

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1977

УДК 541.64 : 547.39 : 546.268

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТИЛАКРИЛАТА
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ РОДАНИСТОГО НАТРИЯ*М. Д. Гольдфейн, Э. А. Рафиков, Н. В. Кожевников,
А. Д. Степухович, И. С. Рабинович*

Проведено исследование кинетики и механизма начальной и глубокой сополимеризации акрилонитрила и метилакрилата, инициированной ДАК и 4,4'-азо-бис-(4-цианопентанолом-1), в 51,5%-ном водном растворе роданистого натрия. Определены эффективная энергия активации сополимеризации, порядок реакции по мономерам, растворителю и инициаторам, константы распада инициаторов в исследуемой реакционной смеси. Изучено влияние pH среды на кинетику сополимеризации.

Исследована кинетика начальной и глубокой сополимеризации акрилонитрила (АН) и метилакрилата (МА) в 51,5%-ном водном растворе роданистого натрия.

АН и МА отмывали от стабилизатора (гидрохинона), сушили и дважды перегоняли в токе азота. Непосредственно перед опытом мономеры подвергали вакуумной дистillationи, и используемые в опытах фракции имели следующие показатели: АН — n_D^{20} 1,3911, ρ^{20} 0,806 г/см³, МА — n_D^{20} 1,3995, ρ^{20} 0,956 г/см³. В качестве инициаторов использовали ДАК и 4,4'-азо-бис-(4-цианопентанол-1) (АЦП), перекристаллизованные из хлороформа и тщательно высушенные в вакууме. Стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (ТМПО), применяемый как ингибитор при определении скорости инициирования, синтезирован и очищен в лаборатории «НИИХимполимер» (г. Тамбов). Раствор роданистого натрия готовили растворением перекристаллизованного NaSCN в бидистилляте, после чего доводили концентрацию раствора до 51,5%.

Во всех опытах (за исключением исследований влияния кислотности среды на кинетику сополимеризации) pH среды поддерживали равной 7,0±0,2.

Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим методом, а скорость реакции вычисляли с помощью соотношения

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

где ρ_{mi} и ρ_{pi} — плотности мономеров и гомополимеров при данной температуре, m_i — молекулярная масса i -го мономера, α_i — весовая доля i -го мономера в образованном сополимере, $\Delta V/V$ — относительное изменение объема полимеризата в ходе реакции. Сравнение средних ММ опытных образцов сополимеров проводили на основе значений характеристических вязкостей.

Освобождение реакционных смесей от кислорода воздуха достигали путем высоковакуумной откачки (остаточное давление в дилатометрах 10^{-4} — 10^{-5} тор), после чего дилатометры заполняли очищенным азотом до атмосферного давления. При этом все указанные процедуры проводили при красном свете, а дилатометры были зачехлены светонепроницаемым материалом, что позволило устранить низкотемпературную фотополимеризацию в периоды замораживания и размораживания смесей.

Концентрации мономеров ($[АН] = 3,2$ моль/л и $[МА] = 0,13$ моль/л) были выбраны в соответствии с теми, которые обычно реализуются в волокнообразующих системах.

1. Кинетика начальной сополимеризации. Найденная из логарифмической зависимости скорости сополимеризации АН и МА в растворе роданистого натрия от температуры (рис. 1) эффективная энергия активации процесса равна $23 \pm 0,5$ ккал/моль. Эта величина весьма близка к эффективной энергии активации гомополимеризации АН (25 ккал/моль [1, 2]). Вместе с тем кинетические характеристики реакций гомо- и сополимеризации АН различаются между собой. Величины скорости и степени полимеризации существенным образом зависят от состава мономерной смеси; и их значения изменяются симбатно при изменении концентрации мономеров (таблица).

Найти кинетический порядок реакции сополимеризации n относительно суммарной концентрации мономеров ($[M] = [AH] + [MA]$) из наклона

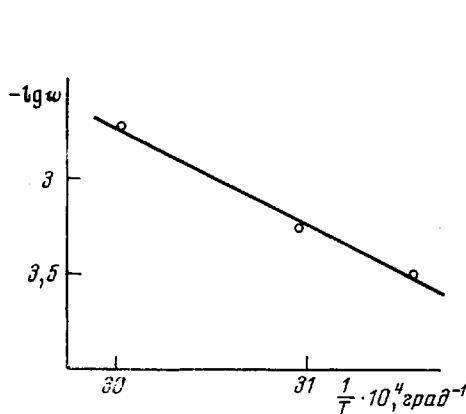


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации АН и МА в растворе роданистого натрия от температуры ($[ДАК] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

