

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:678.745:661.491

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА,  
ИНИЦИРОВАННАЯ СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ  
ВОДОРОДА — АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА**

***M. С. Левинсон, И. Т. Коков, Е. В. Кочетов***

Известно, что радикальная полимеризация может вызываться различными окислительно-восстановительными системами, в которых часто образуются свободные радикалы. Эти радикалы могут образоваться либо непосредственно из реагирующих веществ (система  $\text{Fe}^{++}$  —  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [1], либо [2—3] из промежуточных соединений.

К такому типу реакций относится система перекись водорода — азотистая кислота. Исследования показали [4—6], что при взаимодействии  $\text{H}_2\text{O}_2$  —  $\text{NaNO}_2$  в кислой среде образуются промежуточные соединения, которые способны частично распадаться на радикалы.

Цель данной работы — изучение иницирования полимеризации акрилонитрила (АН) под действием окислительно-восстановительной системы перекись водорода — азотистая кислота.

**Экспериментальная часть**

**Исходные вещества.** АН дважды перегоняли на лабораторной ректификационной колонке со стеклянной насадкой, отбирали фракцию с т. кип. 76,5°.

Перекись водорода марки «особо чистая» дважды перегоняли и использовали раствор 28%-ной концентрации.

Нитрит натрия (х. ч.) перекристаллизовывали из 70%-ного этилового спирта и сушили в вакууме до постоянного веса.

Использовали бидистилированную воду.

**Методика проведения эксперимента.** Кинетику полимеризации АН изучали дилатометрическим методом при 40°. Водные растворы определенных концентраций перекиси водорода, нитрита натрия и АН помещали в дилатометр и терmostатировали. Одновременно при той же температуре выдерживали азотную кислоту. После достижения необходимой температуры смеси и кислоты, последнюю быстро добавляли к раствору. Для лучшего наблюдения за кинетикой процесса в капилляр дилатометра вводили несколько капель *n*-гептана.

Молекулярный вес полимера определяли вискозиметрически в растворе диметилформамида при 25° и вычисляли по формуле [7]

$$\eta = 2,33 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,75}$$

**Результаты опытов и обсуждение**

Предварительные исследования показали, что каждый из компонентов системы в отдельности полимеризации не вызывает. В процессе полимеризации АН системой  $\text{H}_2\text{O}_2$  —  $\text{NaNO}_2$  в кислой среде максимальная скорость достигается при соотношении перекиси к нитриту примерно 3 : 1. В дальнейшем использовали именно это соотношение.

Из рис. 1 видно, что в начале процесса наблюдается индукционный период, затем скорость достигает максимального значения и после примерно 30%-ного превращения замедляется.

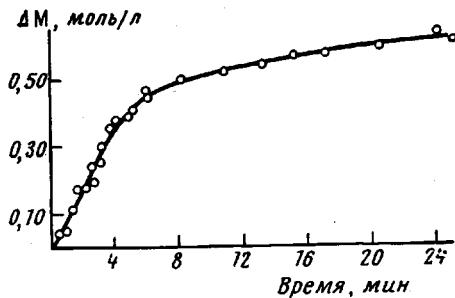


Рис. 1

Рис. 1. Кинетическая кривая полимеризации АН.  
 $[H_2O_2] = 5,9 \cdot 10^{-2}$ ;  $[NaNO_2] = 1,66 \cdot 10^{-2}$ ;  $[AH] = 1,2$  моль/л;  $\Delta M$  — убыль мономера

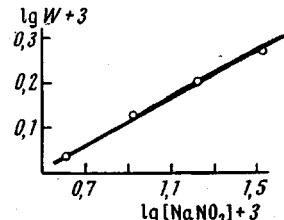


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость максимальной скорости полимеризации от концентрации инициирующей системы  $H_2O_2 - NaNO_2$ ;  $[AH] = 1,2$  моль/л

