

УДК 541.7(64+127):539.39

© 1990 г. М. Д. Гольдфейн, Б. А. Зюбин

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА

Обзор

Систематизированы литературные данные и результаты работ авторов по изучению кинетических особенностей и механизма реакций образования полимеров и прядильных растворов на основе акрилонитрила. Рассмотрены и проанализированы зависимости основных кинетических параметров гомо- и сополимеризации акрилонитрила в органических и водно-соляевых растворах от концентрации инициатора, мономера и растворителя, температуры и кислотности среды. Отмечены кинетические закономерности, связанные с влиянием строения растворителя на элементарные реакции радикально-цепной гомо- и сополимеризации акрилонитрила, и приведены количественные характеристики этих реакций.

ВВЕДЕНИЕ

Основным способом получения волокнообразующих полимеров на основе акрилонитрила является радикально-цепная полимеризация в растворе. В отличие от полимеризации в суспензии реакция в том или ином растворителе приводит к образованию прядильного раствора, готового для непосредственного формирования из него волокна. Волокно из раствора ПАН практически не производят, так как оно обладает плохими потребительскими качествами — низкой эластичностью, плохим сродством к красителям и сильной истираемостью. Поэтому получение прядильных растворов обычно осуществляется путем совместной полимеризации акрилонитрила с другими виниловыми мономерами. В качестве сопономеров используют метилакрилат, метилметакрилат, винилацетат (обычно 6–12% от общей массы мономеров), звенья которых повышают гибкость полимерной цепи, увеличивая эластичность волокна. Для улучшения окрашиваемости волокна используют также третий сомономер (в количестве 1–2% от массы мономеров), содержащий функциональные группы (чаще всего кислотные), например итаконовую, акриловую или метакриловую кислоты, металлисульфонат и др.

В качестве растворителей применяют такие, в которых растворяются и исходные мономеры и образующийся сополимер. Наибольшее распространение получили органические растворители (ДМФА, ДМАА, ДМСО, этиленкарбонат) и водные растворы неорганических солей (хлорид цинка, роданид натрия и некоторые другие). Иногда сополимеризацию акрилонитрила проводят в растворе азотной кислоты.

Сополимеризация акрилонитрила в органических растворителях имеет ряд преимуществ и недостатков. Преимущества касаются в основном дальнейшего использования прядильных растворов при формировании волокна. Растворы, получаемые в ДМФА, ДМАА, ДМСО и этиленкарбонате, обладают более низкой вязкостью и более высокой концентрацией полимера. При полимеризации в органических растворителях промышленное оборудование подвергается значительно меньшей коррозии. Скорость полимеризации в перечисленных растворителях разная. Наименьшая скорость наблюдается в ДМФА, наибольшая — в этиленкарбонате [1].

Однако в целом сополимеризация акрилонитрила в органической среде протекает заметно медленнее, чем в водных и водно-солевых растворах. Другие недостатки полимеризации акрилонитрила в органических растворителях связаны с их токсичностью и способностью к разложению, гидролизу и некоторым другим побочным реакциям.

Главными преимуществами водно-солевого способа получения прядильного раствора являются весьма высокие скорости и степени полимеризации, относительно более узкое ММР и значительно меньшая токсичность. Вместе с тем высокая вязкость полимеризатов позволяет использовать прядильные растворы, содержащие не более 12–15% сополимера.

Несмотря на радикальный характер полимеризации, но ввиду принципиального различия указанных способов получения прядильных растворов, каждый из растворителей по-своему оказывает влияние на основные стадии процесса — зарождение, рост и обрыв цепи. При этом влияние растворителя определяется не только его природой, но часто зависит от условий проведения реакции и наличия в реакционной среде различного рода примесей.

Общим условием, необходимым для получения достоверных данных, является проведение реакции в бескислородных условиях и отсутствие других примесей ингибирующего типа (например, ионов переходных металлов).

Для разработки оптимальных режимов получения синтетического волокна необходимо знать особенности кинетики и механизма процессов образования прядильных растворов, зависящие от различных физико-химических факторов — состава мономерной смеси, природы растворителя, строения инициатора, температуры и кислотности среды.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

При получении прядильных растворов для ПАН-волокон путем радикальной сополимеризации основным мономером является акрилонитрил (АН). В связи с этим прежде всего необходимо знать кинетику и механизм полимеризации именно этого мономера.

Чисто термическая полимеризация АН не протекает, а фотополимеризация отличается весьма малыми скоростями [2]. Поэтому практически все литературные данные касаются инициированной реакции. В качестве инициаторов чаще всего используют азосоединения, пероксиды и окисительно-восстановительные системы.

Кислород является сильным ингибитором полимеризации АН. В первых систематических исследованиях влияния кислорода [1, 3, 4] показано, что на начальной стадии наблюдается линейная зависимость между количеством поглощенного кислорода и продолжительностью реакции АН с O_2 . Скорость поглощения кислорода зависит от природы растворителя и пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора (ДАК), а кинетический порядок реакции по мономеру определяется степенью участия растворителя в реакции обрыва цепи.

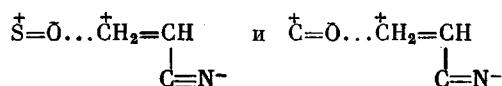
В работах [5, 6] было показано, что взаимодействие АН с кислородом приводит к образованию полипероксида $[(C_3H_3N)O_2]_n$, а также низкомолекулярных продуктов окисления. Кинетические сведения об ингибираванной кислородом полимеризации АН весьма ограничены и противоречивы. Количественная оценка влияния кислорода на этот процесс приведена в работе [7]. В присутствии кислорода скорость реакции снижается в 60–20 раз при повышении температуры от 25 до 60°. Кислород присоединяется к полимерным радикалам с чрезвычайно высокой скоростью и превращает все растущие радикалы R в RO_2 до того, как R прореагируют с мономером. Образовавшиеся RO_2 взаимодействуют с мономером с меньшей скоростью (константа скорости роста k_{po}), чем R (константа k_p), что и приводит к снижению скорости окислительной полимеризации в k_{po}/k_p раз.

В ранних исследованиях полимеризации АН в растворе полагали, что растворитель, являясь инертным разбавителем, не оказывает влияния на кинетические параметры. Для начальной скорости полимеризации w использовали обычное выражение [8]

$$w = \frac{k_p}{k_o^{0.5}} w_i^{0.5} [M], \quad (1)$$

где k_p и k_o — константы скорости реакций роста и обрыва цепи; w_i — скорость инициирования; $[M]$ — начальная концентрация мономера. Однако затем во многих работах было показано, что полимеризация виниловых мономеров, и в частности АН, в растворе характеризуется рядом кинетических особенностей, отличающих ее от реакции в массе.

Несмотря на то что ДМФА, ДМАА и ДМСО, используемые в качестве растворителей при полимеризации АН, сильно полярны, взаимодействие молекул мономера и растворителя приводит не к образованию комплексов и водородных связей, а лишь к ассоциатам за счет диполь-дипольного взаимодействия [9]. Об этом свидетельствует характер полос поглощения, а изотермы вязкости и плотности указывают на разрушение этих ассоциатов под действием полярных молекул АН и образование новых ассоциатов вида



Влияние растворителя проявляется прежде всего в изменениях скорости процесса, ММ полимера, а также порядков реакции по инициатору и мономеру [10]. Наблюдаемые отклонения от «идеальной» кинетики объяснялись теорией «неполного» инициирования и обрывом цепи на первичных радикалах [10–12], явлением «клеточного» эффекта [13], образованием комплексов инициатора [14] или первичных радикалов [15, 16] с мономером, гипотезой «горячих» радикалов [17], протеканием вырожденной передачи цепи [18], диффузионно-контролируемым обрывом цепи [19, 20] и образованием комплексов радикалов роста с мономером или растворителем [21–25].