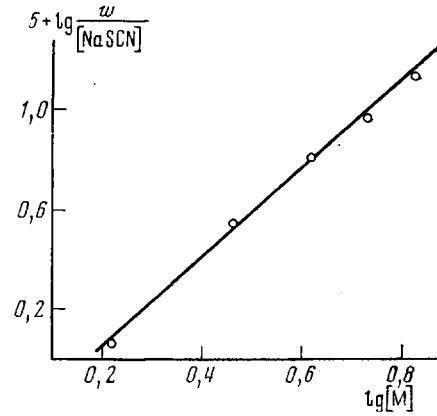


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg w / [\text{NaSCN}]$ от $\lg [M]$ при сополимеризации АН и МА в растворе роданистого натрия ($[ДАК] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°)

зависимости $\lg w$ от $\lg [M]$ невозможно, поскольку последняя нелинейна. Анализ экспериментальных данных показал, что линейный характер имеет зависимость приведенной скорости $w / [\text{NaSCN}]$ от $[M]$ в логарифмических координатах (рис. 2). Из этого обстоятельства следует, что водный раствор роданистого натрия не является инертным растворителем сополимеризации АН и МА, а принимает активное участие в стадии роста цепи. Роль среды в данном случае сводится, по-видимому, к химической активации макрорадикалов (или мономеров), как это было показано при гомополимеризации АН в растворе роданистого натрия и подтверждено значительным возрастанием константы скорости реакции роста цепи [1]. Из наклона прямой $\lg w / [\text{NaSCN}] = f(\lg [M])$ (рис. 2) был найден кинетический порядок скорости реакции сополимеризации по концентрации мономеров, равный 1,75. Полученное значение n указывает на то, что при сополимеризации АН и МА в растворе NaSCN молекулы мономеров принимают активное участие в реакции инициирования. При этом порядок реакции по концентрации АН несколько ниже (1,25), чем порядок по мономеру при гомополимеризации АН (1,5 [1, 2]), что связано, по нашему мнению, с дополнительным участием МА в реакции зарождения цепи. Полученный $n > 1$ хорошо коррелирует с величиной порядка реакции сополимеризации относительно концентрации инициатора m (ДАК или АЦП), значение которого равно 0,77 и не зависит от вида инициатора. Заметим, что такое значение порядка по инициатору было получено и при гомополимеризации АН в водном растворе роданистого натрия [2]. В связи с этим

и в данном случае заметное отклонение t от его обычного значения (0,5) обусловлено дополнительным обрывом растущих цепей на коллоидных частицах сополимера. Подробности механизма такого «физического» обрыва цепей и доказательства в его пользу изложены в работе [2].

Полученные экспериментальные результаты позволяют записать уравнение валовой кинетики сополимеризации АН и МА в растворе роданистого натрия

$$w = k[M]^{1.75}[\text{NaSCN}]^{\beta}[\text{I}]^{0.77}, \quad (2)$$

где $[\text{NaSCN}]$ и $[\text{I}]$ — концентрации растворителя и инициатора.

Скорость инициирования находили методом ингибирования с помощью иминоксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксида

Зависимость скорости сополимеризации АН и МА в водном растворе роданистого натрия и характеристической вязкости сополимера от концентрации мономера и pH среды (60°)

$[\text{ДАК}] \cdot 10^2$, моль/л	$[\text{АН}]$, моль/л	$[\text{МА}] \cdot 10^2$, моль/л	рН	$w \cdot 10^4$, моль/л·сек	$[\eta]$, дж/г
1,1	1,06	13	7,0	2,35	2,06
	1,82	13	7,0	4,95	2,23
	2,51	13	7,0	6,16	2,75
	3,2	13	7,0	9,4	3,2
	3,88	13	7,0	12,46	4,9
	3,2	0	7,0	11,3	5,4
	3,2	6,21	7,0	7,35	5,1
	3,2	12,4	7,0	9,94	3,7
	3,2	24,8	7,0	12,8	3,37
	3,2	62,1	7,0	16,9	4,7
11,0	3,2	13	4,6	1,65	1,82
	3,2	13	5,0	1,53	1,25
	3,2	13	5,5	1,18	0,32
	3,2	13	6,1	1,93	0,8
	3,2	13	7,2	2,25	0,98
	3,2	13	8,3	2,04	1,58

