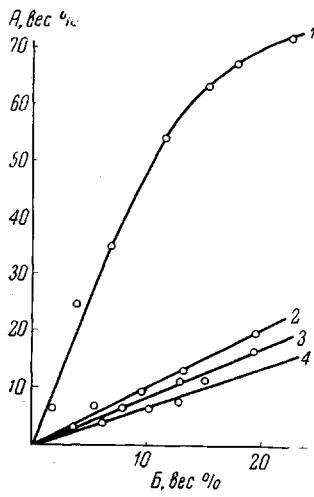


Рис. 1

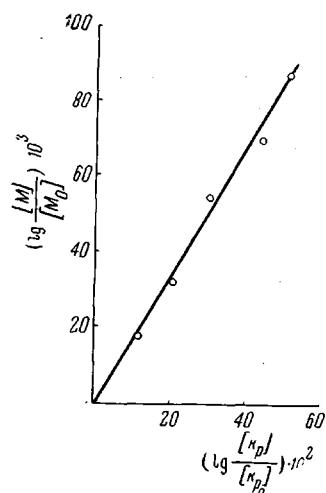


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества присоединившегося красителя желтый 2К от выхода полимера в различных растворителях:

1 — в воде при 25°; 2 — в водном 30%-ном ДМФА при 75°; 3 — в ДМФА при 75°; 4 — в 50%-ном растворе NaCNS при 75°. А — Присоединенный краситель, Б — выход полимера

Рис. 2. Логарифмическая зависимость изменения концентрации красителя желтый 2К в зависимости от изменения концентрации АН. Полимеризация в водном растворе при 25°

Общая скорость сополимеризации может быть представлена обычным уравнением

$$v = - \left(\frac{d[M_1]}{dt} + \frac{d[M_2]}{dt} \right) = k_{11}[M_1][M_1] + k_{21}[M_1][M_2] + k_{22}[M_2][M_2] + k_{12}[M_2][M_1] \dots \dots \quad (1)$$

Однако ранее было показано [7], что введение красителя резко понижает общую скорость полимеризации и уменьшает молекулярный вес получаемого сополимера. Это, очевидно, может быть только в том случае, если активность радикала красителя M_2 крайне мала. Следовательно, членом $k_{21}[M_1][M_2]$ можно пренебречь. Известно [7], что ароматические винилсульфонны не способны к радикальной гомополимеризации, поэтому членом $k_{22}[M_2][M_2]$ также можно пренебречь. В этом случае после соответствующих преобразований уравнение (1) примет вид

$$\ln \frac{[M_1]}{[M_1^0]} = \frac{k_{11}}{k_{12}} \ln \frac{[M_2]}{[M_2^0]} \dots \dots \quad (2)$$

При построении этой зависимости во всех случаях были получены прямые, проходящие через начало координат. Одна из них, для случая полимеризации в водном растворе, изображена на рис. 2.

Найденное из графиков отношение $k_{11} / k_{12} = r_1$, характеризует поведение красителей в различных растворителях (табл. 2).

Из табл. 2 следует, что если в растворе роданистого натрия k_{11} примерно в два раза больше k_{12} , то в водной среде k_{11} в 5 раз меньше. Это резкое изменение активности красителя с изменением полимеризационной среды

нельзя объяснить с помощью уравнения состава сополимера.

Из рис. 3 видно, что уже при введении небольшого количества растворителя в водную среду содержание красителя в получаемом сополимере резко падает, а по достижении концентрации растворителя, равной 40—50%, практически не меняется, так как реакция в этих условиях уже близка к гомогенной. При использовании редокси-системы вместо ДАК и понижении температуры полимеризации с 70 до 20° картина почти не меняется. Это свидетельствует о том, что ни инициатор, ни температура в данном случае заметного влияния на изменение состава сополимера не оказывают.

