

УДК 541.64:547.398.8

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ
РОДАНИСТОГО НАТРИЯ

*М. Д. Гольдфейн, Н. В. Кожевников, Э. А. Рафиков,
А. Д. Степухович, Р. В. Косырева*

Изучена кинетика полимеризации акрилонитрила, инициированная ДАК и 4,4'-азо-бис-(4-цианопентанолом-1), в водном растворе роданистого натрия. Скорость полимеризации акрилонитрила в водном растворе роданистого натрия при 60° в 8 раз выше, чем в растворе ДМФ. Порядок реакции полимеризации относительно концентрации мономера и инициатора равен 1,45 и 0,7 соответственно. Скорость инициирования зависит от концентрации мономера. Водный раствор роданистого натрия как растворитель оказывает существенное влияние на все стадии радикальной полимеризации акрилонитрила. Вычислены константы скоростей распада инициаторов и отношение констант скоростей реакций роста и обрыва цепей.

Известно, что получению синтетического волокна нитрон солевым способом предшествует реакция сополимеризации акрилонитрила (АН) с другими мономерами (метилакрилат, итаконовая кислота или металлилсульфонат), облегчающими сродство полимера с красителем. Поскольку основной мономер в таких полимеризующихся системах — АН ($\geq 92\%$ веса мономеров), то первостепенное значение приобретает изучение кинетики и механизма его гомополимеризации.

В многих работах, в которых изучалась полимеризация АН в водных растворах, приводятся противоречивые данные относительно основных кинетических характеристик процесса, которые часто зависят от условий проведения реакции.

В настоящей работе исследована полимеризация АН, инициированная ДАК и 4,4'-азо-бис-(4-цианопентанолом-1) в 51,5%-ном водном растворе роданистого натрия.

АН очищали от стабилизатора по известной методике, сушили и дважды перегоняли в токе азота (т. кип. 77°/760 тор, n_D^{20} 1,3901, ρ^{20} 0,806 г/см³, ρ^{60} 0,762 г/см³). Непосредственно перед опытом мономер подвергали вакуумной дистилляции. ДАК и 4,4'-азо-бис-(4-цианопентанол-1) (АЦП) $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}-\text{N}=$
 $=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ очищали двукратной перекристаллизацией из раствора в хлороформе (т. пл. 101,5–102,5° (ДАК) и 80–82° (АЦП)). 51,5%-ный водный раствор роданистого натрия готовили растворением перекристаллизованного NaSCN в бидистилляте. ДМФ (х.ч.) подвергали вакуумной дистилляции. Во всех опытах pH 7,0.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Диаметр капилляров дилатометров от 0,8 до 1,0 мм, объемы реакционных сосудов – 18–20 см³. Коэффициент конверсии K из уравнения $w = K \cdot d/dt \left(\frac{\Delta V}{V} \right)$ равен 0,67 ($\rho_{\text{ПАН}}^{60} = 1,19$ г/см³). Специальными опытами показано, что присутствие кислорода в реакционной смеси оказывает влияние на кинетику полимеризации АН. Полимеризацию осуществляли в атмосфере азота, очищенного от следов кислорода, при нормальном давлении. Предварительно из реакционной смеси удаляли воздух до остаточного давления 10^{-4} – 10^{-5} тор.

Линейность кинетических кривых полимеризации АН в водном растворе роданистого натрия, инициированной как ДАК, так и АЦП, указывает на стационарный характер процесса в исследованном интервале глубины превращения (до 10–15%). Валовая скорость полимеризации АН, инициированной АЦП, оказалась в 1,5 раза выше, чем при инициировании ДАК. Вместе с тем найденная из наклона прямой зависимости скорости полимеризации от температуры в аррениусовых координатах эффективная энергия активации полимеризации ($25 \pm 1,5$ ккал/моль, рис. 1) практически не зависит от вида инициатора.