ла (ТМПО). Специальными опытами было показано, что ТМПО является эффективным ингибитором сополимеризации АН и МА в солевом растворе. Вычисленное отношение $[\text{ТМПО}]/\tau$ (τ — индукционный период) равно $5,2 \cdot 10^{-9}$ моль/л·сек ($[\text{ДАК}] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°). Сравнивая выражения для скорости инициирования

$$w_i = \mu [\text{ТМПО}] / \tau \quad (3)$$

и

$$w_i = 2k_{\text{расп}} f[I] \quad (4)$$

и принимая стехиометрический коэффициент ингибирования $\mu = 1,65$ [2], эффективность инициирования $f = 0,6$ [3], получаем значения констант скоростей реакций распада инициаторов: для ДАК $k_{\text{расп}} = 0,66 \cdot 10^{-5}$, АЦП $k_{\text{расп}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$.

Поскольку сополимеризация АН и МА протекает в водном растворе неорганической соли, то величина pH среды может явиться одним из важных факторов, определяющих кинетику процесса и свойства образующегося сополимера. В связи с этим мы изучили влияние pH среды на скорость и степень сополимеризации.

Линейность кинетических кривых сополимеризации АН и МА в растворе роданистого натрия при различных pH указывает на то, что в ходе реакции не происходит изменения первоначального значения pH (в противном случае кривая $\Delta V/V$ — время должна иметь нестационарный характер). Из таблицы следует, что незначительное изменение pH приводит

к резкому изменению скорости сополимеризации и характеристической вязкости опытных образцов сополимера. Характер изменения скорости процесса и длины полимерной цепи с ростом величины pH практически одинаков. Оптимальным значением pH для сополимеризации АН и МА в растворе роданистого натрия можно считать pH 7,2. С другой стороны, методом ингибирования было показано, что скорость инициирования полимеризации не зависит от pH среды. Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что кислотность реакционной системы оказывает действие только на реакцию роста цепи.

2. Кинетика сополимеризации при глубоких степенях превращения. Полимеризация при глубоких превращениях имеет ряд особенностей, отличающих ее от начальной стадии реакции. Эти особенности связаны не только с расходом мономера и инициатора, но и с накоплением в реакционной системе полимера.

Согласно современным представлениям, увеличение скорости и степени полимеризации связано с уменьшением константы скорости реакции квадратичного обрыва макрорадикалов в средах с увеличивающейся вязкостью вследствие перехода к диффузионной кинетике и возрастанием концентрации полимерных радикалов [4].

Исследование глубокой сополимеризации АН и МА в водном растворе роданистого натрия при различной концентрации мономеров показало, что эффект разбавления существенно влияет на протекание реакции. Кинетика сополимеризации имеет нестационарный характер. При высоких концентрациях мономеров скорость реакции вначале увеличивается, а затем начинает уменьшаться; при относительно сильном разбавлении начального увеличения скорости не наблюдается. На рис. 3 показано изменение скорости сополимеризации с увеличением глубины превращения q для различной суммарной концентрации мономеров при 60° . Как видно, величина самоускорения наиболее значительна для больших концентраций мономеров, а максимальные скорости сополимеризации наблюдаются при $\sim 20\%$ превращения.

Интерес к исследованию глубокой сополимеризации АН и МА в растворе роданистого натрия вызван тем, что эта реакция используется при получении волокон ПАН солевым способом, в частности при производстве синтетического волокна нитрон. При этом содержание мономеров в реакционной системе обычно составляет примерно 15% от общего веса раствора, что соответствует суммарной концентрации АН и МА, равной 3,2 моль/л. На рис. 4 представлены зависимости удельной усадки $\Delta V/V$ и скорости сополимеризации от времени протекания процесса при указанном соотношении мономеров и растворителя, где видно, что скорость реакции со временем монотонно уменьшается, а эффект самоускорения сополимеризации не наблюдается. Аналогичный вывод может быть сделан из рассмотрения кинетической кривой зависимости глубины превращения от времени, полученной из гравиметрических измерений (рис. 5). Отсутствие гель-эффекта при 60° подтверждает также и уменьшение ММ сополимера с увеличением глубины превращения. Вместе с тем при значительном снижении температуры проведения реакции небольшой гель-эффект может наблюдаться, что было нами обнаружено при сополимеризации АН и МА в растворе роданистого натрия при 44° (рис. 6).

