

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 11

УДК 541(64+8) : 547.39

## ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЛСУЛЬФОНАТА И ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТИЛАКРИЛАТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ РОДАНИСТОГО НАТРИЯ

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

Экспериментально изучено влияние металлилсульфоната и итаконовой кислоты на кинетику сополимеризации акрилонитрила и метилакрилата в водном растворе роданистого натрия, инициированной ДАК и 4,4'-азо-бис(4-цианопентанолом-1). Металлилсульфонат и итаконовая кислота участвуют в реакции роста цепи и замедляют сополимеризацию акрилонитрила и метилакрилата. Найдены порядки реакции сополимеризации по инициаторам, значения которых определяются влиянием металлилсульфоната и итаконовой кислоты. Действие металлилсульфоната и итаконовой кислоты приводит к снижению константы скорости распада 4,4'-азо-бис(4-цианопентанола-1). Вычислены порядки реакции сополимеризации и константы инициирования относительно суммарной концентрации мономеров. Определены эффективные константы ингибирования сополимеризации акрилонитрила и метилакрилата металлилсульфонатом и итаконовой кислотой, а также эффективные энергии активации исследованных реакций.

Изучение кинетики полимеризации и сополимеризации акрилонитрила (АН) в водном растворе роданистого натрия [1, 2] показало, что механизм реакций характеризуется рядом особенностей, связанных с влиянием неорганического растворителя.

В настоящей работе исследована сополимеризация систем АН – метилакрилат (МА) – итаконовая кислота (ИК) и АН – МА – металлилсульфонат (МАС), инициированная ДАК и 4,4'-азо-бис(4-цианопентанолом-1) (АЦП), в водном растворе роданистого натрия.

Выбор указанных систем и концентраций их компонентов определяется необходимостью выяснения механизма реакций сополимеризации, протекающих при получении волокна нитрон.

АН и МА очищали по известным методикам [3] от стабилизатора и других примесей, сушили и подвергали двойной дистилляции в токе азота и вакууме. Использовали фракции мономеров: АН – т. кип. 77,3°/760 tor,  $\rho^{20}=0,806 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $n_D^{20} 1,3911$ ; МА – т. кип. 80°/760 tor,  $\rho^{20}=0,956 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $n_D^{20} 1,3995$ . ИК, МАС, ДАК и АЦП употребляли в перекристаллизованном и тщательно высушеннем виде. 51,5%-ный водный раствор роданистого натрия готовили растворением перекристаллизованного NaSCN в бидистилляте. Стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-окси-пиперидин-1-оксил синтезирован и очищен в «НИИХимполимер».

В качестве основного метода исследования кинетики сополимеризации использована дилатометрия. Абсолютную скорость процесса  $w$  (моль/л·сек) вычисляли по формуле [2]

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

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

Освобождение реакционных смесей от кислорода воздуха достигали высоковакуумной откачкой ( $10^{-4}$ — $10^{-5}$  tor), после чего реакционные сосуды дилатометров заполняли азотом до атмосферного давления. Все процедуры, непосредственно предшествующие кинетическим измерениям, проводили в темноте или при красном свете, что позволило устранить низкотемпературную сополимеризацию в период замораживания и размораживания смесей при откачке.

Во всех опытах, за исключением тех, в которых количество компонентов варьировалось, концентрации АН, МА, ИК и МАС составляли 3,0, 0,13, 0,018 и 0,023 моль/л соответственно.

