

**ТОПОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГОМО- И ПРИВИТОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА
К ГИДРОКСИЛЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЕ В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

Кисленко В. Н., Мучко Л. М., Берлин Ад. А.

Путем привитой полимеризации акрилонитрила (АН) к гидроксиэтилцеллюзоге (ГЭЦ) получены продукты, обладающие ценностными коллоиднохимическими свойствами, которые могут быть использованы как волокнообразующие материалы [1], в качестве абразивов, ионообменников [2] и т. д. Однако кинетика привитой полимеризации АН к ГЭЦ в водной среде в литературе не описана.

Цель работы — изучение топохимических и кинетических особенностей привитой полимеризации АН к ГЭЦ в сопоставлении с его гомополимеризацией в водной среде.

Использованы дважды перегнанный АН [3], ГЭЦ с содержанием связанного этиленоксида 34% и $M=2,0 \cdot 10^5$. Инициатором служил персульфат аммония, дважды перекристаллизованный из воды. Полимеризацию проводили при 40–70° в обескислороженном азотом фосфатном буфере с pH 7,8. Степень очистки реагентов от кислорода контролировали с помощью ГЖХ [4]. Радиус частиц определяли методом светорассеяния по Шифрину – Слониму [5].

Установлено, что на начальной стадии процесса конверсия мономера линейно возрастает со временем, т. е. начальная суммарная скорость реакции постоянна (рис. 1).

На основании дилатометрических исследований кинетики гомополимеризации АН в водной среде найдены по начальным скоростям процесса порядки реакции по мономеру (2,00) и инициатору (0,70), а также эффективная энергия активации (66 ± 7 кДж/моль), которые согласуются с лит. данными [6–10].

Для привитой полимеризации АН к ГЭЦ получены порядки по мономеру (1,84), инициатору (0,76) и ГЭЦ (0). Эффективная энергия активации оказалась ниже (53 ± 6 кДж/моль), чем при гомополимеризации АН.

С целью изучения топохимических особенностей реакции исследовано методом светорассеяния изменение радиуса частиц образующейся дисперсии в процессе привитой полимеризации. Полученные данные показали, что радиус полимерных частиц остается практически постоянным при конверсиях АН до 40% (рис. 1). По лит. данным [11, 12] при гомополимеризации АН в водной среде размер образующихся частиц, найденный методом светорассеяния, также практически не изменяется в ходе процесса, что согласуется с нашими результатами. В то же время электронная микроскопия показала заметный рост радиуса частиц при гомополимеризации АН [6, 7, 13–15].

В литературе имеются противоречивые данные о топохимических особенностях полимеризации АН в водной среде. Ряд исследователей [7, 16] считает, что полимеризация АН протекает в основном внутри полимерных частиц. Другие авторы полагают, что полимеризационный процесс преимущественно происходит на их поверхности [6, 12].

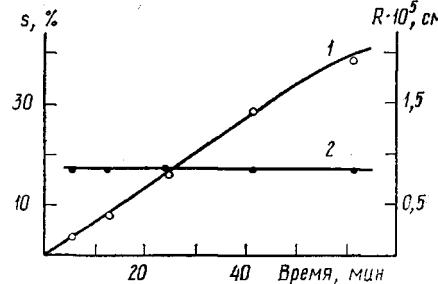


Рис. 1. Изменение во времени конверсии мономера (1) и радиуса R частиц дисперсии (2) в процессе привитой полимеризации АН к ГЭЦ

На основании данных, полученных нами, и литературных данных можно предположить два механизма гомо- и привитой полимеризации АН в водной среде.

Согласно первому из них, на начальных стадиях роста как гомо-, так и привитых ПАН-цепей получается водорастворимый олигомер. В дальнейшем с увеличением длины цепи он теряет растворимость в воде и выпадает из раствора с образованием полимерных частиц, на поверхности которых адсорбируется мономер, где и протекает в основном полимеризация. При этом с увеличением конверсии мономера радиус частиц полимерной дисперсии должен возрастать.

Сущность второго подхода заключается в том, что ПАН-цепи гомо- и привитого сополимера выпадают из раствора с образованием полимерных частиц, содержащих растворитель (воду) и мономер, которые связаны с полимерными цепями за счет водородных связей и (или) диполь-дипольного взаимодействия. При этом устанавливается равновесие между мономером в частице и в водной фазе. Затем полимеризация проходит в основном в полимерных частицах. Поддержание определенной концентрации АН в частицах в ходе полимеризации достигается адсорбцией мономера из водной фазы и десорбцией воды из частиц. В течение определенного периода времени размер частиц может сохраняться постоянным¹.