Известно, что для систем, характеризующихся самоускорением при глубокой полимеризации, часто наблюдается изменение эффективной энергии активации процесса вследствие увеличения энергии активации обрыва цепи, а при более высоких конверсиях — и роста цепи. В нашем случае в соответствии с незначительной величиной самоускорения (при сравнительно низких температурах) или полным отсутствием гель-эффекта эффективная энергия активации сополимеризации в области глубин превращения до 40% остается практически неизменной и равной $23,5 \pm 1,2$ ккал/моль.

Кроме того, было проведено измерение порядка реакции по концентрации инициатора при различной глубине превращений. В условиях этих опытов при всех использованных концентрациях инициатора самоускорение реакции не наблюдалось, но характерно постепенное уменьшение скопления

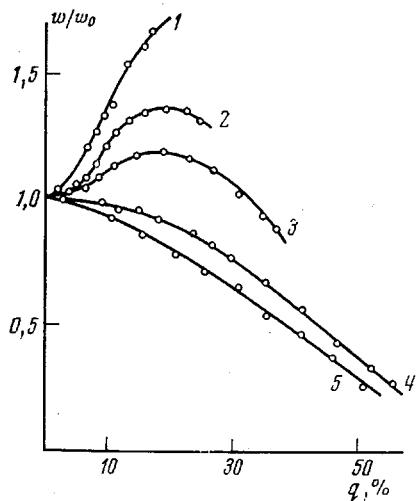


Рис. 3

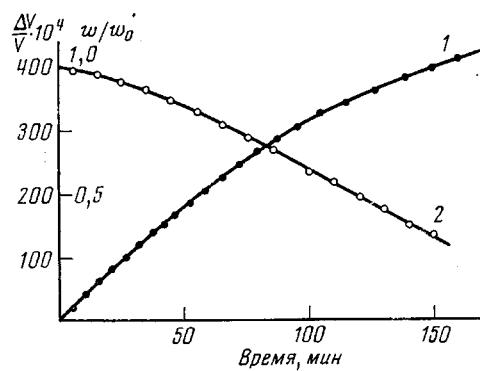


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации АН и МА в растворе роданистого натрия ($[ДАК]=1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°) от глубины превращения при различной суммарной концентрации мономеров: 1 — 6,62; 2 — 5,37; 3 — 4,13; 4 — 2,89; 5 — 1,65 моль/л

Рис. 4. Зависимость удельной усадки (1) и скорости сополимеризации (2) от времени ($[M]=3,2$ моль/л, $[ДАК]=1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°)

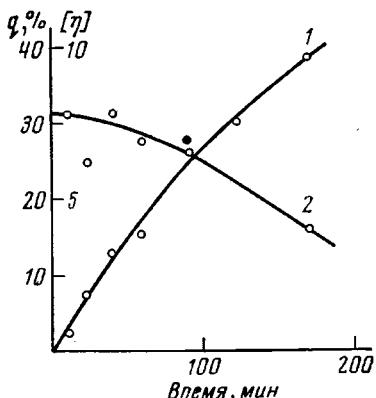


Рис. 5

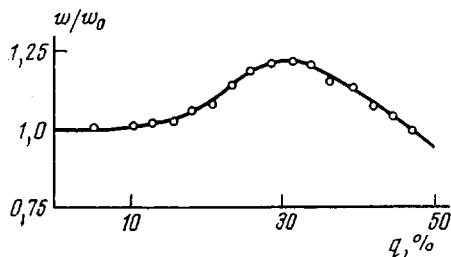


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость глубины превращения (1) и характеристической вязкости сополимера (2) от времени при сополимеризации АН и МА в растворе роданистого натрия ($[ДАК]=1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°)

Рис. 6. Зависимость скорости сополимеризации АН и МА в растворе роданистого натрия от глубины превращения ($[ДАК]=1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 44°)

рости со временем сополимеризации. При этом порядок реакции по инициатору с увеличением конверсии возрастает.

В заключение необходимо заметить, что обнаруженные в настоящем исследовании закономерности обусловлены эффектами гомогенной, а не гетерофазной сополимеризации АН. Экспериментальные доказательства

гомогенности исследованных реакций аналогичны тем, которые приведены в работе [2], где изучалась полимеризация АН в растворе роданистого натрия.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
24 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Рафиков, М. Д. Гольдфейн, Н. В. Кожевников, А. Д. Степухович, Н. Л. Кузьмина, И. С. Рабинович, Материалы III Республикаской конференции по текстильной химии, Ташкент, 1974, стр. 44.
 2. М. Д. Гольдфейн, Н. В. Кожевников, Э. А. Рафиков, А. Д. Степухович, Р. В. Косырева, Высокомолек. соед., A17, 2282, 1975.
 3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
 4. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
-