

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1976

УДК 541.64:547.39:546.72

## ВЛИЯНИЕ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛОНИТРИЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ РОДАНИСТОГО НАТРИЯ

Э. А. Рафиков, М. Д. Гольдфейн, Н. В. Кожевников,  
А. Д. Степухович, И. С. Рабинович, Р. В. Косырева

Проведено исследование кинетики и механизма полимеризации и сополимеризации акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА) и итаконовой кислотой (ИК), инициированной ДАК, в водном растворе роданистого натрия в присутствии добавок хлорного железа. Предложен механизм ингибирующего действия хлорного железа и вычислены стехиометрические коэффициенты и константы скоростей реакций ингибирования.

Исследована гомо- и сополимеризация акрилонитрила (АН) в водном растворе роданистого натрия в присутствии добавок хлорного железа.

АН и МА отмывали от гидрохинона 30%-ным раствором KOH, сушили с помощью  $MgSO_4$ , дважды перегоняли в токе азота и один раз в вакууме, после чего они имели следующие показатели: АН —  $n_D^{20}$  1,3911,  $\rho^{20}$  = 0,806  $g/cm^3$ ; МА —  $n_D^{20}$  1,3995,  $\rho^{20}$  = 0,956  $g/cm^3$ . ИК очищали с помощью перекристаллизации в бидистилляте. В качестве инициатора использовали ДАК, перекристаллизованный из раствора в хлороформе и высущенный в вакууме до постоянного веса. Хлорное железо фирмы «Кольбаум» использовали без предварительной очистки. Раствор роданистого натрия готовили растворением перекристаллизованного  $NaSCN$  в бидистилляте и доводили концентрацию раствора до 51,5%.

Кинетику реакций изучали дилатометрическим методом, а скорости гомо- и сополимеризации АН вычисляли по формуле

$$w = \frac{\sum_{i=1}^k \frac{\alpha_i}{m_i}}{\sum_{i=1}^k \frac{\alpha_i (\rho_{pi} - \rho_{mi})}{\rho_{pi} \rho_{mi}}} \frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta V}{V} \right), \quad (1)$$

где  $\rho_{mi}$  и  $\rho_{pi}$  — плотности мономеров и гомополимеров при данной температуре,  $m_i$  — молекулярная масса  $i$ -го мономера,  $\alpha_i$  — весовая доля  $i$ -го мономера в полимере,  $\Delta V/V$  — относительное изменение объема полимеризата в ходе реакции.

Освобождение реакционных смесей от кислорода воздуха достигалось путем высоковакуумной откачки (остаточное давление в дилатометрах  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  torr), полимеризация протекала в атмосфере азота. Все процедуры проводили при красном свете, что позволяло устранить низкотемпературную фотополимеризацию во время замораживания и размораживания смесей.

Концентрации мономеров ( $[AH]=3,2$ ,  $[MA]=0,13$ ,  $[IK]=0,023$  моль/л) были выбраны в соответствии с теми, которые обычно реализуются в волокнообразующих системах (в частности, при получении волокна нитро).

На рис. 1 изображены кинетические кривые гомополимеризации АН, инициированной ДАК, в растворе роданистого натрия в присутствии добавок  $FeCl_3$ . Из него видно, что в интервале концентраций добавки от 0

до  $\approx 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л с начального момента измерений реакция протекает со стационарной скоростью. При этом скорость реакции весьма незначительно уменьшается с увеличением концентрации добавки в указанном диапазоне  $[FeCl_3]$ . При дальнейшем повышении концентрации  $FeCl_3$  характер кинетических кривых качественно меняется: реакция сопровождается заметными индукционными периодами, длительность которых возрастает с ростом концентрации хлорного железа. Установливающаяся по окончании индукционного периода стационарная скорость резко уменьшается при незначительном увеличении начальной концентрации добавки.