Рассмотрению исследований процессов комплексообразования, протекающих в условиях радикальной полимеризации, посвящена монография [26]. Влияние растворителя на скорость и степень P полимеризации учитывается введением сомножителя k , в уравнение (1) и в основное уравнение кинетики начальной стационарной радикальной полимеризации

$$w = \frac{k_p k_r}{k_o^{0.5}} w_i^{0.5} [M] \quad (2)$$

$$\frac{1}{P} = \frac{0.5(1+\lambda) k_o w}{k_r k_p^2 [M]^2} + \frac{k_m}{k_p}, \quad (3)$$

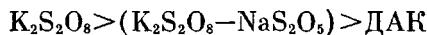
где $k_r = [M]_0 / \{ (\tau_s / \tau_m) [S] + [M] \}$; k_m / k_p — константа передачи цепи через мономер; λ — доля реакций диспропорционирования в общем квадратичном обрыве цепи; $[M]_0$ и $[M]$ — начальные концентрации мономера в масле и растворе; τ_s и τ_m — средние времена жизни комплексов полимерного радикала с молекулами растворителя и мономера соответственно. Именно отношение τ_s / τ_m позволяет оценивать влияние растворителя на кинетику полимеризации. При $\tau_s / \tau_m > 1$ добавление растворителя уменьшает, а при $\tau_s / \tau_m < 1$ увеличивает скорость реакции. Если $\tau_s / \tau_m = 1$, то растворитель выступает только лишь в качестве разбавителя.

Основываясь на своих данных, авторы работ [21–23] сделали вывод о том, что органический растворитель практически не оказывает влияния на величину константы скорости инициирования k_i . Однако в более поздних исследованиях других авторов показано, что во многих случаях имеются существенные различия как в константах распада инициатора, так и в эффективности инициирования.

При гомогенной полимеризации АН во многих органических растворителях кинетический порядок по инициатору обычно близок к 0,5 [27]. Наиболее распространенным и хорошо изученным инициатором полимеризации АН является ДАК. В растворах ДМФА, ДМСО и этиленкарбоната эффективность инициирования им находится в пределах 0,5–0,7 [8]. Причем из сравнения скоростей инициирования полимеризации АН и метакрилатов следует, что константа распада ДАК практически не зависит от строения мономера [28]. При полимеризации АН в растворе четыреххлористого углерода эффективность инициирования f снижается до 0,3 [29], что связано, по мнению авторов, с взаимодействием 2-цианизопропильных радикалов с молекулами растворителя. Константа скорости реакции инициирования $k_i = 2fk_{\text{расп}}$. Поэтому, говоря о реакционной способности инициатора, необходимо иметь в виду оба сомножителя. Например, скорости распада азо-2,2-бис-фенилпропионитрила и 3,6-диметил-3,6-дициан-3,4,5,6-тетрагидропиридазина в АН в $1,6 \cdot 10^3$ и $7,0 \cdot 10^3$ раз выше по сравнению с распадом бис-цетилгипонитрила [30]. Однако значения эффективностей инициирования указанными легко распадающимися соединениями значительно (в несколько десятков раз) меньше, чем у бис-цетилгипонитрила. В некоторых случаях возможно взаимодействие молекул инициатора с растворителем, приводящее к изменению величин $k_{\text{расп}}$. Так, например, при полимеризации в растворе ацетонитрила, инициированной ДАК, константа распада инициатора в ~1,5 раза ниже, чем в ДМФА, за счет специфического донорно-акцепторного взаимодействия молекул инициатора и растворителя [31]. При полимеризации АН в растворе ДМСО происходит индуцированный распад пероксида бензоила (ПБ) за счет окисительно-восстановительной реакции его с ДМСО [32]. Константу распада ПБ в этом случае можно вычислить по уравнению

$$k_{\text{расп}} = 1,5 \cdot 10^{13} \exp(-18700/RT) \text{ c}^{-1}$$

Хорошими системами, иницииирующими полимеризацию АН в растворе этиленкарбоната, оказались системы персульфат калия – метабисульфит натрия и персульфат калия – ДАК [33]. Полимеризация в присутствии этих систем протекает медленнее, чем при использовании ДАК, но ММ получаемого ПАН выше и изменяется в ряду



Сравнительное изучение инициирующей способности пероксидов бензоила, дикумила, лаурила и гидропероксидов кумола и трет-бутила при полимеризации АН в растворах ДМФА и ДМСО проведено в работе [34]. Наибольшая скорость процесса наблюдалась при использовании пероксида лаурила. Во всех случаях скорость реакции в ДМСО в ~2 раза превышает скорость в растворе ДМФА. Наибольшую эффективность инициирования (0,8–0,9) проявляет ПБ [8]. Распад большинства пероксидов в условиях полимеризации АН в растворе характеризуется довольно сильным клеточным эффектом. Так, для трет-бутилпероксилипата $f=0,4$, а константа скорости распада подчиняется уравнению [35]

$$k_{\text{расп}} = 1,95 \cdot 10^{13} \exp(-27000/RT) \text{ c}^{-1}$$

Еще меньшее значение имеет эффективность инициирования (0,1–0,25) при использовании в качестве инициаторов N-нитрозофенилмочевины и N-нитрозоформамилида [36]. ММ полиакрилонитрила, образующегося в присутствии этих нитроациламинов, значительно ниже, чем при инициировании с помощью ДАК.

Константа скорости распада азосоединений при гомогенной полимеризации АН мало зависит от строения органического растворителя: в ДМФА она несколько больше, чем в ДМСО [37], но заметно зависит от начальной концентрации мономера. Например, снижение $k_{\text{расп}}$ ДАК при уменьшении концентрации АН [38] авторы объясняют теорией «горячих» радикалов.

Эффективными инициаторами полимеризации АН в растворах ДМФА и ДМСО зарекомендовали себя бифункциональные симметричные азосо-

Таблица 1

Скорость полимеризации АН w и скорость инициирования w_i
в растворе в присутствии разных азосоединений [39–42, 67]
($[I]=10^{-3}$, $[M]=3,2$ моль/л, 60°)

Растворитель	Инициатор	$w \cdot 10^5$, моль/л·с	$w_i^* \cdot 10^8$, моль/л·с
ДМФА	ДАК	3,0	1,2
	АЦП	4,6	2,8
	АЦВК	4,0	2,4
	АДЭО	3,7	2,2
51,5%-ный ВРРН	ДАК	23,0	0,85
	АЦП	34,5	1,7
	АЦВК	48,5	1,5
	АДЭО	75,0	5,8

* Для нахождения скорости инициирования использовали нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксииперидин-1-оксил [70].

единения: 4,4'-азо-бис-(4-цианопентанол) (АЦП), 4,4'-азо-бис-(4-циановалерьяновая кислота) (АЦВК) и 1,1'-азо-бис-1-диметилэтиламид-2-оксим (АДЭО) [39–44]. Распад АЦП, АЦВК и АДЭО в этих условиях происходит примерно с равной скоростью, но в среднем в 2 раза быстрее, чем ДАК (табл. 1).

Полимеризация АН в растворе ДМФА в присутствии систем тетраметил-2-тетразол — *n*-толуолсульфокислота (или *n*-толуолсульфонилхлорид) изучена в работе [45]. Взаимодействие компонентов приводит к образованию катион-радикалов тетраметилгидразина, которые и инициируют полимеризацию.

Окислительно-восстановительное инициирование реализуется в присутствии системы циануксусная кислота — ацетилацетонат марганца [46]. Ацетилацетонат не оказывает влияния на скорость окисления, тогда как в зависимости от концентрации циануксусной кислоты она изменяется согласно механизму Михаэлиса — Ментена. Это свидетельствует об образовании смешанного лигандного комплекса, в результате распада которого образуются первичные радикалы. Константа комплексообразования и скорость распада комплекса в растворе ДМСО меньше, чем в ДМФА. Скорость полимеризации АН пропорциональна концентрации мономера в первой степени и концентрации $Mn(AcAc)_3$ в степени 0,5, увеличивается с ростом концентрации циануксусной кислоты, переставая меняться при относительно высоких ее концентрациях.

ПАН может быть получен путем полимеризации в растворе ДМФА, инициированной три-изо-бутилбораном, трибутилбораном или тетра-4-(метилпентил)дибораном в присутствии кислорода, ПБ или гидропероксида *трет*-бутила [47]. Увеличение содержания кислорода в системе приводит к возрастанию скорости и степени полимеризации. Система три-изо-бутилборан — гидропероксид *трет*-бутила весьма эффективна особенно при относительно малых концентрациях мономера, а системы трибутилборан (или тетра-4-(метилпентил)диборан) — кислород проявляют себя наиболее ярко при низких температурах.

