

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ 2-ВИНИЛПИРИДИНА

Дмитриева С. И., Роскин Е. С., Езриев А. И.

Сопоставляя данные сополимеризации акрилонитрила ($\text{АН}-\text{M}_1$) с винильными мономерами, содержащими ароматическое кольцо (M_2), можно заметить, что величины их относительных активностей близки, если процесс осуществляется в массе мономеров [1]. Для этого типа сомономерных пар, как правило, $r_1 \ll 1$ и $r_2 < 1$. Так, например, $r_1 = 0,113 \pm 0,002$ и $r_2 = -0,47 \pm 0,03$, если M_2 — 2-винилпиридин (ВП); $r_1 = 0,116 \pm 0,002$ и $r_2 = -0,27 \pm 0,04$, если M_2 — 2-метил-5-винилпиридин (МВП) [2]. С другой стороны, реакционная способность мономеров с гетероатомом в ароматическом кольце может изменяться при проведении сополимеризации в воде. Так, для АН и ВП в водной среде при $\text{pH} 2$ были вычислены $r_1 = 0,086$ и $r_2 = 1,69$ [3] и экспериментально найдены $r_1 = 0,086$ и $r_2 = 2,13$ [1]; для АН и МВП при $\text{pH} 1,5-2,0$ определены $r_1 = 0,15$ и $r_2 = 2,3$ [4]. Таким образом, винильные производные пиридина относятся к числу мономеров, активность которых может меняться с изменением условий полимеризации.

Все винилпиридины — слабые основания, плохо растворимые в воде, но растворимые в кислой среде. В водной кислой среде винилпиридины находятся в растворе либо в форме основания, либо иона (VPI^+). В водном растворе поведение сополимеризующихся мономеров, способных к ионизации, зависит от pH среды [5-9]. Зависимость кинетических характеристик процесса от pH среды сополимеризации свидетельствует о различной реакционной способности мономера и его иона [10]. Варьируя pH среды, можно существенно изменить кинетику сополимеризации и, в отдельных случаях, найти условия получения сополимеров с более или менее равномерным распределением по составу при высокой степени превращения.

Для получения акрилонитрильных волокон в основном используются сополимеры с высоким (как правило 85%) содержанием АН [11, 12]. Поскольку такие сополимеры получаются при малых дозировках сополимеризующихся с АН мономеров, в данной работе исследовалась сополимеризация АН с добавками ВП до 10 мол. %. В соответствии с принятыми методами для получения волокнообразующих сополимеров АН изучалась сополимеризация в гетерофазных условиях (в подкисленной серной кислотой водной среде) [13] и в гомогенных условиях (в водном растворе роданистого натрия) [14].

Так как в системе, содержащей малое количество второго мономера ($[\text{M}]_1/[\text{M}]_2 \gg 1$), процесс сополимеризации зависит главным образом от константы сополимеризации r_1 , т. е.

$$\frac{d[\text{M}]}{d[\text{M}]_2} \approx [\text{M}]_1 / [\text{M}]_2 (r_1 + [\text{M}]_2 / [\text{M}]_1) \quad (1)$$

мы исследовали влияние количества H_2SO_4 в системе на величину константы r_1 , определяющей процесс сополимеризации АН с малыми добавками ВП или соответственно катиона VPI^+ в зависимости от соотношения концентраций кислоты и ВП. Определенная для ВП величина pK_a , равная 5,65, свидетельствует о том, что для всех изученных составов смесей мономеров при концентрации $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,60$ г-экв/л и выше ВП в растворе находится преимущественно в форме иона (таблица).

АН очищали от ингибитора перегонкой, т. кип. 77–78°, n_D^{20} 1,3911; ВП очищали непосредственно перед сополимеризацией перегонкой в вакууме, отбирали фракцию с т. кип. 35°/5 тор, n_D^{20} 1,5495. В качестве инициирующей системы применяли смесь персульфат калия — метабисульфит калия при 40°. Концентрация АН 8 вес.% к раствору H_2SO_4 с концентрацией 1,1–0,01 г-экв/л. Сополимер, с конверсией мономеров

Экспериментальные данные сополимеризации АН с ВП (M_2)

[M_2], мол. % в смеси монономеров	Концентрация		Конверсия, %	Состав сополимера	
	ВП, моль/л	H_2SO_4 , г-экв/л		азот, %	ВП, мол. %
3,1	0,049	1,10	9,2	25,52	3,7
3,3	0,051	1,10	3,6	25,06	5,5
4,6	0,074	1,10	2,0	24,45	8,2
5,9	0,100	1,10	3,0	24,01	10,2
7,3	0,119	1,10	3,0	23,60	12,2
2,5	0,038	0,20	8,5	25,67	3,0
3,7	0,058	0,20	8,3	24,72	7,0
5,0	0,078	0,20	9,3	24,06	10,0
6,3	0,101	0,20	8,9	23,43	13,0
8,9	0,148	0,20	8,9	22,08	20,0
2,5	0,038	0,11	5,2	24,72	7,0
3,7	0,058	0,11	4,8	23,22	14,0
5,0	0,078	0,11	5,2	24,72	20,0
6,3	0,101	0,11	4,5	21,21	25,0
8,9	0,148	0,11	5,0	19,81	34,0
2,5	0,038	0,05	4,8	24,27	9,0
3,7	0,058	0,05	4,3	22,67	16,0
5,0	0,078	0,05	5,0	21,23	25,0
6,3	0,101	0,05	4,9	20,72	28,0
8,9	0,148	0,05	4,9	19,24	38,0
2,5	0,038	0,01	6,0	24,91	10,0
3,7	0,058	0,01	7,0	22,26	19,0
5,0	0,078	0,01	7,0	20,88	27,0
6,3	0,101	0,01	6,5	19,66	35,0
1,8	0,071	NaCNS	5,3	23,93	10,5
3,6	0,140	NaCNS	6,8	21,18	15,0
5,4	0,208	NaCNS	4,5	20,06	32,3
7,7	0,290	NaCNS	5,5	19,93	33,2
15,0	0,485	NaCNS	7,0	17,16	55,0

ниже 10%, выделяли из суспензии, промывали и сушили при 60%. Сополимеризацию в среде 50%-ного водного раствора роданистого натрия проводили при 70° с использованием в качестве инициатора ДАК; концентрация АН 15%. Сополимер с конверсией ~5% выделяли из раствора разбавлением последнего водой, тщательно промывали и сушили при 60–70°.