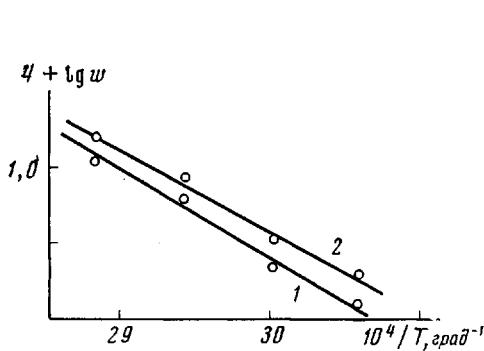


Рис. 1

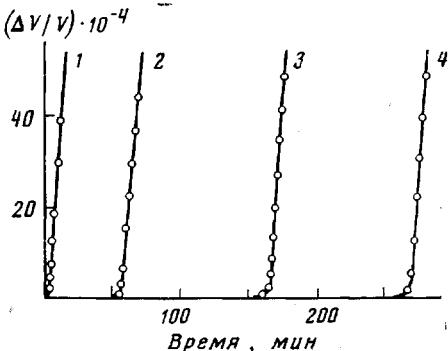


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации АН в растворе от температуры: 1 — ДАК, 2 — АЦП ($[АН] = 3,0$; $[I] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации АН в растворе при различных концентрациях ТМПО:

1 — 0, 2 — 2,36, 3 — 7,16, 4 — $11,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($[АН] = 3,0$; $[ДАК] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°)

Сравнительное изучение полимеризации АН в растворах ДМФ и роданистого натрия показало, что во втором случае реакция протекает с гораздо большей скоростью (таблица). Поскольку растворитель может оказывать влияние на все стадии радикально-цепного процесса, то мы попытались найти основные кинетические характеристики элементарных реакций — зарождения, роста и обрыва цепей.

Для определения скорости инициирования использовали стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (ТМПО), известный как эффективный ингибитор радикальной полимеризации виниловых мономеров [1]. Из кинетических кривых (рис. 2) следует, что реакции предшествует индукционный период, длительность которого линейно возрастает с ростом концентрации стабильного радикала. Стационарная скорость

Значения скорости, индукционного периода, $k_{\text{расп}}^f$ и $k_p/k_o^{1/2}$ для инициированной полимеризации акрилонитрила в растворах ДМФ и роданистого натрия

| Растворитель | Инициатор | $[ТМПО] \cdot 10^5$, моль/л | $w \cdot 10^4$, моль/л·сек | τ , мин. | $(k_{\text{расп}}^f) \cdot 10^5$, сек ⁻¹ | $k_p/k_o^{1/2}$, л ^{1/2} /моль ^{1/2} ·сек ^{1/2} |
|-----------------------------------|-----------|------------------------------|-----------------------------|---------------|--|---|
| ДМФ | ДАК | 0 | 0,30 | — | 0,63 | 0,082 |
| | | 2,75 | 0,25 | 55 | | |
| | АЦП | 0 | 0,46 | — | 1,40 | 0,086 |
| | | 2,75 | 0,46 | 20 | | |
| 51,5%-ный водный раствор NaSCN | ДАК | 0 | 2,30 | — | 0,38 | 0,800 |
| | | 2,75 | 2,26 | 89 | | |
| | АЦП | 0 | 3,45 | — | 0,85 | 0,800 |
| | | 2,75 | 3,36 | 39,5 | | |

полимеризации, устанавливающаяся по окончании индукционного периода, практически равна скорости неингибиированного процесса.

Значения индукционных периодов τ полимеризации АН в различных растворителях (таблица) показывают, что ингибитор расходуется неодинаково и скорость инициирования $w_{ин}$ в растворе роданистого натрия ниже, чем в ДМФ.

Решая совместно уравнения

$$w_{ин} = \mu [ТМПО] / \tau \quad (1)$$

и

$$w_{ин} = 2k_{расп}f[I], \quad (2)$$

где f — эффективность инициирования, $k_{расп}$ — константа скорости реакции распада инициатора, μ — стехиометрический коэффициент ингибирования, находим $k_{расп}f$ для полимеризации АН, инициированной ДАК и АЦП, в растворах ДМФ и NaSCN (таблица). Следует заметить, что стехиометрический коэффициент в данном случае оказался равным 1,65. Значения μ , большие единицы, были ранее найдены при ингибировании азотокисными стабильными радикалами полимеризации стирола, MMA и метилакрилата [2].