О реакционной способности АН в условиях его полимеризации в растворе и реакционной способности самого растворителя можно судить по константам скорости реакций роста, обрыва и передачи цепи через мономер и растворитель. Значения этих констант приведены в табл. 2.

Важное значение для определения ММ полимера и констант скорости реакций роста и обрыва цепи имеет тип взаимодействия полимерных радикалов друг с другом [8]. Из литературных данных следует, что этот фактор также зависит от строения растворителя. Так, при полимеризации АН в растворах ДМФА и четыреххлористого углерода преобладает рекомбинация макрорадикалов [29, 48], а в этиленкарбонате и бутиrolактоне — диспропорционирование [49]. При этом природа инициатора значения не имеет.

Таблица 2

Значения констант скорости реакций роста, обрыва и передачи цепи при полимеризации АН в органических и водно-соляевых растворителях

Растворитель	T°	$k_p/k_o \cdot 10^4$, л/моль·с	$k_p/k_o \cdot 10^4$, л/моль·с	$k_s \cdot 10^6$, л/моль·с
Реакция в массе	25	—	10,4 [97]	—
	60	7,5 [98]	—	1,3–4,0 [104, 105]
ДМФА	20	—	1,9 [101]	—
	20	2,7 [50]	3,6 [50]	—
	25	—	2,7–3,4 [102, 103]	—
	25	3,8 [99]	—	—
	50	9,4 * [51]	2,7 [51]	25 **; 27 *** [106]
	60	8,0 [100]	—	27 [108]
ДМСО	60	12,0 [29]	—	—
	50	16,0 [100]	—	1,1 [100]
	50	18,6 * [51]	10,7 [51]	2,9 [107]
Метилпирролидон	60	15,5 [44, 100]	—	4,7 [59]
	20	4,4 [50]	6,2 [50]	—
Бутиrolактон	30	5,4 [50]	8,4 [50]	—
	50	15,3 * [51]	—	7,4 ***; 8,9 ** [106]
	50	19,2 * [51]	13,0 [51]	1,4 **; 3,9 *** [106]
ДМАА	50	10,2 * [51]	—	50,5 [107]
	50	149 * [65]	—	—
58%-ный водный раствор $ZnCl_2$	50	95 * [51]	13,9 [51]	—
	20	19,8 [50]	5,3 [50]	—
50%-ный водный раствор $Mg(ClO_4)_2$	—	—	—	—
51,5%-ный водный раствор $NaSCN$	60	81,0 [39]	—	—

* Вычислено для обрыва цепи путем рекомбинации.

** Вычислено по величине P при разной [I].

*** Вычислено по величине P при разной [M].

Влиянию органического растворителя на скорость роста цепи при полимеризации АН посвящено очень мало работ [50, 51]. На основе данных по другим мономерам [52–55] можно сделать вывод о том, что наиболее вероятной причиной изменения k_p является образование π-комплексов растущего радикала с молекулой растворителя.

Влияние растворителя на k_o в основном определяется известной линейной зависимостью между k_o и $1/\eta$ [53].

Особо важными параметрами, характеризующими кинетику и механизм полимеризации вообще, в частности АН в растворе, являются порядки реакции по инициатору, мономеру и растворителю. Их значения, обычно вычисляемые из зависимостей скорости полимеризации от концентрации реагентов, могут существенным образом определяться различными физико-химическими факторами. О порядке реакции по инициатору было сказано выше. Зависимость же скорости полимеризации от концентрации мономера имеет сложный характер и дает переменный порядок по мономеру (рис. 1). В области малых концентраций мономера (до 2,5 моль/л) порядок по мономеру m больше единицы вследствие возрастания роли реакции вырожденной передачи цепи, уменьшения эффективности инициирования и обрыва на первичных радикалах. При увеличении концентрации АН порядок снижается и $m=1$. С дальнейшим повышением содержания мономера растворимость ПАН снижается, и полимеризация переходит из гомогенных условий к гетерогенным, что приводит вновь к возрастанию m (больше единицы) [56]. Граница перехода к гетерогенности зависит от растворяющей способности растворителя. Для ДМФА эта граница приходится на концентрацию АН, равную 4 моль/л, а для этиленкарбоната 6 моль/л.

При полимеризации АН, сенсибилизированной хлорным железом, в растворе ДМФА и изменении концентрации $FeCl_3$ в интервале $2,0 \cdot 10^{-5}$ – $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л порядок по мономеру и инициатору соответственно уменьшается от 1,53 до 1,33 и увеличивается от 0,5 до 0,8 [57]. Наблюдаемые

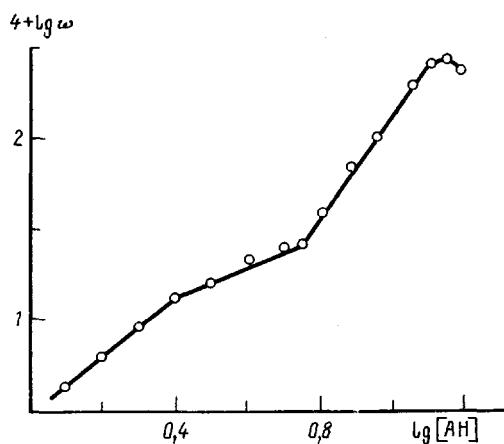


Рис. 1

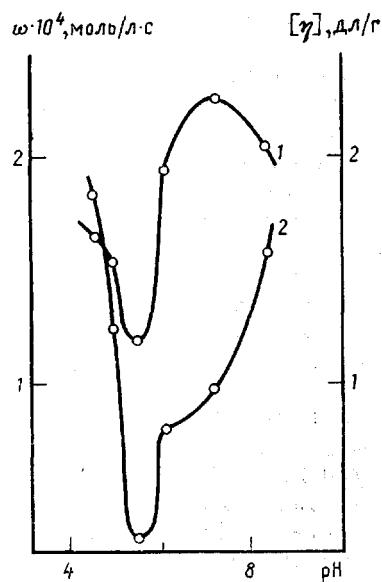


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации АН в растворе ДМФА от концентрации мономера. $[ДАК]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 50°

Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации АН и МА в 51,5%-ном ВПРН (1) и характеристической вязкости сополимера (2) от pH среды. $[АН]=3,0$, $[МА]=0,12$, $[ДАК]=1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 60°

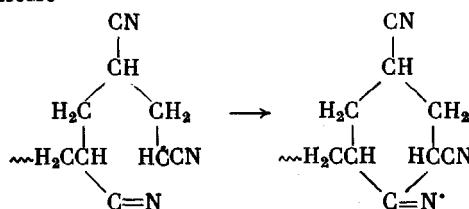
закономерности обусловлены обрывом цепи на молекулах $FeCl_3$ и вырожденной передачей цепи через растворитель.

При полимеризации АН, инициированной ДАК, в растворе этиленкарбоната $n=0,6$ и $m=1,1$ [58]. Для инициированной персульфатом аммония полимеризации АН в ДМСО $n=0,75$ и $m=1,0$ [59]; показано, что реакция инициируется ион-радикалами, образующимися при взаимодействии мономера с $(NH_4)_2S_2O_8$. Детальное исследование кинетики реакции в растворе ДМСО, инициированной органическими пероксидами, проведено в работах [32, 35], где получены уравнения для скорости и средней молекулярной длины цепи

$$w = k_p \left(\frac{2f k_{\text{расп}}}{k_o} \right)^{0.5} \left(1 + \frac{A[S]}{[M]} \right)^{-0.5} [I]^{0.55} [M]$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_o (1 + A[S]/[M]) w}{2k_p^2 [I]^{0.1} [M]} + \frac{k_s [S]}{k_p [M]} + \frac{k_m}{k_p}$$

Отклонение от первого порядка реакции по концентрации мономера проанализировано в рамках теории «горячих» радикалов и комплексообразования растущих цепей с растворителем [38]. Аномальная кинетика полимеризации АН в гомогенном растворе (снижение m до единицы) [60] объясняется внутримолекулярным взаимодействием макрорадикала с CN-связью по схеме



Образующиеся иминные (или таутомерные енаминные) радикалы способны к продолжению реакции роста цепи и в большей степени к рекомбинации с «нормальным» радикалом, что приводит к торможению

полимеризации. С ростом концентрации мономера доля последней реакции уменьшается в результате относительного увеличения реакции роста цепи [61].

