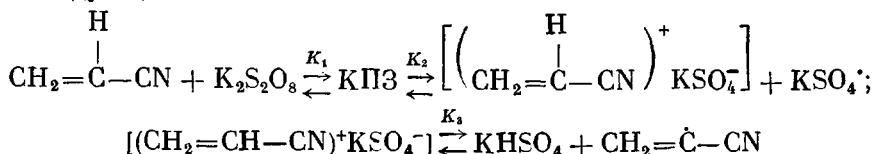


ГОМОГЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ИНИЦИРОВАНИЕМ

С. Н. Трубицына, И. Исмаилов, М. А. Аскаров

Образование на промежуточной стадии реакции молекулярных комплексов, в частности комплексов с переносом заряда (КПЗ), имеет важное значение в полимеризационных процессах, поскольку в ряде случаев донорно-акцепторное взаимодействие ответственно за возникновение активных центров полимеризации. Одним из путей образования инициирующих радикалов может быть взаимодействие самого мономера в качестве одного из компонентов КПЗ. К числу таких непредельных соединений следует отнести акрилонитрил (АН), специфика электронного строения которого обуславливает возможность участия его в донорно-акцепторном взаимодействии, причем в зависимости от условий реакции акрилонитрил может быть как акцептором электронов при атаке его сильными электронодонорными веществами (например, аминами) [1], так и проявлять донорные свойства в присутствии электроноакцепторных реагентов (перекисей). В работе [2] было показано, что на первой стадии взаимодействия акрилонитрила и перекиси бензоила образуется КПЗ, продуктирующий при распаде бензоатные радикалы и бензойную кислоту — один из конечных продуктов реакции.

В данной работе представлены результаты гомогенной полимеризации акрилонитрила, активируемой радикалами, сбрасывающимися при распаде комплекса АН — $K_2S_2O_8$. По аналогии с данными [2], донорно-акцепторное взаимодействие между электронодонорной группой мономера и низкомолекулярным акцептором — персульфатом калия (ПК) можно представить следующей схемой:



(инициирующим может быть как KSO_4 , так и нитрильный радикал).

Полимеризацию акрилонитрила проводили в среде ДМФА и ДМСО в присутствии $K_2S_2O_8$ и в интервале температур 20—35°, исключающих термическое разложение перекиси. В выбранных условиях акрилонитрил полимеризуется с достаточной скоростью, но процесс характеризуется значительным индукционным периодом (рис. 1, кривая 4). Экспериментально было найдено, что период индукции снимается введением в реакционную смесь четвертичной аммониевой соли¹ — пятилипиридинийхлорида (ЦПХ), хорошо растворимой в ДМФА и ДМСО. Добавки ЦПХ, как видно из рис. 1 и табл. 1, не меняют скорости процесса и молекулярных масс ПАН, но сокращают индукционный период, который практически исчезает полностью при содержании четвертичной аммониевой соли в системе $\geq 1,5\%$ (по отношению к растворителю ДМФА и ДМСО). В дальнейшем, полимеризацию акрилонитрила вели в присутствии добавок ЦПХ.

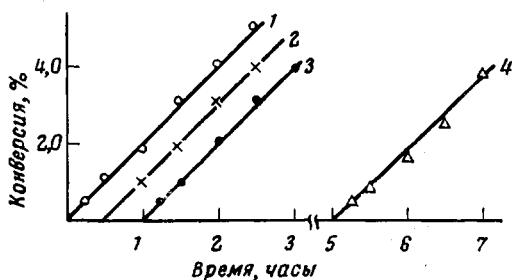


Рис. 1. Полимеризация акрилонитрила в среде ДМФА в присутствии добавок ЦПХ ($[ПК] = 0,075$ моль/л, $[АН] = 5,1$ моль/л, 20°: 1 — $[ЦПХ] = 2,40$; 2 — 1,00; 3 — 0,24 и 4 — 0%.

Таблица 1

Зависимость молекулярной массы ПАН от условия полимеризации
([АН] = 5,1 моль/л)

[ПК], моль/л	[ЦПХ], %	T, °C	Конверсия, %	$M_{\text{ПАН}}^* \cdot 10^{-4}$
0,075	Нет	20	7	1145
0,075	2,4	20	7	1148
0,075	0,2	20	4	1122
0,125	1,8	25	14	537
0,125	1,8	35	14	398
0,125	1,8	30	10	468
0,125	1,8	30	40	1122

* Из вискозиметрических данных по формуле $[n] = 3,07 \cdot 10^{-1} \cdot M^{0,761}$ [3].