Уменьшение $k_{расп}f$ при переходе от органического растворителя к водному раствору обусловлено понижением либо константы скорости распада инициатора, либо эффективности инициирования. На значение $k_{расп}$ может оказывать влияние вязкость среды (вязкость ДМФ и 51,5%-ного водного раствора NaSCN резко различается), а также специфическая сольватация молекул инициатора растворителем. Вместе с тем, роль среды в процессе разложения инициатора может быть объяснена в рамках теории «клетки». В частности, в работе [3] было показано, что при разбавлении некоторых мономеров водой и спиртами выход образованных при распаде ДАК радикалов из клетки уменьшается.

Резкое различие в скоростях полимеризации АН в растворах ДМФ и роданистого натрия не может быть объяснено влиянием растворителя (водного раствора NaSCN) только на стадию инициирования, а связано, по-видимому, с действием растворителя на реакции продолжения и обрыва цепей. На это же указывает и тот факт, что значения характеристической вязкости полимера, полученного при полимеризации в растворе роданистого натрия, значительно выше, чем при полимеризации в растворе ДМФ.

Сопоставление соотношений (1) и (2) с уравнением

$$w_{ин} = k_o / k_p^{1/2} (w^2 / [M]^2) \quad (3)$$

позволяет вычислить отношение констант скоростей реакций роста и обрыва цепей для полимеризации АН в растворе роданистого натрия (таблица). При этом между найденными значениями $k_p / k_o^{1/2}$ и $k_{расп}f$, с одной стороны, и значениями скоростей полимеризации АН в растворах ДМФ и роданистого натрия — с другой, существует хорошая корреляция. Заметим, что расчет отношения $k_p / k_o^{1/2}$ из основного уравнения начальной стационарной кинетики радикальной полимеризации

$$1/P = \frac{1}{2} (1 + \lambda) k_o / k_p^{1/2} \cdot w / [M]^2 + k_m / k_p + k_s [S] / k_p [M] \quad (4)$$

в настоящее время не представляется возможным из-за отсутствия значений констант K и α в уравнении Марка — Хаувинка, связывающего характеристическую вязкость со степенью полимеризации АН в растворе роданистого натрия.

Полученное значение $k_p / k_o^{1/2}$ для полимеризации АН в растворе NaSCN ~ в 10 раз превышает эту величину при полимеризации в ДМФ (таблица). Аналогичные результаты наблюдались при полимеризации АН в рас-

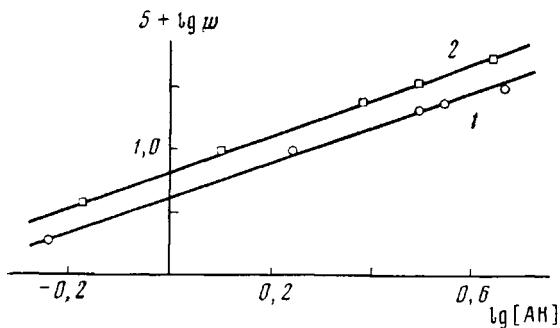


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации АН в растворе NaSCN от концентрации мономера: 1 – ДАК, 2 – АЦП ($[I] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°)

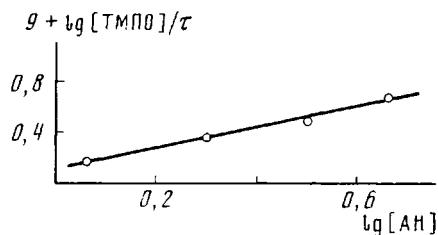


Рис. 4. Зависимость скорости расхода ТМПО от концентрации акрилонитрила ($[ДАК] = 2 \cdot 10^{-4}$, $[ТМПО] = 6,28 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 60°)