Еще большее отклонение от «идеальной» кинетики (когда $m \approx 1,5$) обнаружено при изучении полимеризации АН в растворе в присутствии инициирующей системы пероксидифосфат — ион серебра, для которой $m=0,5$ [62].

В свете приведенных данных можно предположить, что порядок реакции полимеризации АН в растворе ДМСО по мономеру в определенной степени зависит от природы инициатора. На самом деле это не так, поскольку значения n и m определяются не строением инициатора, а главным образом свойствами среды. Так, в отличие от полимеризации АН, инициированной водо- и маслорастворимыми пероксидами, при инициировании процесса различными азосоединениями (ДАК, АЦП, АЦВК, АДЭО) ДМСО ведет себя подобно инертному растворителю [44]. В этих случаях порядок по мономеру равен единице. Сравнение вязкостей АН и ДМСО (0,25 и 1,24 сПз при 60° соответственно), а также констант распада указанных азонитрилов приводят к выводу, что отсутствие заметного влияния ДМСО на скорость полимеризации обусловлено компенсационным эффектом. Последний состоит в разном влиянии ДМСО на отношение $k_p/k_o^{0,5}$ и константу скорости инициирования, входящие в уравнение (1), из-за противоположного действия вязкости среды на эти величины.

Различные отношения $k_p/k_o^{0,5}$ при полимеризации АН в растворах ДМСО (0,16 [44]) и ДМФА (0,082 [39]) также связаны с различием вязкостей этих растворителей, вызывающим заметное уменьшение k_o . Такое поведение константы скорости реакции обрыва цепи приводит к увеличению ММ полиакрилонитрила с ростом содержания ДМСО в смеси.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ РОДАНИДА НАТРИЯ

При изучении полимеризации АН в водных средах получены неоднозначные данные относительно основных кинетических параметров, часто зависящих от условий проведения реакции [2]. Процесс полимеризации в этом случае характерен тем, что мономер растворен в воде, из которой образующийся полимер выпадает в осадок. В большинстве работ был найден разный кинетический порядок реакции по мономеру ($1 \leq m \leq 2$). При окислительно-восстановительном инициировании реагентом Фентона была обнаружена критическая концентрация мономера, сильно зависящая от скорости зарождения цепи. При относительно низких концентрациях мономера скорость процесса пропорциональна $[M]^2$, а при высоких выполняется первый порядок по мономеру. В обеих областях реакции, различающихся порядком по мономеру, наблюдались различные зависимости скорости от концентрации инициатора, и кинетический порядок по инициирующей системе $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ изменялся от 0,2 до 0,9. Уже из этих данных ясно, что противоречия в опубликованных результатах связаны с разными концентрациями АН в реакционных смесях.

Наибольшее число исследований полимеризации АН в водно-солевых растворах касается реакции в присутствии хлорида цинка. Именно в них были получены первые зависимости кинетических параметров от концентрации инициатора, мономера и соли, принципиально отличающиеся от таковых при полимеризации в органических растворителях. Так, для скорости полимеризации АН, инициированной персульфатом аммония [63], получено выражение

$$w = K \cdot \exp(-13800/RT) [I]^{0,1} [M]^{1,5} [\text{ZnCl}_2]$$

Необычные значения порядков по компонентам реакционной системы объясняются образованием комплекса AH...ZnCl_2 , обладающего восстановительными свойствами и повышающего скорость разложения персульфата. При инициировании персульфатом калия [64] получено

$$w = K \cdot \exp(-8800/RT) [I]^{0,1-0,2} [M]^{1,7} [\text{ZnCl}_2]^{2,7-3,0}$$

Полимеризация АН в водном растворе $ZnCl_2$, инициированная ДАК, характеризуется другими количественными зависимостями [65, 66], определяемыми областью концентраций мономера. Например, при $[AH] < 3,0$ моль/л $w \sim [I]^{0,5} [M]$, а при $[AH] \geq 3,5$ моль/л

$$w = K \cdot \exp(-19000/RT) [I]^{0,5} [M]^{1,7} [ZnCl_2]^{2,1-2,2}$$

Во всех случаях скорость процесса, отношение $k_p/k_o^{0,5}$ и ММ полимера значительно больше, чем в ДМФА и ДМСО, а эффективная энергия активации и предэкспонент уменьшаются с ростом концентрации хлорида цинка. В области относительно высоких концентраций мономера обнаружено непостоянство $k_p/k_o^{0,5}$ [65]. По мнению авторов, все эффекты связаны с образованием комплекса между нитрильными группами $-C\equiv N$ и $ZnCl_2$.

Детальному изучению кинетических особенностей полимеризации АН в водном растворе роданида натрия посвящены работы [39–43]. В качестве инициаторов применяли азонитрилы. При переходе от полимеризации в органическом растворителе к реакции в водном и водно-солевом растворах инициирующая активность азонитрилов изменяется и существенно зависит от химического строения инициатора. В водном растворе роданида натрия (ВРРН) скорости распада ДАК и АЦП снижаются, а АЦВК и особенно АДЭО – увеличиваются по сравнению с их распадом в органической среде (табл. 1).

Наблюдаемое снижение константы инициирования ДАК объясняется уменьшением эффективности инициирования за счет клеточного эффекта. На выход радикалов из клетки, а значит и на величину f , основное влияние оказывают два фактора. Во-первых, вязкость среды, которая у 51,5%-ного ВРРН значительно выше, чем у ДМФА (при 60° – в 2,5 раза), что затрудняет диффузию цианизопропильных радикалов. Во-вторых, способность воды образовывать прочные водородные связи не только между собой [68], но и с молекулами мономера (или макрорадикалами) [26], в результате чего происходит как бы частичное «захоронение» пары радикалов, ограничивающее выход радикалов ДАК из клетки. При разбавлении некоторых растворителей водой до 20% выход образованных при распаде ДАК радикалов из клетки снижается в 2–3 раза [69].

В отличие от ДАК вода оказывает катализитическое влияние на термический распад АЦП, АЦВК и АДЭО [67]. Влияние воды обусловлено явлениями специфической сольватации молекулами воды кислотных групп частиц инициатора или их осколков через образование водородных связей. Распад АДЭО, кроме того, усиливается координацией молекул среды с группами $-NH_2$ путем донорно-акцепторного взаимодействия. В результате таких процессов возникают растягивающие силы, облегчающие как термический распад азосоединений, имеющих OH-группы, так и выход первичных радикалов из клетки.

Зависимость степени превращения от продолжительности полимеризации АН в 51,5%-ном ВРРН (содержание мономера в смеси составляет 15 вес.% или $[AH]=3,2$ моль/л), инициированной перечисленными выше азонитрилами, имеет линейный характер, что указывает на стационарность процесса и отсутствие гель-эффекта. Эффективная энергия активации реакции равна 106 ± 6 кДж/моль и не зависит от строения инициатора. Сравнительные кинетические данные, полученные при изучении полимеризации АН в растворах ДМФА и ВРРН, приведены в табл. 1.

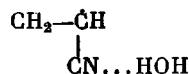
Как видно из табл. 1, резкое различие в скоростях полимеризации АН в указанных растворах не может быть объяснено только разницей в скоростях инициирования, а связано с действием водно-солевого растворителя на стадии развития и обрыва цепи (см. табл. 2). Это подтверждает и величина ММ полимера, которая значительно больше при полимеризации в ВРРН, чем в ДМФА.

Между значениями w и $k_p/k_o^{0,5}$, с одной стороны, и w – с другой, существует довольно хорошая корреляция. Отношение $k_p/k_o^{0,5}$ для полимеризации АН в ВРРН превышает эту величину для реакции в ДМФА в 10 раз. Аналогичные результаты наблюдались при полимеризации АН в

растворе $Mg(ClO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [51]. Такое различие связано с двумя обстоятельствами. Сравнительно высокая вязкость исходного раствора и резкое увеличение вязкости среды в ходе реакции за счет образования полимера большей ММ приводят к замедлению диффузии макрорадикалов и снижению константы скорости обрыва цепи. Растворитель повышает константу скорости роста цепи в результате химической активации мономера (или полимерных радикалов) молекулами воды и роданида натрия. Последний фактор имеет гораздо большее значение.