На рис. 1 изображены кинетические кривые сополимеризации АН, МА и ИК в 51,5%-ном водном растворе роданистого натрия при различных температурах и постоянных концентрациях мономеров и ДАК. Аналогичные зависимости получены для этой же смеси мономеров и при

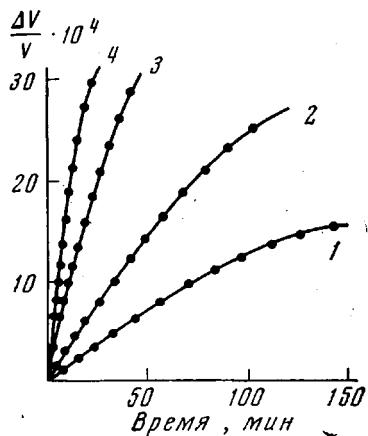


Рис. 1. Кинетические кривые copолимеризации АН, МА и ИК в 51,5-%-ном водном растворе NaSCN ( $[\text{ДАК}] = 1,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л);  $T$ , °C:  
1 — 54, 2 — 60, 3 — 67, 4 — 79

инициировании с помощью АЦП. Нелинейность кинетических кривых указывает на нестационарный характер реакции уже на ее начальных стадиях (до 5%), в то время как при сополимеризации в присутствии МАС незначительное отклонение от нелинейности наблюдается при больших глубинах превращения (10–12%) и концентрации МАС (0,06 моль/л).

Скорость и степень сополимеризации снижается с ростом концентраций МАС и ИК, причем наиболее резко при относительно малых концентрациях этих мономеров.

Все это позволяет считать МАС и ИК не только сомономерами, но и малоэффективными ингибиторами (замедлителями) сополимеризации. Реакция ингибирования осуществляется по механизму сополимеризации путем взаимодействия полимерных радикалов, имеющих концевые группы МАС и ИК. В

пы АН и МА, с молекулами МАС и ИК. В результате такого взаимодействия происходит накопление малореакционных макрорадикалов с концевыми группами МАС и ИК, которые в основном участвуют в реакции обрыва цепи, что и приводит к уменьшению скорости во времени. При этом способность металлилсульфонатных полимерных радикалов к реакции регенерации цепи, по-видимому, значительно больше по сравнению с радикалами, имеющими концевую группу ИК. В связи с этим нестационарность сополимеризации АН и МА с ИК проявляется более ярко.

Определение кинетических характеристик реакций ингибирования полимеризации в присутствии малоэффективных ингибиторов можно проводить двумя методами — по уравнениям [4, 5]

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w_0} + B[X] \quad (2)$$

И

$$F = \frac{1-\phi^2}{\phi} = \frac{k_x w_0[X]}{k_p w_{HB}[M]} \quad (3)$$

где  $w_0$  и  $w$  — скорости полимеризации в отсутствие и присутствии ингибитора,  $w_{ин}$  — скорость инициирования,  $[M]$  и  $[X]$  — концентрации мо-

номера и ингибитора,  $\varphi = w/w_0$ ,  $B = \frac{k_x}{k_p w_{\text{ин}} [M]} = \frac{k_x k_p^2 [M]}{k_p k_0 w_0^2}$ ,  $k_p$ ,  $k_0$  и  $k_x$  — константы скоростей реакций роста, обрыва цепи и ингибирования.

Для того чтобы использовать уравнения (2) и (3) при нахождении констант ингибирования сополимеризации АН и МА в присутствии МАС и ИК, необходимо сделать следующее допущение. Поскольку количества МА, а тем более МАС и ИК в реакционной системе весьма незначительны по сравнению с концентрацией АН, можно положить, что величина отношения  $k_p/k_0^{1/2}$ , полученная ранее [1] для гомополимеризации АН в водном растворе роданистого натрия, практически совпадает с эффективным