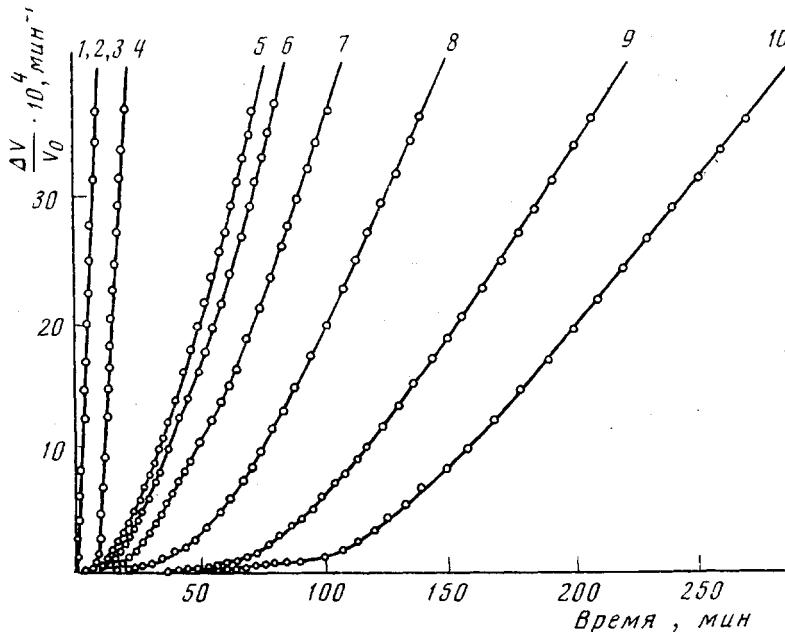


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации АН в растворе NaSCN  
([ДАК] =  $1,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $60^\circ$ )

$[FeCl_3] \cdot 10^{-4}$  моль/л: 1 — 0; 2 — 0,14; 3 — 0,39; 4 — 0,78; 5 — 1,42; 6 — 1,55;  
7 — 1,95; 8 — 2,48; 9 — 3,19; 10 — 3,9

Наблюдаемое действие добавок хлорного железа на полимеризацию АН в растворе роданистого натрия также иллюстрируется на рис. 2, где представлены зависимости периода ингибирования и скорости реакции от начальной концентрации  $FeCl_3$ . В области эффективного ингибирования эти зависимости имеют линейный характер. Экстраполяция прямых  $\tau=f_1([FeCl_3])$  и  $w^{-1}=f_2([FeCl_3])$  к  $\tau=0$  позволяет найти предельную концентрацию хлорного железа  $\approx (0,5 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$  моль/л, которая еще не оказывает эффективного ингибирующего действия на полимеризацию АН.

Полученные кинетические закономерности согласуются с явлениями, наблюдаемыми при приготовлении исходных растворов  $FeCl_3$  в реакционной смеси. Ингибирующее влияние проявлялось в тех случаях, когда растворы имели заметную малиновую окраску, интенсивность которой уменьшалась при разбавлении (уменьшении  $[FeCl_3]$ ). При концентрации добавки, примерно равной  $0,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, было замечено резкое обесцвечивание растворов, что указывает на отсутствие в реакционной системе ионов трехвалентного железа. Таким образом, ингибирование полимеризации АН в водном растворе роданистого натрия обусловлено действием  $Fe^{3+}$ , как это имеет место в других системах [1, 2].

Поскольку добавки хлорного железа в определенном интервале концентраций являются эффективным ингибитором полимеризации АН, то

представляет интерес определить скорость инициирования методом ингибирования и сравнить ее величину с полученной в работе [3]. Из наклона зависимости  $\tau$  от  $[FeCl_3]$  (рис. 2) было вычислено отношение  $[FeCl_3]/\tau$ , равное  $4,8 \cdot 10^{-8}$  моль/л·сек. Ранее [4] при исследовании полимеризации АН, инициированной ДАК, в растворе с помощью стабильного иминоксильного радикала было найдено произведение константы скорости распада инициатора на эффективность инициирования  $k_{расп} \cdot f = 0,4 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>. Учитывая последнюю величину и сопоставляя выражения