Действие воды на реакцию роста цепи обусловлено образованием Н-связей с нитрильными группами концевого звена макрорадикала и при соединяющемся мономера [71]. Возможность образования водородной связи с нитрильными группами подтверждается методом ЯМР и ИК-спектрами. По мнению авторов, такая координация приводит к повышению локальной концентрации АН вблизи растущего центра и к активации радикала и двойной связи мономера. При этом показано, что наиболее благоприятная ситуация для роста цепи реализуется в случае координации через тример воды.

Кроме того, в связи с отсутствием данных по термодинамике образования водородной связи при полимеризации АН в водном растворе об Н-комплексах этого мономера можно судить опосредованно — по соединениям, близким по строению к АН [72]. Активирующую роль воды при полимеризации виниловых мономеров изучали также в работах [73–75]. Результаты, позволяющие количественно сопоставить влияние воды и других растворителей на radicalную полимеризацию акриловой и метакриловой кислот и их эфиров, получены в работах [76–81]. Для всех мономеров скорость полимеризации меняется в ряду $DMSO < \text{формамид} < \text{вода}$, что связано с увеличением величины k_p из-за уменьшения энергии активации роста цепи E_p . При этом обнаруженные кинетические эффекты определяются сольватацией реагирующих частиц при образовании промежуточного комплекса. Можно предположить, что образование довольно прочных Н-комплексов полиакрилонитрильных радикалов с водой достаточно для проявления электронных эффектов, ответственных за их активацию. Влияние воды на электронное состояние акриловых мономеров изучено в работах [82, 83]. Показано, что образование Н-комплексов мономеров и макрорадикалов изменяет их полярность, усиливая электрофильность. Из изложенного выше следует, что радикалы



более активны по сравнению с обычными радикалами роста.

В увеличение константы скорости реакции роста цепи при полимеризации АН в ВРРН, по-видимому, основной вклад вносит сам растворитель, а именно роданид натрия. Дело в том, что АН (или его радикал) может образовывать слабый комплекс с переносом заряда с частицей роданида натрия [84]. Это также приводит к изменению электронной структуры мономера (или радикала), а значит, и его реакционной способности. Такой вывод подтверждается аналогией кинетических закономерностей, наблюдавшихся при гомогенной полимеризации АН в водных растворах $LiCl$, $SnCl_4$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $Zn(OAc)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $Mg(ClO_4)_2$ и $NaSCN$. Указанные соли в условиях radicalной полимеризации виниловых мономеров из классов метакриловых эфиров, нитрилов и др. выступают в качестве кислот Льюиса. Взаимодействие последних с мономерами (или их радикалами) и приводит к образованию активных комплексов, изменяющих кинетические параметры элементарных реакций, в частности k_p . Развитие работ по изучению влияния солей различных металлов на полимеризацию АН в водных растворах проанализировано в монографии [26]. Примерами наиболее детальных исследований влияния кислот Льюиса на кинетику и механизм полимеризации являются работы [85–89]. Данные этих и других работ в этой области указывают на radicalный характер процесса и на зависимость эффективности влияния той или иной соли от механизма инициирования (термическое, фотохимическое или

вещественное), природы инициатора, соотношения концентраций водно-солевого растворителя и мономера, кислотности среды и некоторых других условий проведения реакции.

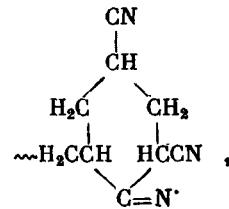
Комплексно-радикальный механизм полимеризации обычно учитывает как энергетический, так и стерический факторы, ответственные за возрастание константы скорости роста. В некоторых случаях кинетический эффект обусловлен одним из факторов. Так, при полимеризации АН в присутствии хлорида цинка образование циклического комплекса стерически затруднено [85]. Именно для комплексов АН обнаружено снижение энергии стабилизации переходного состояния (обусловленного сопряжением мономера и полимерного радикала) при одновременном участии в нем двух молекул комплексообразователя [90]. Невозможность образования активированного комплекса по стерическим причинам при полимеризации АН в растворе в присутствии LiCl отмечали в еще более ранней работе [91], в которой рост k_p объясняли изменением энергии сопряжения и полярности растущего радикала при его взаимодействии с солью. То же самое происходит и при полимеризации других мономеров, подобных АН, в растворе в присутствии ряда неорганических солей [92, 93].

Роль специфической сольватации, обусловленной донорно-акцепторным взаимодействием между реагирующими частицами и растворителем в реакциях продолжения и обрыва цепи показана в монографии [69].

Формальная кинетика полимеризации АН в ВРРН изучена в работах [39, 94]. Кинетический порядок реакции по мономеру равен 1,45. Обычно основной причиной того, что $m > 1$, является более активное участие мономера в зарождении цепи. В данном случае порядок реакции инициирования по мономеру m_0 , равный 0,8, действительно указывает на весьма сильную зависимость скорости инициирования от концентрации мономера. Отсюда скорость инициирования должна уменьшаться с ростом концентрации растворителя.

Отличительной особенностью кинетики полимеризации АН в водно-солевом растворе является повышенное значение порядка реакции по инициатору n . Величина $n=0,7$ не ставит под сомнение радикальный характер полимеризации АН в указанных условиях. Вообще заметное отклонение n от его обычного значения (0,5) может быть обусловлено эффектами, наблюдаемыми при гетерофазной полимеризации АН: автокатализическим характером процесса, аномально высокими скоростью и ММ полимера и сравнительно большой эффективной энергией активации (~ 150 кДж/моль) [95]. В ВРРН указанные эффекты не наблюдаются, процесс отличается стационарностью кинетики, $E_{\text{eff}} \sim 100$ кДж/моль, а высокие скорость и степень полимеризации обусловлены главным образом ростом k_p , а не снижением k_o . Кроме того, найденная энергия активации обрыва цепи (8,5 кДж/моль) значительно ниже по сравнению с таковой при гетерофазных условиях, при которых взаимодействие макрорадикалов друг с другом характеризуется диффузионными затруднениями.

Есть основания полагать, что $n > 0,5$ реализуется в результате дополнительного обрыва цепи на частицах типа стабильных радикалов



возникающих путем внутримолекулярной передачи цепи [96].

Наиболее вероятной причиной возрастания порядка реакции по инициатору является обрыв цепи на полимерных частицах коллоидных размеров подобно гибели радикалов на взвешенной в объеме «стенке». Весьма низкая растворимость ПАН и аномально высокие значения его ММ указывают на реальную возможность образования полимерных частиц разме-

ром, равным ~5 нм, при полимеризации в водных и водно-солевых средах [2].

Сравнительные данные по константам скорости элементарных реакций при полимеризации АН в массе [97, 98], органических [29, 44, 50, 51, 59, 100–108] и неорганических [39, 50, 51, 65] растворителях приведены в табл. 2.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С НЕКОТОРЫМИ ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ РОДАНИДА НАТРИЯ

Двухкомпонентная система мономеров. Кинетика сополимеризации АН с метилакрилатом (МА) или винилацетатом (ВА) в ВРРН в качественном отношении аналогична гомополимеризации АН в этих условиях. Однако величины основных кинетических параметров сополимеризации (начальная скорость реакции и ММ сополимера, порядки по инициатору, суммарной концентрации мономеров, энергия активации) несколько отличаются [94, 109]. Эффективная энергия активации сополимеризации АН с МА на ~8–10 кДж/моль ниже, что связано с присутствием в системе более реакционного мономера МА. При сополимеризации АН с ВА уменьшение величины $E_{\text{акт}}$ более значительно (на ~30 кДж/моль), что, по-видимому, обусловлено влиянием неконцевых (например, предпоследних) мономерных звеньев в полимерных радикалах на константу скорости перекрестного обрыва цепи [110, 111]. Скорость и степень сополимеризации зависят от состава исходной смеси ([АН]:[МА], [АН]:[ВА]) и кислотности среды.