Чтобы выяснить, какой из рассмотренных механизмов справедлив, проанализируем соответствующие математические модели полимеризационного процесса.

1. В первом случае радиус R , объем V и поверхность F каждой частицы будут расти в ходе полимеризации.

На начальном участке (рис. 1) скорость процесса постоянна

$$w = -d[M]/dt = \text{const} \quad (1)$$

Скорость изменения концентрации адсорбированного мономера c_a в частице определяется разностью между скоростями адсорбции мономера из водной фазы и его расхода за счет полимеризации

$$V \cdot dc_a/dt = kF(c - c_p) - w_1 V, \quad (2)$$

где k — константа массопередачи, c и c_p — концентрации АН в водной фазе и равновесная концентрация мономера соответственно, w_1 — скорость полимеризации в расчете на одну частицу.

Полагая, что на протяжении определенного периода времени количество частиц остается постоянным [12, 13], получим из уравнения (2) для системы, состоящей из N частиц, следующее выражение:

$$dc_a/dt = kN(F/V)(c - c_p) - w, \quad (3)$$

где $w = Nw_1$.

Средний радиус и удельную поверхность частицы можно определить из соотношений

$$F_o = 4\pi R^2 N \quad (4)$$

$$V_o = (4/3)\pi R^3 N \quad (5)$$

$$V_o = m/d = (c_0 - c)vM/d, \quad (6)$$

откуда

$$R = K_1(c_0 - c)^{1/3}, \quad (7)$$

$$K_1 = (3vM)^{1/3} (4\pi dN)^{-1/3},$$

где F_o и V_o — общая поверхность и объем N частиц в системе, m — масса

¹ Встречаются указания даже на уменьшение размера частиц в ходе гомополимеризации АН [11].

полиакрилонитрила, d — его плотность, c_0 — начальная концентрация акрилонитрила, M — его молекулярная масса, v — объем системы. Из выражений (4), (5) и (7) находим

$$F/V = F_0/V_0 = 3K_1^{-1} (c_0 - c)^{-\frac{1}{3}} \quad (8)$$

Из уравнений (1), (3) и (8) получим

$$-dc_a/dc = 3kN(K_1 w)^{-1} (c_0 - c)^{-\frac{1}{3}} (c - c_p) - 1 \quad (9)$$

Интегрируя уравнение (9) при граничном условии $c_a(c=0)=0$, получим выражение

$$c_a = K_2 (c_0 - c)^{\frac{1}{3}} - K_3 (c_0 - c)^{\frac{1}{3}} + c + K_4, \quad (10)$$

где $K_2 = 1,5K_5(c_0 - c_p)$, $K_3 = 0,6K_5$, $K_4 = K_5 c_0^{\frac{1}{3}}$ ($1,5c_p - 0,9c_0$), $K_5 = 3kN(K_1 w)^{-1}$.

Уравнение (10) можно преобразовать в следующее соотношение:

$$(c - c_a + K_4)/(c_0 - c)^{\frac{1}{3}} = K_3(c_0 - c) - K_2 \quad (11)$$

2. Во втором случае радиус, поверхность и объем каждой частицы постоянны в течение определенного периода времени.

Полагая, что поступление мономера в частицу лимитируется внутренней диффузией, получим для одной частицы выражение

$$V \cdot dc_a/dt = kF(c_n - c_a) - w_1 V, \quad (12)$$

где c_n — концентрация сорбированного мономера, соответствующая насыщению.

Для системы, состоящей из N частиц

$$dc_a/dt = kN(F/V)(c_n - c_a) - w \quad (13)$$

Из уравнений (1) и (13) получим

$$-dc_a/dc = kN(F/V)w^{-1}(c_n - c_a) - 1 \quad (14)$$

Интегрируя это уравнение при граничном условии $c_a(c=0)=0$, получим следующее выражение:

$$\ln(1+K_6 c_a) = K_7 c, \quad (15)$$

где $K_6 = K_7(1-K_7 c_n)^{-1}$, $K_7 = kNF(wV)^{-1}$.

Как видно из рис. 2, экспериментальные данные хорошо укладываются на прямую, соответствующую уравнению (15), и подтверждают вторую модель. В то же время в координатах зависимости (11) не наблюдается сколько-нибудь заметная корреляция. Вторая модель полимеризации согласуется также с нашими экспериментальными и литературными данными по изменению размера частиц (найденного методом светорассеяния) в процессе гомо- и привитой полимеризации АН.