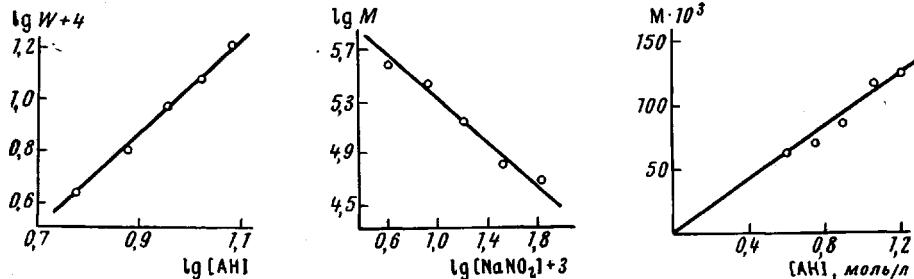


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации акрилонитрила;  
 $[H_2O_2] = 5,9 \cdot 10^{-2}$ ;  $[NaNO_2] = 1,66 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Рис. 4. Зависимость молекулярного веса от концентрации инициирующей системы;  
 $[AH] = 1,2$  моль/л

Рис. 5. Зависимость молекулярного веса от концентрации акрилонитрила;  $[H_2O_2] = 5,9 \cdot 10^{-2}$ ;  $[NaNO_2] = 1,66 \cdot 10^{-2}$  моль/л

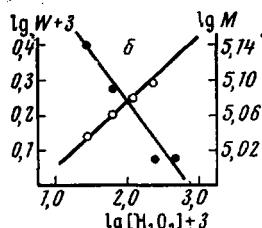
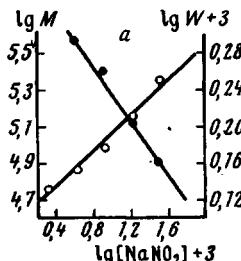


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации и молекулярных весов от концентрации нитрита натрия при постоянной концентрации перекиси водорода (а) и от концентрации перекиси водорода при постоянной концентрации нитрита натрия (б)

$[H_2O_2] = 5,9 \cdot 10^{-2}$ ;  $[NaNO_2] = 1,66 \cdot 10^{-2}$ ;  $[AH] = 1,2$  моль/л

Так как скорость реакции между перекисью водорода и нитритом натрия зависит от pH [5], то в опытах полимеризации АН, pH поддерживался постоянным, а именно 2,5.

Порядок реакции по инициатору оказался равным 0,33 (рис. 2).

Концентрация АН в системе менялась от 0,6 до 1,2 моль/л (рис. 3). Верхний предел  $[AH] = 1,2$  моль/л обусловлен предельной растворимостью в воде при 40°. Результаты, приведенные на рис. 3, показывают, что скорость реакции по мономеру имеет порядок 1,67. Скорость роста полимер-

ных цепей полиакрилонитрила (ПАН) пропорциональна концентрации инициирующей системы в степени 0,85 (рис. 4) и концентрации мономера в первой степени (рис. 5).

Как видно из рис. 6, а, порядок скорости полимеризации по нитриту натрия в этом случае равен 0,1. Молекулярные веса пропорциональны концентрации  $\text{NaNO}_2$  в степени 0,74. Аналогичным образом были определены порядок скорости реакции полимеризации по перекиси водорода и зависимость молекулярных весов от концентрации перекиси водорода. Скорость полимеризации пропорциональна концентрации перекиси водорода в степени 0,22, а молекулярные веса пропорциональны концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в степени 0,11 (рис. 6, а). Суммарные показатели степени скорости реакции и молекулярных весов в зависимости от концентрации нитрита натрия и перекиси водорода оказались равными  $n^*(\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2) = 0,32$ ,  $n^*(\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2) = 0,85$ , что совпадает с порядками реакций, определенных по концентрации инициирующей системы (рис. 2 и 4).

Полученные результаты можно объяснить, исходя из кинетических представлений Бэмфорда [8] для радикальной полимеризации с обрывом на первичных радикалах, когда скорость полимеризации описывается выражением

$$w = \frac{k_1 k_p M^2 \sqrt{w_i}}{\sqrt{k_2} k_4 w_i + k_1 \sqrt{k_2} \cdot M}, \quad (1)$$

где  $w_i$  — скорость образования первичных радикалов;  $k_1$  — константа скорости инициирования;  $k_2$  — константа скорости гибели двух полимерных радикалов;  $k_4$  — константа скорости гибели первичных радикалов.