Полимеризационная среда	$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1$
Вода	0,2
ДМФА	1,4
50%-ный раствор роданистого натрия	1,8
30%-ный водный раствор ДМФА	1,2

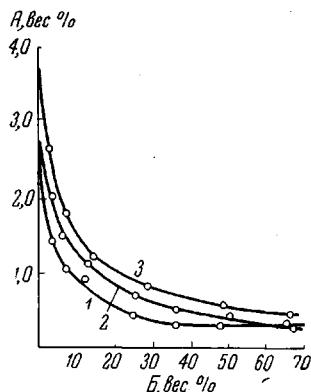


Рис. 3

Рис. 3. Влияние концентрации растворителя на содержание красителя желтый 2К в сополимере

Полимеризация с добавкой: 1 — NaCNS при 75°; 2 — ДМФА при 75°; 3 — ДМФА при 20°, инициатор персульфат — метабисульфит калия. А — Краситель в полимере, Б — концентрация растворителя

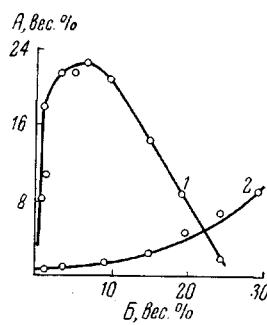


Рис. 4

Рис. 4. Влияние NaCl на содержание красителя в сополимере:
1 — полимеризация с красителем желтый 2К; 2 — полимеризация с красителем оранжевый Ж. А — Краситель в полимере, Б — NaCl в растворе

По-видимому, на изменение состава сополимера сильнейшее влияние оказывает способность винилсульфоновых красителей к ассоциации. Ассоциаты красителя сильнее, чем АН, адсорбируются частицами полимера; в результате образуется сополимер, обогащенный красителем. Добавление растворителей разрушает ассоциаты, вследствие чего понижается содержание красителя в полученном сополимере.

Изменяя концентрацию растворителя от 1 до 10%, можно изменять состав образующегося сополимера.

Влияние ассоциации красителей на состав сополимера подтверждает рис. 4. Как и следовало ожидать, введение в реакционную среду NaCl, способствующего ассоциации, резко повысило содержание красителя в сополимере. Для красителя желтый 2К введение NaCl выше 7,5% вызывает

резкое уменьшение содержания красителя в сополимере, что можно объяснить выпадением частиц красителя из раствора. В случае отсутствия в растворе мономера выпадения частиц красителя не происходит даже при добавлении 25—30% NaCl.

Так как выпадающие частицы, в отличие от красителя, растворяются в холодной воде с трудом, то можно предположить, что краситель желтый 2К, вероятно, не только образует собственные ассоциаты, но и более сложные продукты ассоциации с участием АН, которые легко распадаются при добавлении растворителя, например ДМФА.

В случае красителя оранжевый Ж подобные ассоциаты образуются, по-видимому, в меньшей степени. Таким образом, при изучении процессов сополимеризации мономеров, склонных к ассоциации, необходимо принимать во внимание молекулярное строение растворов мономеров.

Выводы

- Показано, что при сополимеризации некоторых ароматических винилсульфонов с акрилонитрилом наблюдается зависимость состава сополимера от растворителя.
- На состав сополимера большое влияние оказывает способность мономеров к ассоциации.
- Изменяя состав растворителя, можно изменять состав получаемого сополимера.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
19 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 136.
- J. Brandrup, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 133, 1961.
- J. Brandrup, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 208, 1961.
- V. Grobe, H. Reichert, W. Makschin, Faserforsch. und Textiltechn., 15, 463, 1964.
- Ф. И. Садов, Г. Е. Кричевский, Текстильн. пром-сть, 1962, № 9, 29.
- Ю. С. Пайкачев, А. Н. Быков, В. Ф. Бородкин, Химич. волокна, 1968, № 5, 16.
- М. П. Пенькова, Химич. волокна, 1965, № 3, 12.

HETEROGENEOUS COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE WITH SOME AROMATIC VINYL SULPHONES

Yu. S. Paikachev, A. N. Bykov, V. F. Borodkin

Summary

Under heterogeneous conditions composition of copolymer of acrylonitrile with vinylsulphone dyes depends on reaction medium. In aqueous solutions the copolymers are enriched with the dye, in solutions of sodium rodanide and dimethylformamide the on the contrary. The phenomenon is related to association of dye molecules in water and strong adsorption on polymer particles that enhances its concentration on and inside polymer particles. Varying solvent composition one can vary the copolymer composition.