Электронная же микроскопия позволяет измерять не действительный радиус частиц, а размер, соответствующий объему, который занимает находящийся в частице полимер. Поэтому с увеличением конверсии мономера даже при неизменном истинном радиусе частиц дисперсии будет наблюдаться увеличение их размеров, найденных электронной микроскопией.

Таким образом, на основании исследования математических моделей изменения концентрации адсорбированного мономера, а также изменения размера частиц в ходе полимеризационного процесса установлены топохимические особенности полимеризации АН в водной среде.

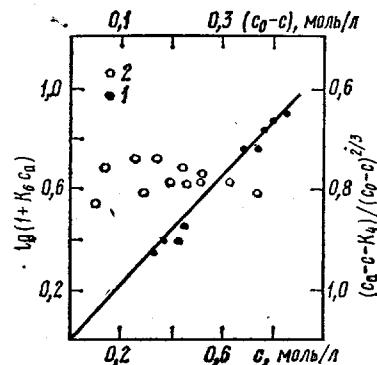


Рис. 2. Зависимость $\lg(1+K_6 c_a)$ от c (1) и зависимость $(c_a - c - K_4)/((c_0 - c)^{\frac{1}{3}})$ от $(c_0 - c)$ (2). Экспериментальные данные взяты из работы [16]

ЛИТЕРАТУРА

1. Видичева А. Н., Безверхая Л. И., Токарев А. В., Калагина Ю. Г., Лукичева М. И., Каничева А. А., Тарасова В. А. А. с. 201592 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1967, № 44.
2. Faessinger R. W., Conte J. S. Pat. 3357933 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1968, v. 68, 40496B.
3. Григорьев А. П., Федорова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1977, ч. 1, с. 171.
4. Кисленко В. Н., Берлин Ад. А. Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, № 9, с. 2069.
5. Практикум по коллоидной химии (Коллоидная химия латексов и поверхностноактивных веществ) / Под ред. Неймана Р. Э. М.: Высшая школа, 1972, с. 54.
6. Bero M., Rosner T. Makromolek. Chem., 1970, B. 136, № 7, S. 1.
7. Dainton F. S. J. Polymer Sci., 1959, v. 34, № 127, p. 209.
8. Prolss H., Patat F. Makromolek. Chem., 1968, B. 114, № 5, S. 11.
9. Трубицына С. Н., Исмаилов И., Аскarov М. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 153.
10. Гольдфайн М. Д., Кожевников Н. В., Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Косырева Р. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2282.
11. Анастасовский Т. В., Фархумдинова Д. Н. Научн. тр. Ташкентского текстильного ин-та, 1967, вып. 2 (21), с. 36.
12. Morris C., Parts G. Makromolek. Chem., 1976. B. 177, № 5, S. 1433.
13. Рокин Е. С., Карпенко Г. Б., Яновская Н. Б. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1966, т. 9, № 5, с. 819.
14. Рокин Е. С., Карпенко Г. Б., Мущенко Д. Б., Дергачева Р. Д. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1966, т. 9, № 3, с. 473.
15. Izumi Z., Kiychi H., Watanabe M. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 3, p. 455.
16. Izumi Z. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 3, p. 469.

Львовский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
26.XII.1982

УДК 541.64:542.952:547.279.52

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ СУЛЬФОКСИДА

Леплянин Г. В., Батталов Э. М., Муринов Ю. И.,
Никитин Ю. Е., Колосницаин В. С., Рафиков С. Р.

Ранее нами было обнаружено [1], что сульфоксидные комплексы металлов оказывают ингибирующее влияние на радикальную полимеризацию. Механизм ингибирования в случае комплексов галогенидов переходных металлов включает отрыв атома галогена от комплекса с восстановлением металла вплоть до нуль-валентного состояния. Ингибирующая активность определяется прочностью связи металл — галоген и в ряду $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ увеличивается. В настоящей работе предпринята попытка проследить, как связана ингибирующая активность сульфоксидных комплексов с прочностью координационной связи металл — лиганд. С этой целью было исследовано ингибирующее влияние комплексов двуххлористой меди с дициклогексил-, дигексил-, дibenзил- и дифенилсульфоксидами (комpleксы с переносом заряда) на радикальную полимеризацию метилметакрилата (ММА), стирола и винилацетата (ВА). Для сравнения было изучено ингибирующее влияние индивидуальных сульфоксидов и их комплексов с CoCl_2 (комpleксы без переноса заряда) на радикальную полимеризацию тех же винильных мономеров.

ММА, стирол, ВА очищали от стабилизаторов по обычно используемым методикам [2] и дважды перегоняли. Для полимеризации использовали фракции MMA