Как видно из данного выражения, зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора и мономера зависит от соотношения между слагаемыми знаменателя. Если  $\sqrt{k_2} k_4 w_i \gg k_1 \sqrt{k_2} M$ , то скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации мономера, но не зависит от концентрации инициатора, и если же  $k_1 \sqrt{k_2} M \gg \sqrt{k_2} k_4 w_i$ , то скорость будет пропорциональна концентрации мономера в первой степени и концентрации инициатора в степени  $\frac{1}{2}$ .

Поскольку экспериментально было найдено, что порядок скорости реакции полимеризации по инициатору равен 0,33 (рис. 2), а по мономеру 1,67 (рис. 3), то, по-видимому, оба слагаемых знаменателя в уравнении (1) в некоторой степени равнозначны.

Определим порядок реакции по инициатору и мономеру из средней степени полимеризации. Средняя степень полимеризации при обрыве на первичных радикалах определяется выражением

$$\bar{P}_n = \frac{k_p M}{\sqrt{k_2} w_i}, \quad (2)$$

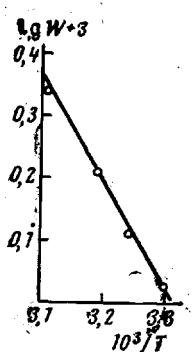
которое нетрудно получить из кинетической схемы с обрывом на первичных радикалах. Уравнение для скорости полимеризации запишем в следующем виде:

$$w = \frac{k_1 k_p M^2 \sqrt{w_i}}{\sqrt{k_2} k_4 \left( \sqrt{w_i} + \frac{k_1}{\sqrt{k_4}} M \right)}. \quad (3)$$

Обозначим  $\frac{k_1 k_p}{\sqrt{k_2} k_4}$  через  $A$ ;  $\frac{k_1}{\sqrt{k_4}}$  через  $B$ ;  $\sqrt{w_i} = x$ . Уравнение (3)

запишется следующим образом:

$$w = \frac{AM^2x}{x + BM} \quad (4)$$



Обозначив порядок скорости полимеризации по скорости инициирования через  $n_x^w$ , из уравнения (4) нетрудно получить

$$n_x^w = \frac{d \ln w}{d \ln x} = \frac{x}{w} \frac{dw}{dx} = 1 - \frac{x}{x + BM} \quad (5)$$

Таким же образом порядок скорости реакции полимеризации по мономеру  $n_m^w$  представляется следующим уравнением:

$$n_m^w = \frac{d \ln w}{d \ln M} = \frac{M}{w} \cdot \frac{dw}{dM} = 1 + \frac{x}{x + BM} \quad (6)$$

Рис. 7. Зависимость скорости полимеризации от температуры

$\left[\text{H}_2\text{O}_2\right] = 5,9 \cdot 10^{-2}$ ;  
 $\left[\text{NaNO}_2\right] = 1,66 \cdot 10^{-2}$ ;  
 $[\text{AH}] = 1,2 \text{ моль/л}$

Обозначив порядок скорости реакции инициирования по инициатору через  $n_c^w = \frac{d \ln x}{d \ln c}$  уравнение (7) можно записать

$$n_c^w = n_x^w n_c^z. \quad (8)$$

Зависимость степени полимеризации  $n_c^p$  от концентрации инициатора можно определить из уравнения (2):

$$\frac{d \ln P_n}{d \ln x} = \frac{x}{P_n} \cdot \frac{d P_n}{dx} = -1. \quad (9)$$

Уравнение (9) можно записать в виде

$$\frac{d \ln P_n}{d \ln x} = \frac{d \ln P_n}{d \ln c} \cdot \frac{d \ln c}{d \ln x} = -1$$

или

$$\frac{d \ln x}{d \ln c} = - \frac{d \ln P_n}{d \ln c}; \quad n_c^z = n_c^{p_n}. \quad (10)$$

Экспериментально было найдено, что порядок степени полимеризации от концентрации инициатора (рис. 4) равен 0,85, тогда  $n_c^z = 0,85$ .