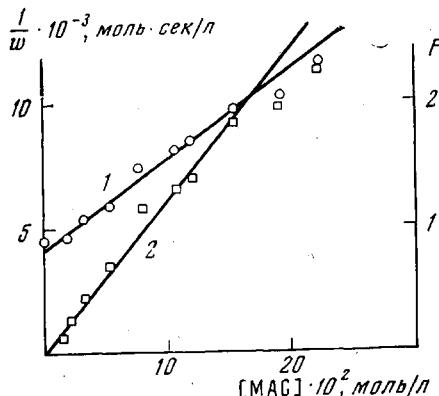


Рис. 2

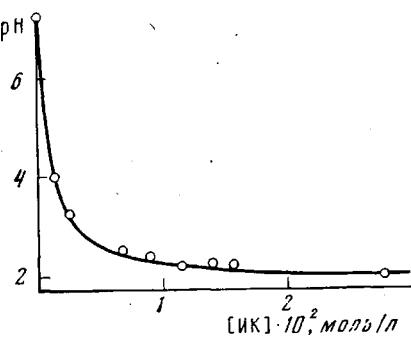


Рис. 3

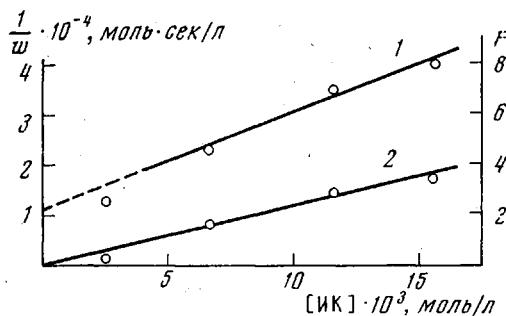


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость скорости (1) и  $F$  (2) при сополимеризации АН и МА в водном растворе NaSCN ([ДАК] =  $1,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $60^\circ$ )

Рис. 3. Зависимость pH среды от концентрации ИК в растворе АН — МА — NaSCN —  $H_2O$

Рис. 4. Зависимость скорости (1) и  $F$  (2) при сополимеризации АН и МА в водном растворе NaSCN от концентрации ИК ([АЦП] =  $10^{-3}$  моль/л,  $60^\circ$ )

значением этого отношения для сополимеризации АН и МА с МАС и ИК. Тогда из наклона зависимостей  $1/w$  и  $F$  от  $[MAC]$  (рис. 2) и принимая  $k_p/k_0^{1/2} = 0,8 \text{ л}^{1/2}/(\text{моль}\cdot\text{сек})^{1/2}$  [1],  $w_0 = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$  и  $w_{\text{ин}} = 8,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$ ,  $[\text{ДАК}] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  ( $60^\circ$ ) и  $[M] = 3,2 \text{ моль/л}$  (суммарная концентрация мономеров), находим эффективную константу ингибирования  $k_x/k_p$ , равную  $0,96 \cdot 10^{-3}$  и  $1,39 \cdot 10^{-3}$  соответственно по уравнениям (2) и (3). Некоторое различие в значениях этой величины обусловлено тем, что уравнение (2) получено без учета квадратичного обрыва активных макрорадикалов в общем обрыве цепей.

Отклонение экспериментальных точек от прямой (рис. 2) при сравнительно больших концентрациях МАС связано, по-видимому, с участием полимерных радикалов с концевой группой МАС в реакциях регенерации цепей.

Из опытных данных следует, что эффективность ингибирующего действия ИК значительно превосходит влияние МАС. Так, при  $60^\circ$  и одинаковых концентрациях МАС и ИК ( $0,025 \text{ моль/л}$ ) скорость сополимериза-

ции АН, МА и МАС превосходит скорость сополимеризации АН, МА и ИК примерно в 8 и 5 раз при инициировании с помощью ДАК и АЦП ( $1,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) соответственно. Такое резкое различие в скоростях обусловлено не только реакциями ингибирования, но и влиянием pH среды, которое резко снижается при введении весьма незначительных количеств ИК в систему. При этом, начиная с  $[ИК] \approx 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, дальнейшее увеличение ее количества практически не оказывает влияния на pH среды (рис. 3). В настоящей работе и ранее [2] была обнаружена сложная зависимость скорости и степени сополимеризации от pH, имеющая экстремумы. В интервале pH 7,0–2,5 наблюдается заметное снижение скорости процесса. В связи с этим вычисление констант ингибирования по