Кинетику гомогенной полимеризации акрилонитрила изучали дилатометрическим методом в широком интервале концентраций $K_2S_2O_8$ (0,037—0,125 моль/л), мономера (3,04—7,65 моль/л) и температур, в присутствии ЦПХ, взятого в количестве, необходимом для полного снятия периода индукции. Поскольку акрилонитрил полимеризуется с одинаковой скоростью в ДМФА и ДМСО, исследования закономерностей процесса проводили в среде одного растворителя — ДМФА. Результаты представлены на рис. 2, 3. Можно видеть, что скорость полимеризации акрилонитрила растет с концентрацией мономера и перекиси и достигает максимального значения при содержании указанных компонентов в системе соответственно 5,1 и 0,125 моль/л (рис. 2). Для восходящей ветви зависимости скорости процесса w от концентрации акрилонитрила и $K_2S_2O_8$ и был определен порядок реакции, равный 1,5 (по мономеру) и 0,5 (по перекиси). Уравнение общей скорости полимеризации акрилонитрила $w = k \cdot [AH]^{1,5} \cdot [PK]^{0,5}$ в присутствии системы АН — $K_2S_2O_8$ согласуется с уравнением, принятым для радикальных процессов, за исключением порядка по мономеру. Завышенное значение порядка реакции по акрилонитрилу в отличие от теоретического (единица) можно, видимо, объяснить участием акрилонитрила, кроме реакции роста цепи, в продуцировании инициирующих радикалов. Следует отметить, что при концентрации мономера в реакционной смеси до 5,1 моль/л гомогенность системы сохраняется до относительно высоких конверсий ($\geq 50\%$). Дальнейшее повышение концентрации АН ($> 5,1$ моль/л) мало влияет на скорость процесса, но способствует резкому росту молекулярной массы полимера и выпадению ПАН из раствора при более низких степенях превращения (при $[AH] = 7,65$ моль/л гомогенность системы сохраняется лишь до 7%-ной конверсии). Молекулярная масса ПАН падает с ростом концентрации перекиси и растет с глубиной полимеризации (табл. 1) и повышением содержания мономера в системе (рис. 2).

Скорость полимеризации акрилонитрила в ДМФА увеличивается с температурой (рис. 3), и ее зависимость от обратного значения температур

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации АН в различных растворителях
[АН] = 5,1 моль/л, [ПК] = 0,125 моль/л, [ЦПХ] = 1%, 30°

Растворитель	E, ккал/моль	A · 10 ⁻² , м/с·мин	w, %/мин	$M_{\text{ПАН}} \cdot 10^{-4}$ (при конверсии 10%)
Вода ($\epsilon = 80$)	9,2	1,3	8,00	200
ДМФА ($\epsilon = 37$)	18,4	90	0,40	4,7
Диоксан ($\epsilon = 2,7$)	20,7	6 · 10 ³	0,01	3,8

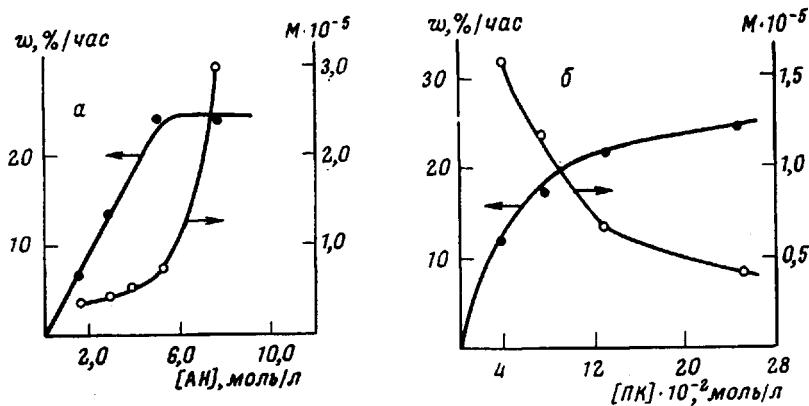


Рис. 2

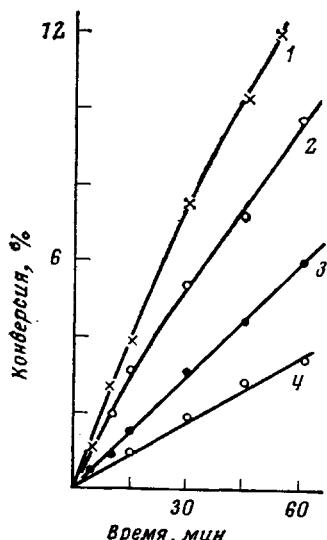


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации акрилонитрила в ДМФА и молекулярной массы ПАН при конверсии 10% от [AH] (а) и [ПК] (б). [ЦПХ] = 1,8%, 20°; а — [ПК] = 0,125 моль/л, б — [AH] = 5,1 моль/л