$$w_{ин} = \frac{\mu [FeCl_3]}{\tau} \quad (2)$$

$$w_{ин} = 2k_{расп} \cdot f [ДАК], \quad (3)$$

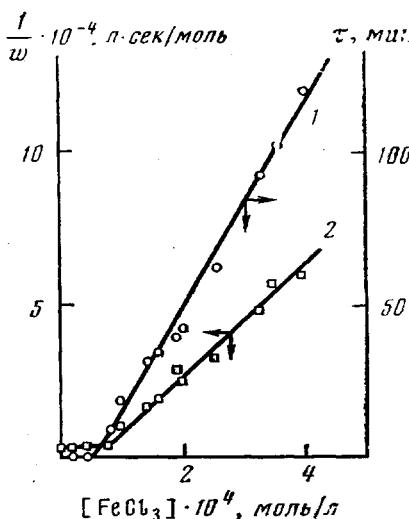


Рис. 2. Зависимость индукционного периода (1) и скорости (2) полимеризации АН в растворе NaSCN от концентрации хлорного железа ( $[ДАК] = 1,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $60^\circ$ )

циях которых с радикалами принимает участие только один электрон. Поэтому наиболее достоверное значение стехиометрического коэффициента для этих ингибиторов должно быть равным 1 [2, 5]. По-видимому, найденное в наших опытах  $\mu < 1$  обусловлено значительным расходом

находим стехиометрический коэффициент ингибирования  $\mu$ , равный 0,18. Вместе с тем полученное значение  $\mu$ , по-видимому, не отражает истинную стехиометрию акта ингибирования и является кажущимся стехиометрическим коэффициентом. Дело в том, что ионы металлов переменной валентности, а также стабильные радикалы относятся к такой группе ингибиторов, в реакциях которых с радикалами принимает участие только один электрон.

Поэтому наиболее достоверное значение стехиометрического коэффициента для этих ингибиторов должно быть равным 1 [2, 5]. По-видимому, найденное в наших опытах  $\mu < 1$  обусловлено значительным расходом

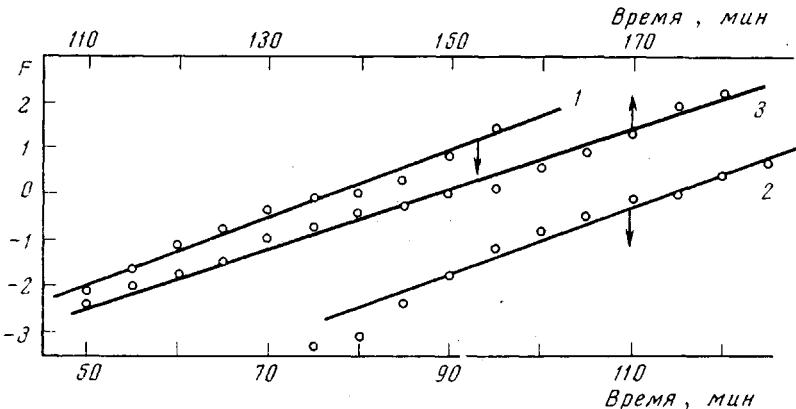


Рис. 3. Зависимость функции  $F$  от времени полимеризации АН в растворе NaSCN ( $[ДАК] = 1,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $60^\circ$ ).  $[FeCl_3] \cdot 10^{-4}$  моль/л: 1 – 2,48; 2 – 3,19; 3 – 3,9

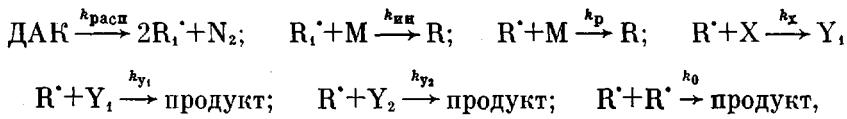
$FeCl_3$  в реакциях, не связанных с ингибированием и протекающих до начала полимеризации в процессе приготовления исходных растворов.