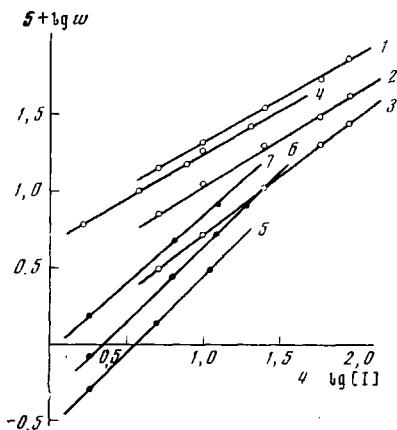


Рис. 5. Зависимость скорости сополимеризации АН, МА и МАС (1–3 – ДАК; 4 – АЦП) и АН, МА и ИК (5 – ДАК, pH 2,5; 6 – АЦП, pH 2,5; 7 – АЦП, pH 6,0) в водном растворе NaSCN (60°) от концентрации инициатора

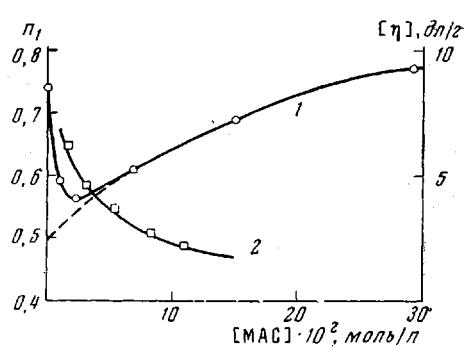


Рис. 6. Зависимость порядка реакции сополимеризации АН и МА в водном растворе NaSCN по инициатору (1) и характеристической вязкости сополимера (2) от концентрации МАС ( $[ДАК] = 1,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 60°)

уравнению (2) проводили с учетом влияния pH на скорость сополимеризации путем линейной аппроксимации графической зависимости экспериментальных данных для  $w^{-1}$  в интервале концентраций ИК (рис. 4), в котором pH изменяется незначительно. Отношение  $k_x/k_p$  из уравнения (3) вычислялось также с учетом влияния pH. При этом в расчетах фактора  $F$  использовали значение скорости сополимеризации в отсутствие ИК, найденное путем экстраполяции кривой 1 рис. 4 к нулевой концентрации ингибитора. Величина  $k_x/k_p$  в обоих случаях оказалась равной  $6,5 \cdot 10^{-2}$ . Полученные эффективные константы ингибирования объясняют различие в валовых скоростях сополимеризации АН и МА с МАС и ИК.

Различие в эффективностях ингибирующего действия МАС и ИК находит отражение также в значениях порядков реакции сополимеризации по инициатору  $n_1$ , которые были найдены из логарифмических зависимостей  $w$  от  $[ДАК]$  и  $[АЦП]$  (рис. 5) и равны 0,56 и 1,0 соответственно для систем, содержащих МАС и ИК (0,025 моль/л). Вместе с тем эти величины находятся в некоторой зависимости от pH среды в присутствии ИК и от концентрации МАС как более слабого ингибитора. Так, при pH 6,0 и  $[ИК] = 0,025$  моль/л  $n_1 = 0,9$  (рис. 5, кривая 7), а увеличение  $[МАС]$  от 0,023 до 0,29 моль/л приводит к возрастанию  $n_1$  от 0,56 до 0,77. Как видно из рис. 6, зависимость порядка реакции сополимеризации АН, МА и МАС по инициатору от концентрации МАС имеет минимум, а  $n_1 = 0,74$ , полученное при сополимеризации АН и МА ( $[МАС] = 0$ ), близко к таковому для гомополимеризации АН [1]. Заметное отклонение порядка реакции по инициатору от его обычного значения в отсутствие химического инги-

битора (0,5) объяснялось нами [1] дополнительным обрывом цепи на полимерных частицах коллоидных размеров. Вероятность образования таких агрегатов возрастает с увеличением молекулярной массы макромолекулы. В присутствии МАС степень сополимеризации снижается (рис. 6), что приводит к уменьшению скорости линейного обрыва на коллоидных частицах и порядка реакции по инициатору. По мере увеличения концентрации МАС начинает преобладать обрыв цепи на молекулах ингибитора, что проявляется в постепенном возрастании  $n_1$ . Из рис. 6 видно, что в отсутствие всех видов линейного обрыва порядок реакции по инициатору близок к 0,5. Аналогичный, но более резкий характер указанной зависимости наблюдается и в присутствии ИК.