Из уравнения (8) определим  $n_x^w$

$$n_x^w = \frac{n_c^w}{n_c^z} = \frac{0,33}{0,85} = 0,38.$$

Подставляя значение  $n_x^w$  в уравнение (5)  $0,38 = 1 - \frac{x}{x + BM}$ , получим  $\frac{x}{x + BM} = 0,62$ . Порядок скорости реакции по мономеру из уравнения (6) будет равен  $n_m^w = 1 + 0,62 = 1,62$ .

Таким образом, порядок реакции по мономеру, найденный по приведенной выше схеме, хорошо согласуется с порядком реакции, найденным экспериментально (рис. 3).

Эффективная энергия активации реакции составляет  $E = 8,36 \text{ ккал/моль}$  (рис. 7).

#### Выводы

1. Исследована радикальная полимеризация акрилонитрила (АН), инициированная окислительно-восстановительной системой перекись водорода — азотистая кислота, и найдено, что порядок скорости реакции по ини-

циатору равен 0,33, по мономеру 1,67, а молекулярные веса полиакрилонитрила пропорциональны концентрации инициирующей системы в степени 0,85 и концентрации мономера в первой степени.

2. Представлена общая схема полимеризации АН, инициированная окислительно-восстановительной системой, и определена эффективная энергия активации, оказавшаяся равной 8,3 ккал/моль.

Институт физики СО АН СССР  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
7 X 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. H a b e r g, J. Weiss, Naturwissenschaften, 20, 948, 1932.
2. Б. А. Д о л г о п л о с к, Е. И. Т и н я к о в а, Химич. наука и пром-сть, 3, 280, 1957.
3. Б. А. Д о л г о п л о с к, Исследование в области полимеризации, Труды ВНИИСК, 1948.
4. М. С. Л е в и н с о н, Б. Г. К о в р о в, Известия СО АН СССР, 1960, № 12, 67.
5. И. Т. К о к о в, М. С. Л е в и н с о н, Известия СО АН СССР, серия химич., 1968, № 12, 34.
6. М. С. Л е в и н с о н, И. Т. К о к о в, Известия СО АН СССР, серия химич., 1968, № 14, 64.
7. R. L. Gleland, W. H. Stossmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
8. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Trans. Faraday Soc., 55, 1451, 1959.

УДК 66.095.26:678.84:678.019.3

### ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ И ДЕСТРУКЦИИ СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ю. А. Южелевский, В. В. Соколов, Л. В. Тагиева,  
Е. Г. Каган

Несмотря на то, что полимеризация циклосилоксанов широко применяется при синтезе силоксанических полимеров, термодинамика этого процесса до настоящего времени практически не изучена.

Известно лишь, что тепловой эффект реакции полимеризации гексаметилцикло-трисилоксана ( $D_3$ ), имеющего напряженный цикл [1], равен 3—4 ккал/моль [2]. Поскольку работа [2] была выполнена на несовершенной калориметрической установке, полученная величина теплового эффекта требует уточнения.

На основании изучения зависимости состава равновесной реакционной смеси от температуры при полимеризации октаметилциклотетрасилоксана ( $D_4$ ) Кучера [3] предположил, что реакция полимеризации  $D_4$  экзотермична. Однако, по опубликованным позднее данным [4, 5], положение равновесия циклосилоксаны ⇌ полимер в случае диметилсилоксанов [4] и метил-(3,3,3-трифторпропил) силоксанов [5] не зависит от температуры.

Так как смесь циклосилоксанов, находящаяся в равновесии с полимером, состоит в основном из циклотетрасилоксанов и цикlopентасилоксанов [4—6], из данных Кармайкла и др. [4, 5] следует, что тепловые эффекты реакций полимеризации этих циклов близки к нулю.

Вследствие недостаточности и противоречивости литературных данных представлялось целесообразным определить тепловые эффекты реакций полимеризации диметилциклосилоксанов. Кроме того, представляло интерес исследовать влияние замещения метильных групп другими радикалами с различными полярностью и объемом на тепловые эффекты реакций полимеризации циклосилоксанов, а также на тепловые эффекты реакций расщепления силоксанических связей в линейных полидиорганосилоксанах.