Рис. 3. Изменение конверсии при полимеризации акрилонитрила в ДМФА

$T, ^\circ\text{C}$: 1 — 35, 2 — 30, 3 — 25, 4 — 20;
[ЦПХ] = 1,8%, [ПК] = 0,125 моль/л,
[AH] = 5,1 моль/л

в интервале 20—35° подчиняется уравнению Аррениуса, общая энергия активации процесса равна 18,4 ккал/моль. Активирующее действие системы АН — $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ проявляется при значительном избытке донора (АН) относительно акцептора (ПК) и определяется полярностью среды. При исследовании полимеризации акрилонитрила в некоторых полярных растворителях (вода, ДМФА, диоксан) с различной диэлектрической постоянной было установлено, что при одинаковых концентрационных условиях увеличение полярности среды способствует протеканию полимеризации при более низкой температуре. Так, минимальная температура полимеризации акрилонитрила в воде, ДМФА и диоксане равна 8, 20 и 25° соответственно. С увеличением ϵ среды (табл. 2) значительно растут скорость процесса и молекулярные массы ПАН, понижается энергия активации и значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, т. е. более полярные растворители увеличивают скорость инициирования и уменьшают обрыв молекулярных цепей. В отсутствие ЦПХ процесс полимеризации АН во всех использованных растворителях характеризуется индукционным периодом, значение которого растет в ряду диоксан < < ДМФА < вода (при 20° индукционный период для воды и ДМФА равен 6,5 и 5 час. соответственно). На основании приведенных результатов

можно думать, что среди с большей диэлектрической проницаемостью облегчают распад комплекса АН — $K_2S_2O_8$ на инициирующие радикалы, но уменьшают константу его образования. Таким образом, акрилонитрил в сочетании с перекисью в сильно полярных средах при относительно небольших температурах проявляет эффективное активирующее действие, результатом которого является полимеризация самого акрилонитрила с достаточно высокой скоростью.

Ташкентский
политехнический институт
им. А. Р. Беруни

Поступила в редакцию
23 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Ставрова, И. П. Чихачева, Т. А. Мешкова, Изв. вузов, Химия и химич. технологии, 17, 886, 1974.
2. К. А. Русакова, М. Ф. Маргаритова, Высокомолек. соед., Б9, 515, 1967.
3. Справочник по химии полимеров, Изд-во АН УССР, 1971, стр. 373.

УДК 541.64 : 539.19

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАРБОНАТА

Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Казанцева

Существует несколько точек зрения на механическое поведение аморфно-кристаллических полимеров, зависящее от их структуры. Согласно одной из них [1], для описания механических свойств таких тел предлагается модель, в которой кристаллические и аморфные области существуют в полимерном теле обособленно. В этом случае кристаллические образования не могут влиять на механические свойства полимерного тела, особенно при малой степени кристалличности, так как его поведение при деформации будет определяться только свойствами материала в аморфной части. Эта точка зрения уже давно была подвергнута серьезной критике [2] и было показано, что аморфные и кристаллические области в полимерном теле нельзя рассматривать отдельно. В настоящее время установлено, что аморфно-кристаллическое полимерное тело представляет собой сложное образование с хорошо развитыми формами надмолекулярной структуры, оказывающими существенное влияние на весь комплекс его механических свойств. Это требует пересмотра представлений о кристаллическом состоянии полимеров с учетом особенностей их длинноцепочечного строения, уточнения понятия «фаза» и ряда других термодинамических понятий, а также признания того факта, что кристаллические области полимеров играют существенную роль при их деформации [3]. В связи с этим представляло интерес изучить релаксационные механические свойства полимеров с различными малыми степенями кристалличности во всем возможном интервале температур, деформаций, напряжений и длительности их действия.

При обособленном характере расположения кристаллических областей равновесные свойства аморфного и слабокристаллического полимера должны быть одинаковыми. Если такие области являются не обособленными, то можно ожидать существенного различия в равновесных напряжениях, устанавливающихся после длительного процесса релаксации. Опыты проводили по методике, разработанной в работе [4]. Согласно этой методике, за характеристику работоспособности полимеров, работающих в условиях релаксации напряжения, принимается время t_p , в течение которого созданное в образце напряжение в процессе релаксации не падает ниже требуе-