**Значения скорости и индукционного периода гомо- и сополимеризации акрилонитрила в растворах ДМФ и роданистого натрия**

([ДАК]= $1,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, [ТМПО]= $2,75 \cdot 10^{-5}$  моль/л, 60°)

| Растворитель | Мономер   | $w_{ин} \cdot 10^5$<br>моль/<br>л·сек | $\tau$ ,<br>мин. | Растворитель             | Мономер   | $w_{ин} \cdot 10^5$<br>моль/<br>л·сек | $\tau$ ,<br>мин. |
|--------------|-----------|---------------------------------------|------------------|--------------------------|-----------|---------------------------------------|------------------|
| ДМФ          | АН        | 2,6                                   | 55               | 51,5%-ный водный раствор | АН        | 23,0                                  | 89,3             |
|              | АН+МА     | 2,8                                   | 55               |                          | АН+МА     | 24,0                                  | 89,8             |
|              | АН+МА+МАС | 2,5                                   | 55               |                          | АН+МА+МАС | 15,3                                  | 92,5             |

Скорость инициирования сополимеризации АН, МА и МАС определяли с помощью стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксииперидин-1-оксила (ТМПО). Выбор этого ингибитора в качестве счетчика активных радикалов обусловлен линейной зависимостью индукционного периода  $\tau$  и практической независимостью стационарной скорости реакции от начальной концентрации ТМПО. Сравнительное изучение гомо- и сополимеризации АН в растворе ДМФ и в водном растворе роданистого натрия показало (таблица), что  $\tau$  и  $w_{ин}$  не зависят от состава мономерной смеси, но существенным образом определяются природой растворителя. Из опытных данных и на основании значений  $f=0,55$  и  $k_{расп}=1,2 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup> [5] вычислен стехиометрический коэффициент ингибирования ТМПО  $\mu = -1,64$ , что хорошо согласуется с этой величиной, полученной для гомополимеризации [1]. Полагая постоянство стехиометрии ингибирования в органическом и неорганическом растворителях, мы приходим к выводу, что  $k_{расп} \cdot f$  для ДАК в водном растворе роданистого натрия примерно в 1,5 раза меньше, чем в ДМФ.

При использовании АЦП в качестве инициатора сополимеризации АН, МА и МАС в водном растворе NaSCN получаем  $k_{расп} \cdot f=0,53 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup> ([АЦП]= $3,72 \cdot 10^{-3}$  моль/л, [ТМПО]= $1,05 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $\tau=73$  мин., 60°), что в 1,6 раза меньше этого произведения для гомополимеризации.

Скорость инициирования сополимеризации АН и МА в присутствии ИК не удалось определить с помощью ТМПО. Дело в том, что сополимеризация АН, МА и ИК в водном растворе NaSCN в присутствии добавок ТМПО протекает без индукционного периода, но сопровождается лишь незначительным уменьшением стационарной скорости при увеличении концентрации стабильного радикала. Отсутствие  $\tau$  указывает на весьма быстрый расход ТМПО в результате его взаимодействия с протонами, образующимися при диссоциации ИК в водной среде. С помощью метода ЭПР нами показано, что в кислых средах расход стабильного радикала не связан с взаимодействием его с макрорадикалами. Из данных химического анализа следует, что продуктом взаимодействия ТМПО с кислотой в водной среде является 2,2,6,6-тетраметил-4-оксииперидинамин, который имеет ярко-желтую окраску и с течением времени выпадает в осадок.