Было показано (рис. 2), что изменения w и P с ростом pH среды симметричны, скорость инициирования не зависит от pH, кислотность реакционной смеси оказывает влияние на реакцию роста цепи. Зависимости скорости и степени сополимеризации АН и МА в ВРРН от pH среды имеют минимум и максимум в диапазоне $2 \leq \text{pH} \leq 10$, но оптимальным значением кислотности с точки зрения стабильности процесса получения прядильного раствора и его физико-химических свойств является pH 7,2. Качественно подобная зависимость скорости сополимеризации АН с MMA от pH наблюдалась также в работе [112].

Химическая активация мономера (или растущих цепей) молекулами роданида натрия при сополимеризации проявляется более ярко, о чем свидетельствует зависимость скорости процесса от концентрации NaSCN (рис. 3). Кинетические порядки реакций по суммарной концентрации мономеров [M] равны 1,7–1,8, а по [АН] (при сополимеризации с МА или с ВА) ниже, чем при гомополимеризации, что связано с дополнительным участием в зарождении цепи МА или ВА. Зависимость скорости процесса от суммарной концентрации мономеров хорошо коррелирует с порядком реакции по инициатору. Уравнение для скорости сополимеризации АН с МА (или ВА) в ВРРН имеет следующий вид:

$$w = k[I]^{0.75-0.8}[M]^{1.7-1.8}[\text{NaSCN}]$$

Оно справедливо для сополимеризации, инициированной ДАК, АЦП, АЦВК или АДЭО, константы скорости распада которых в системах АН – МА (ВА) – ВРРН совпадают с таковыми для смеси АН – ВРРН.

Трехкомпонентная система мономеров. Получению синтетического ПАН-волокна нитрон предшествует образование прядильного раствора путем сополимеризации АН с МА и итаконовой кислотой (ИК) в ВРРН. Обычно используемые с этой целью смеси содержат 15 вес.% (~94% или 3,0 моль/л АН, 5–6% или 0,1–0,12 моль/л МА и 1–2% или 10^{-2} моль/л ИК) и 85 вес.% 51,5%-ного водного раствора роданида натрия.

Оптимизация режимов получения прядильных растворов и бикомпонентных волокон путем их химической модификации предполагает, с одной стороны, вариации содержания второго компонента (МА), с другой – замену сомономеров (например, МА на ВА, ИК на металлилсульфонат (МАС), акриловую или метакриловую кислоты). Изучению кинетических

$$5 + \lg(\omega / [\text{NaSCN}])$$

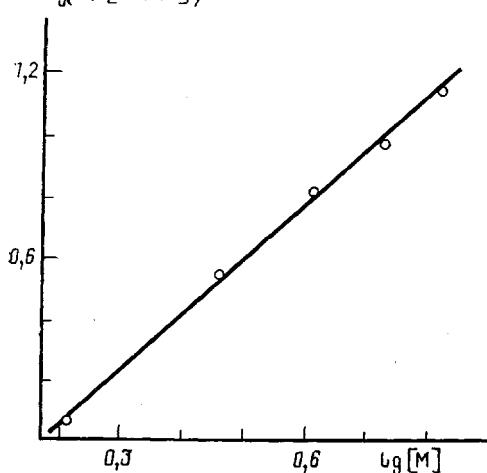


Рис. 3

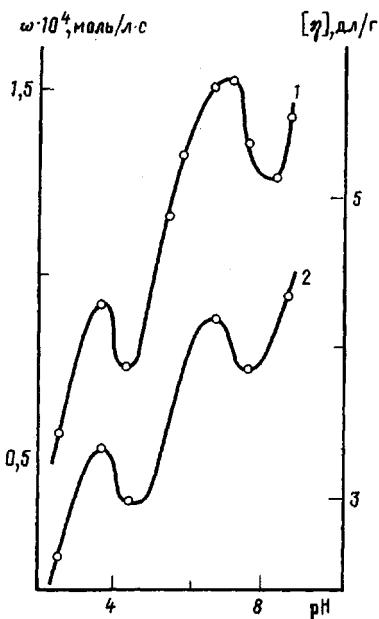


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость приведенной скорости сополимеризации АН и МА от суммарной концентрации мономеров в 51,5%-ном ВРРН $[\text{ДАК}] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 60°

Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации АН, МА и МАС в 51,5%-ном ВРРН и характеристической вязкости сополимера от pH среды. $[\text{АН}] = 3,0$, $[\text{МА}] = 0,12$, $[\text{МАС}] = 0,015$, $[\text{ДАК}] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 60°

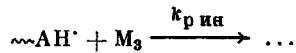
особенностей сополимеризации таких систем посвящены работы [113–117].

При увеличении концентрации МА от 0,05 до 0,5 моль/л скорость и степень сополимеризации уменьшаются в ~2 раза, а эффективная энергия активации — на 10–15 кДж/моль. В указанном интервале концентраций МА порядок реакции сополимеризации по инициатору находится в пределах 0,75–0,9, что обусловлено не только дополнительным обрывом цепи на коллоидных полимерных частицах, но и увеличением количества менее реакционноспособных макрорадикалов $\sim\sim \text{МА}^\bullet$. Так, при 60° константа скорости взаимодействия поликарилонитрильного радикала с МА в 2 раза превышает константу скорости реакции радикала $\sim\sim \text{МА}^\bullet$ с молекулой АН [8].

Замена МА на ВА также приводит к относительному уменьшению скорости сополимеризации, что связано не только с разницей в константах скорости реакции ПАН-радикала с МА ($1,9 \cdot 10^2$ л/моль·с) и ВА ($2,7 \cdot 10^2$ л/моль·с). Радикалы $\sim\sim \text{ВА}^\bullet$ легче реагируют с ИК, чем с АН и МА, а образующийся радикал $\sim\sim (\text{ВА})(\text{ИК})^\bullet$ менее активен, чем полимерные радикалы $\sim\sim (\text{АН})(\text{ИК})^\bullet$ или $\sim\sim (\text{МА})(\text{ИК})^\bullet$, вследствие меньшей акцепторной способности за счет близкой локализации двух достаточно сильных донорных боковых групп молекул ВА и ИК.

При введении в реакционную систему относительно малых концентраций третьего сомономера M_3 , таких как ИК, АК и МАК, МАС, скорость процесса и ММ сополимера резко снижаются. Обнаруженные кинетические закономерности позволяют считать ИК, АК, МАК и МАС не просто сомономерами, но и своеобразными (малоэффективными) ингибиторами, а процесс сополимеризации представлять как гомополимеризацию АН с добавками мономеров, замедляющих реакцию. В подобных случаях ингибирование протекает по механизму сополимеризации, в результате чего происходит накопление малореакционных радикалов, что и приводит к снижению скорости процесса. Такой подход аналогичен представлению ингибирования радикальной полимеризации кислородом по механизму сополимеризации его с виниловыми мономерами [8, 118].

В таком случае появляется возможность определения константы скорости реакции ингибиования (замедления) $k_{p\text{ ин}}$, являющейся по существу константой скорости одной из реакций роста цепи. Для реакции



имеем

$$k_{p\text{ ин}} = k_{p(\text{AH})(M_3)} = k_{p(\text{AH})(\text{AH})} / \alpha r_1,$$

где r_1 — одна из констант сополимеризации; α — стехиометрический коэффициент ингибиования, равный в данном случае числу малореакционных радикалов, образованных при взаимодействии AH^\cdot (и в меньшей степени $\sim\text{MA}^\cdot$ или $\sim\text{BA}^\cdot$) с молекулой сомономеров ИК, АК, МАК или МАС. Таким образом, эффективная константа ингибиования $\alpha k_{p\text{ ин}}/k_p$ характеризует относительную активность третьего сомономера в процессе получения прядильного раствора на основе АН.

Сопоставление величин r_1 с отношениями $\alpha k_{p\text{ ин}}/k_p$, вычисленными по известному уравнению, описывающему кинетику полимеризации в присутствии слабого ингибитора [111], приводит к $\alpha \sim 10^{-2}$, что согласуется с протеканием реакций регенерации цепей, сопровождающих ингибиование по механизму сополимеризации.