При растворении соли железа в растворе роданистого натрия происходит постепенное вытеснение хлор-аниона SCN-анионом. В ходе этого процесса, состоящего из последовательности обратимых реакций, могут одновременно существовать различные соединения железа:  $FeCl_2(SCN)$ ,  $FeCl(SCN)_2$ ,  $Fe(SCN)_3$ ,  $Fe(SCN)_4^{2-}$ ,  $Fe(SCN)_5^{2-}$ ,  $Fe(SCN)_6^{3-}$ . С другой стороны, присутствие хлорид-ионов в комплексе с трехвалентным железом

способствует процессу переноса электрона при взаимодействии полимерных радикалов с комплексными солями железа и диметилформамида (ДМФ) —  $\text{Fe}(\text{ДМФ})^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{ДМФ})_5\text{Cl}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{ДМФ})_4\text{Cl}_2^{+}$  [6]. При этом константы ингибирования полимеризации стирола этими соединениями соответственно равны 847,  $4 \cdot 10^4$  и  $6,6 \cdot 10^4$  л/моль·сек. Аналогичные явления были обнаружены при полимеризации стирола и АН в водных растворах, ингибированной  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$  [7] и  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4^{+}$  [8]. Повышенная активность этих комплексных ионов по сравнению с  $\text{Fe}(\text{ДМФ})_6^{3+}$  и  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  к макрорадикалам обусловлена тем, что ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и другие образуют мостик между  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

На основании вышеизложенного мы полагаем, что механизм эффективного ингибирования полимеризации АН в растворе роданистого натрия с помощью  $\text{FeCl}_3$  состоит во взаимодействии полимерных радикалов с молекулами хлорного железа и продуктами неполного замещения лигандов исходной соли  $\text{SCN}$ -анионами, приводящим к возникновению индукционных периодов. Замедление же реакции (вторичное ингибирование) обусловлено взаимодействием макрорадикалов как с продуктами первичного ингибирования  $\text{Y}_1$ , так и с продуктами полного замещения  $\text{Cl}$ -анионов  $\text{SCN}$ -анионами в молекуле  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $\text{Y}_2$ .

Радикально-цепную схему полимеризации АН в этом случае можно представить следующим образом:



где  $\text{R}_1 \cdot$  и  $\text{R} \cdot$  — первичный и полимерный радикалы,  $\text{X} = \text{FeCl}_3$ . Расчет этой схемы приводит к уравнению [9]

$$-\frac{1}{\varphi_t} - \ln(1-\varphi_t) + (1-\varphi_\infty^2) \ln \varphi_t + \varphi_\infty^2 \ln \left( \varphi_t + \frac{1}{\varphi_\infty^2} \right) = \frac{k_x}{k_p} \cdot \frac{W_\infty}{[\text{M}]} t + C, \quad (4)$$

в котором  $\varphi_t = w_t / w_\infty$  — приведенная скорость, равная отношению скорости полимеризации в момент времени  $t$  к стационарной скорости реакции, а  $\varphi_\infty = w_\infty / w$  — приведенная скорость, равная отношению стационарной скорости полимеризации к скорости неингибированной реакции. Постоянная  $C$  может быть найдена из начальных условий при  $t=0$  ( $[\text{R}]_t = [\text{R}]_0$  и  $\varphi_t = \varphi_0$ ). Из наклона зависимости

$$F = -\frac{1}{\varphi} - \ln(1-\varphi_t) + (1-\varphi_\infty^2) \ln \varphi_t + \varphi_\infty^2 \ln \left( \varphi_t + \frac{1}{\varphi_\infty^2} \right)$$

от  $t$  (рис. 3) было найдено  $k_x/k_p = 160 \pm 25$ .

Если константа скорости реакции обрыва цепи практически не зависит от природы неорганического растворителя, то принимая  $k_0 = -5 \cdot 10^9$  л/моль·сек [10] и  $k_p/k_0^{1/2}$  при полимеризации АН в растворе равным 0,8 [4], получаем  $k_p = 5,66 \cdot 10^4$  и  $k_x = (9 \pm 1,4) \cdot 10^6$  л/моль·сек.