В условиях, при которых степень диссоциации ИК значительно меньше (например, в ДМФ), сополимеризация АН, МА и ИК, инициированная АЦП, сопровождается индукционными периодами. В этом случае  $k_{\text{расп}} \cdot f = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$  ( $[\text{АЦП}] = 3,72 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $[\text{ТМПО}] = 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $\tau = 76,5$  мин.,  $\mu = 1,64$ ;  $60^\circ$ ), что в 1,5 раза больше  $k_{\text{расп}} \cdot f$  для ДАК и в 1,2 раза меньше по сравнению с этой величиной для распада АЦП в смеси АН–ДМФ. Заметим, что полученное значение является несколько завышенным из-за частичной диссоциации ИК в ДМФ, диэлектрическая проницаемость которого приблизительно в 2 раза меньше, чем воды.

С другой стороны, распад АЦП в ДМФ протекает в 1,6 раза быстрее, чем в водном растворе NaSCN [1, 2]. Если принять, что это соотношение выполняется и в присутствии ИК в указанных растворителях, то получаем  $k_{\text{расп}} \cdot f$  АЦП для системы АН–МА–ИК–NaSCN–H<sub>2</sub>O, равное  $0,73 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ .

Таким образом, в отличие от сополимеризации АН, инициированной ДАК, присутствие МАС и ИК в исследуемых системах приводит к снижению скорости распада АЦП.

С целью выяснения характера влияния мономера на стадию зарождения цепи была изучена зависимость скорости инициирования сополимеризации АН, МА и МАС, инициированной ДАК, в водном растворе роданистого натрия от концентрации мономеров. Скорость инициирования увеличивается с ростом суммарной концентрации мономеров (при постоянном составе мономерной смеси). Порядок реакции инициирования относительно [M] оказался равным 0,5. Из сопоставления этих результатов и данных таблицы (независимость  $\tau$  и  $w_{\text{ин}}$  от состава мономерной смеси) следует, что в реакции зарождения цепи принимает участие мономер АН, однако менее активное, чем при гомо- [1] и сополимеризации АН и МА [2]. Это связано, по-видимому, с ингибирующим влиянием МАС.

Вместе с тем значение найденного порядка реакции инициирования по мономеру хорошо коррелирует с порядком реакции сополимеризации относительно суммарной концентрации мономеров, величина которого для обеих изученных систем равна 1,25.

Из аррениусовой зависимости скорости от температуры были найдены эффективные энергии активации сополимеризации, равные 28 и 26 ккал/моль соответственно при инициировании ДАК и АЦП.

Таким образом, валовая кинетика сополимеризации АН, МА и МАС в водном растворе роданистого натрия описывается следующими уравнениями:  $w = 3,1 \cdot 10^{15} \exp(-28000/RT) [\text{ДАК}]^{0,56} [\text{M}]^{1,25}$ ;  $w = 10^{13} \exp(-26000/RT) [\text{АЦП}]^{0,56} [\text{M}]^{1,25}$  ( $[\text{МАС}] = 0,023 \text{ моль/л}$ ), а сополимеризации АН, МА и ИК –  $w = 7,2 \cdot 10^{15} \exp(-28000/RT) [\text{ДАК}] [\text{M}]^{1,25}$ ;  $w = 7,9 \cdot 10^{14} \exp(-26000/RT) (\text{АЦП}) [\text{M}]^{1,25}$  ( $[\text{ИК}] = 0,018 \text{ моль/л}$ ).

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
21 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Гольдфейн, Н. В. Кожевников, Э. А. Рафиков, А. Д. Степухович, Р. В. Косырева, Высокомолек. соед., A17, 2282, 1975.
2. М. Д. Гольдфейн, Э. А. Рафиков, Н. В. Кожевников, А. Д. Степухович, И. С. Рабинович, Высокомолек. соед., A19, 275, 1977.
3. П. Вацулек, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960.
4. А. Д. Степухович, Э. А. Рафиков, А. Л. Бортничук, Высокомолек. соед., 4, 85, 182, 1962.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.