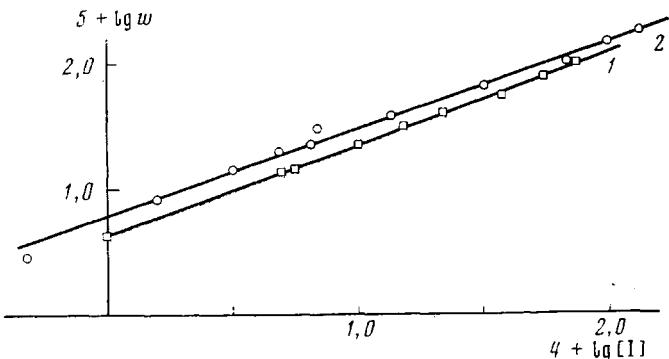


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации АН в растворе NaSCN от концентрации инициатора: 1 – ДАК, 2 – АЦП ($[АН] = 3$ моль/л, 60°)

твое $Mg(ClO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [4]. Такое резкое различие в значении $k_p/k_o^{1/2}$ может быть обусловлено в основном двумя факторами. Во-первых, большая вязкость реакционной среды при протекании полимеризации АН в 51,5%-ном водном растворе NaSCN (сравнительно высокая начальная вязкость раствора и резкое увеличение вязкости в ходе реакции за счет образования полимера большого молекулярного веса) снижает константу скорости обрыва цепей в результате замедления диффузии макрорадикалов. Во-вторых, растворитель может оказывать существенное влияние на скорость реакции роста цепей, увеличивая k_p за счет химической активации мономера (или полимерного радикала) молекулами роданистого натрия. По-видимому, последний фактор имеет гораздо большее значение. Можно предположить, что химическая активация происходит через образование π -комплекса мономер — растворитель (или радикал — растворитель), бо-

лее реакционноспособного в отношении двойной связи, чем несвязанные молекулы мономера или растущего радикала. Роль специфической сольватации, обусловленной донорно-акцепторным взаимодействием между реагирующими частицами и растворителем в реакциях продолжения и обрыва цепей показана в работе [5].

Для строгого решения вопроса о влиянии растворителя на скорости элементарных актов роста и обрыва цепей необходимо раздельно определить значения соответствующих констант скоростей и изучить влияние концентрации растворителя на эти константы, что является предметом дальнейших исследований.

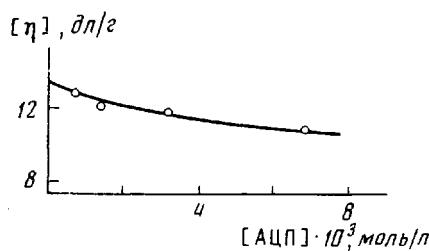


Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ полиакрилонитрила от концентрации АЦП ($[\text{АН}] = 3$ моль/л, 60°)

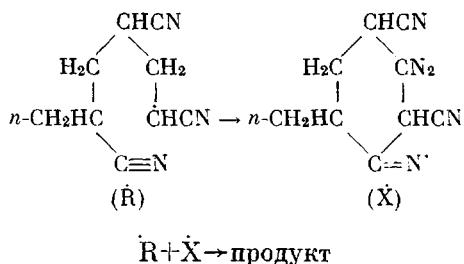
мономера. Найденный из рис. 4 порядок реакции инициирования по мономеру оказался равным 0,82, что указывает на весьма сильную зависимость $w_{\text{ин}}$ от $[\text{АН}]$. С другой стороны, это означает, что скорость инициирования уменьшается с ростом концентрации растворителя. Во всяком случае на основании экспериментальных результатов можно сделать вывод, что распад инициатора существенным образом определяется природой растворителя и разбавление мономера приводит к снижению либо $k_{\text{расп}}$, либо f .