Как видно из рис. 2, зависимость стационарной скорости полимеризации от начальной концентрации  $\text{FeCl}_3$  описывается уравнением вида

$$w^{-1} = A + B[\text{FeCl}_3]^*, \quad (5)$$

где  $[\text{FeCl}_3]^* = [\text{FeCl}_3] - 0,65 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Концентрация добавки, равная  $0,65 \cdot 10^{-4}$  моль/л, соответствует окончанию платообразного участка на кривой 2, рис. 2. На основе радикально-цепной схемы полимеризации винильных мономеров в присутствии малоэффективного ингибитора в работах [11, 12] были получены выражения для коэффициентов  $A$  и  $B$ . В частности,

$$B = \frac{k_y}{w_u k_p [\text{M}]}, \quad (6)$$

где  $k_y$  — эффективная константа ингибиования продуктами  $Y_1$  и  $Y_2$ . Из наклона зависимости (5) было найдено, что  $B=1,77 \cdot 10^{-3}$  моль $^{-2} \cdot л \cdot сек$ . Учитывая опытные данные ( $w_i=8,84 \cdot 10^{-9}$  моль/л·сек и  $[M]=3,2$  моль/л), получаем  $k_y/k_p=5,15$  и  $k_y=2,9 \cdot 10^5$  моль/л·сек. При этом если метод нахождения  $k_x$  не зависит от концентрации ингибитора, то определение  $k_y$  из (5) требует точного значения концентрации продуктов  $Y_1+Y_2=Y$ , которую мы, согласно уравнению материального баланса, полагаем равной  $[FeCl_3]^*$ .

Было изучено влияние добавок  $FeCl_3$  на сополимеризацию АН, МА и ИК в растворе роданистого натрия. Характер кинетических кривых сополимеризации аналогичен таковым для гомополимеризации АН. Ниже представлены опытные данные для сополимеризации при фиксированном значении pH среды и различных концентрациях хлорного железа ( $[ДАК]=5,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 60°).

$[FeCl_3] \cdot 10^4$ , моль/л	0	3,75	5,32	6,88
$w \cdot 10^6$ , моль/л·сек	13,3	1,73	1,53	1,45
$\tau$ , мпн.	0	53,5	61	74,2

Из этого следует, что с увеличением концентрации добавки индукционный период возрастает, а стационарная скорость процесса уменьшается. При этом относительное изменение скорости сополимеризации меньше по сравнению с гомополимеризацией (примерно в 2,5 раза) в идентичных условиях и уменьшается с ростом начальной концентрации  $FeCl_3$ . Вместе с тем длительность индукционного периода, соответствующего одинаковой начальной концентрации хлорного железа при сополимеризации, примерно в 2,3 раза больше, чем при гомополимеризации АН. Указанное различие в ингибирующем действии добавок  $FeCl_3$  на гомо- и сополимеризацию АН может быть связано с наличием в реакционной системе ИК и, следовательно, с повышенной концентрацией протонов. Поскольку ингибирующий эффект (индукционный период), как было указано выше, обусловлен действием  $FeCl_3$  или его хлорокомплексов, то присутствие в системе избыточной концентрации протонов смешает равновесие реакций  $FeCl_3 + SCN^- \rightleftharpoons$  продукты неполного замещения  $\rightleftharpoons$  продукты полного замещения  $Cl^-$  влевую сторону за счет конкуренции этих реакций с реакцией  $H^+ + SCN^- \rightleftharpoons HSCN$  (константа диссоциации  $HSCN$  гораздо ниже константы диссоциации  $NaSCN$ ). Тем самым поддерживается более высокая концентрация эффективного ингибитора по сравнению с таковой при гомополимеризации АН, когда  $pH \approx 7$ .