При сополимеризации АН и МА (или ВА) с АК (или МАК) отношение $k_{p\text{ ин}}/k_p$ на ~ 1 порядок меньше, чем для систем АН — МА(ВА) — ИК. Это обусловлено более высокой степенью стабилизации радикалов $\sim\text{ИК}^\cdot$ по сравнению с радикалами $\sim\text{АК}^\cdot$ или $\sim\text{МАК}^\cdot$ за счет образования двух водородных связей с молекулами воды, приводящего к увеличению реакционной способности полимерных радикалов с концевыми группами АК и МАК.

Способность металлисульфонатных полирадикалов к реакциям регенерации цепи значительно выше, чем для радикалов $\sim\text{ИК}^\cdot$, $\sim\text{АК}^\cdot$ и $\sim\text{МАК}^\cdot$, и сополимеризация систем АН — МА(ВА) — МАС протекает в несколько раз быстрее, чем систем, имеющих в качестве третьего сомономера ИК, АК или МАК.

Резкое различие в начальных скоростях сополимеризации и ММ полимеров, соответствующих разным системам мономеров на основе АН, обусловлено не только степенью замедляющего действия сомономеров, но и влиянием pH среды, которое заметно снижается в присутствии органических кислот. Для всех указанных мономерных смесей в ВРРН обнаружены сложные зависимости скорости и степени полимеризации от pH, имеющие по несколько экстремумов (один из примеров приведен на рис. 4) [67].

Для систем, содержащих ИК, АК или МАК, кинетический порядок реакции по инициатору гораздо больше 0,5, что, с одной стороны, согласуется с концепцией «физического» обрыва цепи при полимеризации в водных и водно-солевых средах, с другой — является следствием замедляющего влияния третьего мономера. В присутствии МАС ММ образующегося сополимера снижается более резко, чем при сополимеризации с ИК, АК или МАК, что приводит к уменьшению скорости линейного обрыва цепи на коллоидных полимерных частицах и порядка реакции по инициатору ($n=0,56$). Однако при изменении концентрации МАС от 0,02 до 0,3 моль/л n возрастает до 0,77.

В работе [114] показано, что скорость инициирования практически не зависит от состава реакционной смеси и соотношения концентраций мономеров в ней, но существенным образом определяется природой растворителя.

При сополимеризации тройных мономерных систем на основе АН в водно-солевом растворе скорость зарождения цепи увеличивается с ростом суммарной концентрации мономеров. При этом порядок реакции инициирования относительно $[M]$ (m_0) изменяется от 0,5 до 0,8 в зависимости от степени замедляющего влияния третьего мономера. Из данных работы [114] следует, что при трехкомпонентной системе АН принимает менее активное участие в реакции зарождения цепи, чем при гомо- и со-

полимеризации его с МА или с ВА. Значение m_0 довольно хорошо коррелирует с порядком реакции по суммарной концентрации мономеров, величина которого находится в интервале 1,25–1,6.

Кинетической особенностью, обнаруженной при варьировании качественного и количественного состава мономерных систем на основе АН, является изменение $E_{\text{ак}}$. Известно [8, 111], что соотношение $E_{\text{ак}}=0,5E_{\text{и}}+E_{\text{р}}-0,5E_{\text{o}}$, справедливое для гомополимеризации, выполняется при наличии только квадратичного обрыва цепи и неучастии молекул мономера в инициировании. Энергия активации инициирования $E_{\text{и}}$ вообще не изменяется при переходе от одной мономерной смеси к другой. Величина $E_{\text{р}}$ при сополимеризации является совокупностью энергий активации нескольких элементарных реакций роста цепи. Анализ уравнений Мелвилла [119] и Абкина [120] для сополимеризации АН показал, что при замене МА на ВА и ИК на МАС, АК или МАК небольшое уменьшение эффективной энергии активации роста цепи (на ~8–12 кДж/моль) не вносит существенного вклада в изменение $E_{\text{ак}}$. Специальные расчеты показали [67], что основной причиной уменьшения $E_{\text{ак}}$ является увеличение энергии активации обрыва цепи при сополимеризации систем, содержащих АК и МАК. Для них $E_{\text{ак}}=nE_{\text{и}}+E_{\text{р}}-0,5E_{\text{o}}-n_0E_{\text{и}0}$, где n и n_0 изменяются от 0,5 до 1,0. При этом $n_0E_{\text{и}0}\approx 40$ кДж/моль для систем с АК и МАК коррелирует с энергией образования водородной связи типа ОН...О (25–40 кДж/моль [69]). На эту же величину различаются энергии сольватации радикалов $\sim\text{ИК}^\cdot$ и $\sim\text{АК}^\cdot$ (или $\sim\text{МАК}^\cdot$) молекулами воды.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ (СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ)

Образование прядильного раствора, используемого в дальнейшем для получения волокна, происходит на довольно глубоких стадиях процесса. Сополимеризация при глубоких степенях превращения имеет ряд особенностей, которые связаны не только с расходом мономера и инициатора, но и с накоплением сополимера в реакционной системе. Согласно современным представлениям, увеличение скорости и степени полимеризации при больших конверсиях обусловлено уменьшением константы скорости реакции квадратичного обрыва цепи в средах с повышенной вязкостью вследствие перехода к диффузионной кинетике и возрастанием концентрации макрорадикалов [95].

Исследование глубокой сополимеризации АН и МА (до $\approx 60\%$ превращения) в ВРРН при различной суммарной концентрации мономеров показало, что эффект разбавления существенно влияет на протекание процесса [109]. Кинетика сополимеризации имеет нестационарный характер. В области относительно высоких концентраций мономеров скорость реакции вначале увеличивается, а затем уменьшается. При сильном разбавлении (не более 3 моль/л) возрастания скорости не обнаружено. Как видно из рис. 5, самоускорение наиболее ярко выражено при больших $[M]$, а максимальная скорость наблюдается в области 20% превращения.

При соотношении концентраций мономер – растворитель, используемом при синтезе прядильных растворов в производстве синтетического волокна на основе акрилонитрила ($[M]\approx 3,0$ моль/л), самоускорения реакции не наблюдается. Уменьшение ММ сополимера с увеличением конверсии подтверждает отсутствие гель-эффекта при 60° . В условиях, близких к производственным, т. е. при более высоких температурах (80°) и концентрации инициатора (10^{-2} моль/л) глубокая сополимеризация АН с МА в водно-солевом растворе тем более протекает без самоускорения. Снижение температуры до $\sim 40^\circ$ приводит к появлению гель-эффекта (рис. 5, кривая 6).

При глубоких степенях превращения для систем, характеризующихся самоускорением, часто наблюдается изменение величины эффективной энергии активации реакции обрыва цепи [121–124]. При сополимериза-

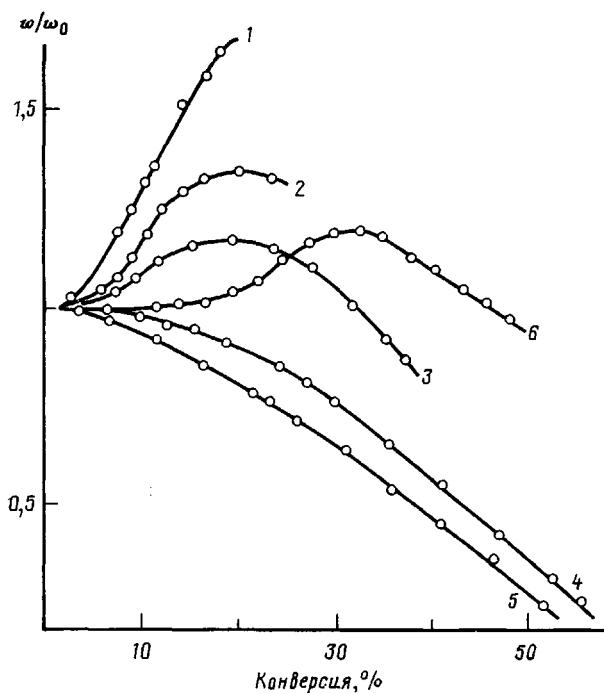


Рис 5. Зависимость относительной скорости сополимеризации АН и МА в 51,5%-ном ВПРН от глубины превращения при различной суммарной концентрации мономеров: 1 – 6,6; 2 – 5,4; 3 – 4,1; 4 – 2,9; 5 – 1,65 моль/л ($[ДАК] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°); 6 – 3,0 моль/л ($[ДАК] = 1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 44°)

ции АН и МА в ВПРН в условиях, соответствующих получению ПАН-волокна, это не обнаружено именно в связи с отсутствием гель-эффекта.