Порядок реакции полимеризации АН в растворе роданистого натрия по инициатору близок к 0,7 (рис. 5). Найденное значение не может поставить под сомнение радикальный характер исследуемого процесса, поскольку экспериментальные факты полностью подтверждают наличие в реакционной среде радикалов в качестве активных промежуточных продуктов. Заметное отклонение порядка по инициатору от обычного значения (0,5) может быть обусловлено эффектами, наблюдающимися при гетерофазной полимеризации АН. Известно, что спецификой гетерофазной полимеризации АН являются автокатализический характер реакции [6], высокие средняя скорость и молекулярный вес образующегося полимера [7] и сравнительно высокое значение эффективной энергии активации полимеризации (35—37 ккал/моль) [8, 9]. В настоящей работе указанные эффекты не наблюдались: процесс носит стационарный характер в изученном диапазоне конверсии, эффективная энергия активации полимеризации ($E_{\text{эф}}$) значительно ниже (25 ккал/моль) приведенных выше значений, а повышение скорости и степени полимеризации АН в растворе роданистого натрия обусловлено значительным увеличением отношения констант скоростей реакций роста и обрыва цепей (таблица). В условиях опыта реакция обрыва цепи не встречает диффузионных затруднений, возникающих при выделении конденсированной фазы. Из рис. 1 следует, что зависимость скорости полимеризации АН в растворе роданистого натрия от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Тогда $E_{\text{эф}}$ можно представить как алгебраическую сумму энергий активации элементарных реакций инициирования, роста и обрыва цепи: $E_{\text{эф}} = mE_{\text{ин}} + E_p - nE_o$ (где m и n — кинетический порядок соответствующих реакций). На основании опытных ($E_{\text{ин}} = 25$ ккал/моль, $m = 0,7$, $n = 0,7$) и известных ($E_p = 30$ [10], $E_p = 4$ ккал/моль [11]) величин получаем $E_o \approx 2$ ккал/моль. Вычисленное значение E_o значительно меньше по сравнению с найденным в условиях гетерофазной поли-

меризации АН, что является следствием различий в механизмах ионизации мономера в гетерофазной и гомогенной системах.

меризации АН [12]. Из вышеприведенных рассуждений следует, что полимеризация АН в растворе роданистого натрия является гомогенной.

Есть основания полагать [13], что за счет реакционности CN-группы в полимерном радикале может происходить внутримолекулярная передача цепи, приводящая к образованию частиц типа стабильных радикалов, взаимодействующих с обычными макрорадикалами:



Однако наиболее вероятной причиной зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора является, на наш взгляд, наличие в реакционной системе полимерных частиц коллоидных размеров, способных обрывать растущие полимерные цепи, подобно взвешенной в объеме стенке. Подтверждение тому — весьма низкая растворимость высаженного полимера при определении характеристической вязкости (расторжение 3 г полиакрилонитрила в 1 л ДМФ происходит при нагревании в течение 10—15 суток) и аномально высокие значения $[\eta]$ (рис. 6). На возможность образования полимерных частиц размером 50 Å при полимеризации АН в водном растворе указывают экспериментальные данные работ [14, 12].

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
1 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, А. Н. Любимова, Высокомолек. соед., 8, 1237, 1966.
2. М. Д. Гольдфайн, Э. А. Рафиков, Н. В. Кожевников, А. Д. Степухович, А. В. Трубников, Высокомолек. соед., А17, 1674, 1975.
3. Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков, Кинетика и катализ, 8, 270, 1967.
4. J. Ulbricht, J. Polymer Sci., C16, 3747, 1968.
5. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Роль среды в радикальноцепных реакциях окисления органических соединений, «Наука», 1973.
6. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженнингс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
7. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
8. W. M. Thomas, J. J. Pellan, J. Polymer Sci., 13, 329, 1954.
9. N. Shavit, M. Konigsbuch, A. Oplatka, J. Polymer Sci., C16, 1247, 1967.
10. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
11. Ч. Уолинг, Свободные радикалы в растворе, «Мир», 1960.
12. F. S. Dainton, D. J. L. James, J. Polymer Sci., 39, 299, 1959; F. S. Dainton, R. S. Eaton, J. Polymer Sci., 39, 313, 1959.
13. L. Patron, C. Mazzolini, A. Moretti, J. Polymer Sci., C42, 405, 1973.
14. W. M. Thomas, E. H. Gleason, G. Mino, J. Polymer Sci., 24, 43, 1957.