В связи с этим было изучено влияние добавки  $FeCl_3$ , фиксированной концентрации ( $9,32 \cdot 10^{-4}$  моль/л) на сополимеризацию АН, МА и ИК при различных значениях pH среды. Зависимость  $\tau$  и  $w$  от pH изображены на рис. 4. Как видно, длительность индукционного периода линейно убывает с ростом pH среды. Характер же зависимости скорости сополимеризации от концентрации  $H^+$  в реакционной смеси более сложный: монотонное увеличение скорости реакции в интервале pH 2,7—7,0 и резкое возрастание скорости с  $pH \approx 7,5$ . Последнее значение совпадает с pH, полученным при экстраполяции линейной зависимости  $\tau$  от pH к  $\tau=0$  (рис. 4).

Следует заметить, что при этом же значении pH происходит резкое обесцвечивание исходного раствора, что указывает на практически полное исчезновение ионов трехвалентного железа.

Увеличение  $\tau$  с ростом концентрации протонов в системе сопровождается повышением кажущегося стехиометрического коэффициента ингибиования. В связи с этим следует ожидать, что присутствие ИК в системах АН — МА — ИК или АН — ИК приведет к возрастанию  $\mu$  по сравнению с гомополимеризацией АН. Действительно, расчеты показывают, что при одинаковой концентрации инициатора значения отношения  $[FeCl_3]/\tau$  практически совпадают для сополимеризации АН — ИК ( $2,22 \cdot 10^{-8}$  моль/л.

-сек) и АН—МА—ИК ( $2,33 \cdot 10^{-8}$  моль/л·сек). Вычисленный из этих данных стехиометрический коэффициент ингибирования оказался равным 0,35.

Нелинейные зависимости  $w^{-1}$  и  $\tau$  от начальной концентрации  $\text{FeCl}_3$  наблюдаются и при полимеризации АН в присутствии незначительной добавки ИК (рис. 5). Из сравнения экспериментальных данных видно,

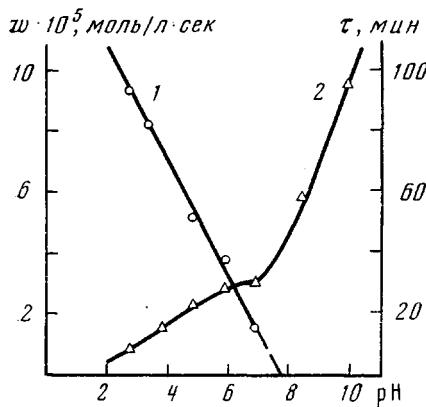


Рис. 4

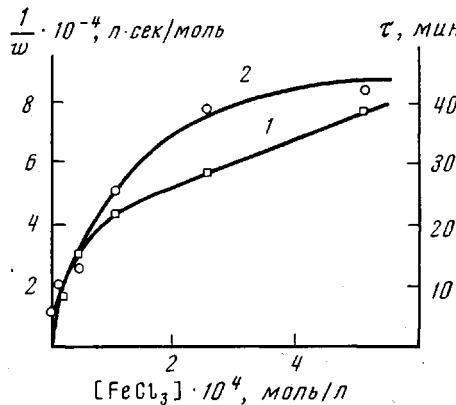


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость индукционного периода (1) и скорости (2) сополимеризации АН (3,2 моль/л) с МА (0,13 моль/л) и ИК (0,023 моль/л) в растворе NaSCN от pH среды ([ДАК] =  $5,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 60°)

Рис. 5. Зависимость индукционного периода (1) и скорости (2) полимеризации АН (3,2 моль/л) в растворе NaSCN в присутствии ИК (0,007 моль/л) от концентрации хлорного железа ([ДАК] =  $3,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 60°)

Рис. 6. Зависимость  $1/(w - w_\infty)$  от концентрации хлорного железа для полимеризации АН (3,2 моль/л) в присутствии добавки ИК (0,007 моль/л) ([ДАК] =  $3,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 60°)