Так как в гетерофазной системе изучавшиеся пары мономеров сополимеризуются в сравнительно узких пределах составов смесей (1,5–15% ВП), для повышения достоверности получаемых результатов на анализ брали сополимеры с максимально близкими выходами параллельных опытов. Состав сополимера рассчитывали по содержанию азота (среднего из 3–4 опытов с воспроизводимостью $\pm 0,05\%$), которое определяли сжиганием полумикрометодом по Кильдалю. В таблице представлены экспериментальные данные, использовавшиеся при расчетах и анализе результатов исследования. По уравнению (1) рассчитаны величины r_1 .

Ниже приведено изменение величины r_1 в зависимости от среды при сополимеризации АН с ВП.

$c^*, \text{г-экв/л}$	1,10	0,20	0,11
r_1	$0,50 \pm 0,05$	$0,46 \pm 0,030$	$0,15 \pm 0,010$
$c^*, \text{г-экв/л}$	0,05	0,01	50%-ный NaCNS
r_1	$0,12 \pm 0,010$	$0,083 \pm 0,005$	$0,090 \pm 0,005$

Для расчетов брали средние значения $[M]_1$ и $[M]_2$ с учетом начальной концентрации и конверсии мономеров. Так как ВП обладает значительно более высокой реакционной способностью по сравнению с BPN^+ , при малой концентрации кислоты в реакции на ранней ее стадии практически участвует только ВП, поэтому при расчете средней величины $[M]_2$ от

* c – концентрация кислоты.

взятого количества ВП вычитали количество, эквивалентное концентрации кислоты.

По методу Майо — Льюиса [15] определены величины $r_1=0,083\pm 0,005$ и $r_2=4,00\pm 1,00$ для сомономеров АН—ВП; $r_1=0,050\pm 0,05$ и $r_2=1,9\pm 0,05$ для сомономеров АН — ВПН⁺.

Принимая $Q=0,44$ и $e=+1,2$ для АН по схеме Прайса [16], рассчитали $Q=2,04$ и $e=+0,15$ для ВП (основания), $Q=0,68$ и $e=+1,00$ для ВПН⁺ (иона).

Таким образом, причиной изменения относительных активностей сомономеров в зависимости от pH среды является изменение реакционной способности ионизирующегося мономера в результате изменения его молекулярной структуры. Изменение полярности двойной связи и эффекта сопряжения связано с наличием Н⁺ в молекуле ВПН⁺ в сильно кислой среде.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
25 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, Приложение Б, стр. 605.
2. J. Iwakura, T. Tamikado, M. Jamaguchi, K. Takei, J. Polymer Sci., 39, 135, 203, 1959.
3. H. Reichert A. Hunyar, Faserforsch. und Textiltechn., 7, 12, 1956.
4. В. С. Дюрибаум, В. С. Клименков, Химич. волокна, 1963, № 4, 8.
5. T. Alfrey, S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 23, 533, 1957.
6. Z. Izumi, H. Kiuchi, M. Watanabe, J. Polymer Sci., A2, 2721, 1965.
7. Z. Izumi, H. Kiuchi, M. Watanabe, J. Polymer Sci., A3, 2965, 1965.
8. S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 9, 282, 1952.
9. T. Alfrey, C. G. Overberger, S. H. Pinner, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4221, 1953.
10. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиеев, Полимеризация ионизирующихся мономеров, «Наука», 1975.
11. А. Б. Пакшвер, Химич. волокна, 1967, № 4, 1.
12. А. Б. Пакшвер, Химич. волокна, 1967, № 4, 54.
13. С. И. Дмитриева, А. И. Мес, А. И. Езиелев, Е. С. Роскин, Авт. свид. 334846, 1972.
14. М. А. Жаркова, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1960, № 3, 15.
15. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
16. C. C. Price. J. Polymer Sci., 3, 772, 1948.

УДК 541.64:537.311

РАДИАЦИОННО-ИМПУЛЬСНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИТЕТРАФТОРЕТИЛЕНА

Тютнев А. П., Сичкарь В. П., Ваников А. В.

Радиационно-импульсную электропроводность политетрафторэтилена (ПТФЭ) исследовали в нескольких работах [1—4], где, в частности, показано, что мгновенная компонента электропроводности этого материала пропорциональна мощности поглощенной дозы в широком интервале значений (10^7 — 10^{12} рад/сек). Отмечается, что коэффициент пропорциональности $K_{\text{мгн}}$ имеет наибольшее значение именно для ПТФЭ по сравнению с другими полимерными диэлектриками и составляет $3 \cdot 10^{-18}$ сек/ $\Omega \cdot \text{см} \cdot \text{рад}$. Кроме того показано, что $K_{\text{мгн}}$ не зависит от температуры и приложенного электрического поля. Объяснение полученным экспериментальным результатам дается в рамках кинетической модели диэлектрика с одним уровнем захвата [2, 3].

В данной работе основное внимание уделяется изучению свойств задержанной компоненты электропроводности ПТФЭ и, в частности, исследо-