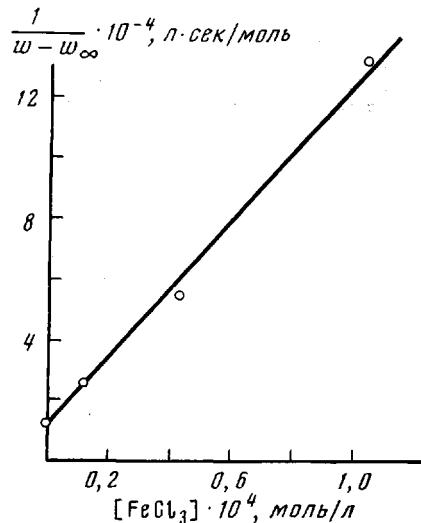


Рис. 6

что эффективность ингибирующего действия (замедление) снижается с ростом концентрации  $\text{FeCl}_3$ , а для зависимости  $w=f([\text{FeCl}_3])$  характерно наличие остаточной скорости ( $w_\infty$ ). С учетом этой величины зависимость обратной скорости от начальной концентрации ингибитора приобретает линейный характер (рис. 6). Из наклона зависимости  $1/(w - w_\infty)$  от  $[\text{FeCl}_3]$  по аналогии с предыдущими расчетами (уравнение (5)) было найдено, что  $k_y/k_p=94$ . Полученное значение выше, чем  $k_y/k_p$  при полимеризации АН, ингибированной хлорным железом, при отсутствии ИК. Это обстоятельство, по-видимому, связано с различными значениями констант скоростей реакций роста цепи, поскольку скорость полимеризации АН при отсутствии ИК значительно выше (примерно в 10 раз) скорости полимеризации АН в присутствии ИК (0,007 моль/л), а скорости инициирования полимеризации этих систем одинаковы. Следует заметить, что

ингибирующее действие ИК обусловлено ее сополимеризацией с АН, приводящей к образованию макрорадикалов, обладающих меньшей реакционностью. Именно это должно приводить к резкому снижению эффективной константы скорости реакции роста цепи и соответственно к увеличению  $k_y/k_p$ . Кроме того, в присутствии ИК зависимость  $1/w$  от начальной концентрации  $\text{FeCl}_3$  не имеет точки перегиба в области малых концентраций последнего, а плотность окраски растворов при сильном разбавлении (до  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л) уменьшается монотонно. Это, по-видимому, связано с тем, что при  $\text{pH} 3$  реакция  $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{NaSCN}} \text{Fe}^{2+}$  не протекает.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
7 VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Dainton, Disc. Faraday Soc., 14, 235, 1953.
2. C. Bamford, A. Jenkins, R. Johnston, Proc. Roy. Soc., 238, 214, 1957.
3. C. Bamford, A. Jenkins, R. Johnston, Nature, 177, 999, 1956.
4. М. Д. Гольдфейн, Н. В. Кожевников, Э. А. Рафиков, А. Д. Степухович, Р. В. Косырева, Высокомолек. соед., A16, 672, 1974.
5. E. Collinson, F. Dainton, G. McNaughton, J. Chem. Phys., 52, 556, 1957.
6. N. Dass, M. George, J. Polymer Sci., 7, A-1, 269, 1969.
7. E. Collinson, F. Dainton, B. Mile, S. Tazuke, D. Smith, Nature, 198, 26, 1963.
8. E. Cavell, J. Golson, J. Polymer Sci., 4, A-1, 541, 1966.
9. М. Д. Гольдфейн, Э. А. Рафиков, Н. В. Кожевников, А. Д. Степухович, А. В. Трубников, Высокомолек. соед., A17, 1671, 1975.
10. J. Ulbricht, J. Polymer Sci., C 16, 3747, 1968.
11. А. Д. Степухович, Э. А. Рафиков, А. Л. Бортничук, Высокомолек. соед., 4, 85, 182, 1962.
12. Э. А. Рафиков, А. Д. Степухович, В. Л. Аристов, В. Д. Соколова, Сб. Химическая кинетика и термодинамика реакций крекинга и полимеризации, Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1968, стр. 101.