Увеличение глубины полимеризации виниловых мономеров сопровождается изменением характера зависимости скорости реакции от концентрации инициатора. Так, для стирола и метилметакрилата [125–127] показано, что зависимость порядка реакции по инициатору проходит через минимум. Для сополимеризации АН с МА в ВПРН в интервале концентраций инициатора 10^{-3} – 10^{-2} моль/л характерны постепенное уменьшение скорости процесса и увеличение кинетического порядка по инициатору.

Особенности кинетики сополимеризации АН с МА (ВА) и ИК (АК, МАК или МАС) в ВПРН при глубоких степенях превращения наиболее детально изучены при использовании в качестве инициаторов ДАК и АДЭО [128]. В этих условиях роль строения инициатора возрастает в связи с увеличением доли участия малых частиц в элементарных реакциях, в частности с изменением реакционной способности первичных радикалов в обрыве и переносе цепи. При больших вязкостях строение инициатора оказывает влияние на структуру сополимера, его ММ и ММР [129–132]. Поскольку среднечисленная степень полимеризации пропорциональна отношению $k_p[M]/(k_o w_a)^{0.5}$, уменьшение концентрации мономера с конверсией способствует снижению P , а уменьшение скорости инициирования приводит к обратному эффекту. Поэтому в присутствии незначительных количеств инициатора ($\leq 10^{-4}$ моль/л) относительное изменение концентрации мономера может сравняться с таковым для инициатора и даже быть меньшим. Подобный компенсационный эффект приводит к постоянству степени полимеризации в довольно широком интервале конверсий и проявляется тем резче, чем больше константа скорости распада инициатора. Следовательно, использование более легко распадающихся инициаторов (например, АДЭО) должно способствовать образованию прядильных растворов, содержащих сополимеры, характеризующиеся более узким ММР, а также меньшей скоростью их деструкции.

Анализ данных, полученных при изучении процессов образования прядильных растворов на основе АН при глубоких степенях превращения (сомономеры – МА, ВА, ИК, АК, МАК, МАС), позволил выявить следующие основные кинетические закономерности. При глубине сополимеризации, равной ~20%, гель-эффект отсутствует; самоускорение реакции не обнаружено; уменьшение константы скорости реакции обрыва цепи происходит при конверсиях, гораздо больших 20%; скорость реакции с ростом степени превращения убывает быстрее, чем суммарная концентрация мономера; константа скорости распада азосоединений (ДАК, АЦП, АЦВК, АДЭО) снижается с ростом конверсии. Аррениусовская зависимость скорости сополимеризации выполняется в широком диапазоне степеней превращения (по крайней мере до 70%). При этом снижение энергии активации с ростом конверсии прекращается при ~50% превращения. Изменение E_{af} связано с уменьшением k_o и увеличением линейного обрыва, обусловленного частичным «захоронением» макрорадикалов.

Необходимо заметить, что нахождение кинетических порядков по суммарной концентрации мономеров m и концентрации растворителя s следует также проводить с учетом химической активации радикала (мономера) частицами роданида натрия, т. е. влияния водно-солевого растворителя.

Изменения количественных характеристик процессов образования прядильных растворов на основе АН в зависимости от конверсии иллюстрируются данными табл. 3 на примере одной из волокнообразующих систем.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛОНИТРИЛА

Кинетика и механизм гомо- и сополимеризации АН в водно-солевых растворах зависят от различных органических и минеральных примесей, имеющихся в исходных реакционных смесях и образующихся в ходе реакции. Однако изучению их влияния на скорость полимеризации, ММ полимера и другие параметры процессов образования прядильных растворов посвящено очень мало работ. Снижение скорости и степени полимеризации АН в растворах роданистых солей под действием ионов трехвалентного железа показано в работе [133].

Наиболее детальное исследование влияния хлорного железа на гомо- и сополимеризацию АН в ВРРН проведено в работе [113]. Кинетика полимеризации АН определяется количеством введенной добавки. До концентрации, равной ~4·10⁻⁵ моль/л, скорость реакции практически постоянна. С дальнейшим повышением $[\text{FeCl}_3]$ появляется индукционный период τ , по окончании которого устанавливающаяся стационарная скорость довольно резко уменьшается с ростом начальной концентрации добавки. В области эффективного ингибиования зависимости w и τ от $[\text{FeCl}_3]$ имеют линейный характер, что позволяет найти критическую концентрацию хлорного железа, которая еще не оказывает эффективного ингибирующего действия на полимеризацию АН в ВРРН и при которой в системе отсутствуют ионы железа. При растворении соли железа в растворе роданида натрия происходит постепенное вытеснение хлор-аниона SCN-анионом. В ходе этого процесса, состоящего из последовательности обратимых реакций, могут одновременно существовать различные соединения железа: $\text{FeCl}_2(\text{SCN})$, $\text{FeCl}(\text{SCN})_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3^-$, $\text{Fe}(\text{SCN})_4^{2-}$, $\text{Fe}(\text{SCN})_5^{3-}$.

По мнению авторов, механизм эффективного ингибирования полимеризации АН в ВРРН с помощью FeCl_3 состоит во взаимодействии активных радикалов и с молекулами хлорного железа и с продуктами неполного замещения лигандов исходной соли SCN-анионами. Снижение стационарной скорости (по окончании индукционного периода) обусловлено реакциями растущих цепей как с продуктами полного замещения Cl-анионов SCN-анионами в молекуле $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, так и с продуктами эффективного ингибирования. При этом константа ингибирования $k_{\text{in}}/k_p = 160$, а константа замедления равна 5,2 (60°).

При сополимеризации АН с МА и ИК в ВРРН в присутствии добавок:

Таблица 3

Кинетические параметры сополимеризации АН (3,2 моль/л) с ВА (0,12 моль/л) и ИК (0,018 моль/л) в ВРРН при разной конверсии ($[ДАК]=10^{-2}$ моль/л) [128]

Конверсия, %	$w \cdot 10^4$, моль/л·с	$P \cdot 10^{-3}$	$k_{\text{расп}} \cdot 10^5$, с ⁻¹	$E_{\text{эф}}$, кДж/моль	n	m	s
5	3,7	4,4	1,22	80	0,78	1,45	1,5
10	3,6	4,4	1,22	80	0,83	1,5	1,5
30	2,7	3,4	1,14	73	0,90	1,7	1,5
50	1,2	1,5	0,6	58	1,0	2,0	1,5

хлорного железа относительное изменение скорости реакции при той же температуре в 2,5 раза меньше, чем при гомополимеризации АН, а индукционный период во столько же раз больше. Такое различие связано с наличием ИК в смеси, а именно с повышенной концентрацией протонов, приводящей к смещению влево равновесия реакций $\text{FeCl}_3 + \text{SCN}^- \rightleftharpoons$ продукты неполного замещения \rightleftharpoons продукты полного замещения Cl^- в результате их конкуренции с реакцией $\text{H}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{HSCN}$ (константа диссоциации HSCN гораздо ниже константы диссоциации NaSCN). Тем самым поддерживается более высокая концентрация эффективного ингибитора.

Из анализа представленных в настоящем обзоре работ следует, что особенности кинетики и механизма гомо- и сополимеризации акрилонитрила, приводящей к образованию прядильных растворов, определяются составом мономерных систем, строением инициатора, концентрациями компонентов реакционных смесей. Особое влияние на кинетические параметры процесса получения волокнообразующих полимеров оказывают тип растворителя и кислотность среды. От этих факторов существенным образом зависят значения констант скорости элементарных реакций зарождения, роста, обрыва и передачи цепи, эффективной энергии активации, скорости и степени полимеризации, а также кинетических порядков реакции по инициатору и мономеру. Механизм действия растворителя на кинетику полимеризации обусловлен процессами комплексообразования, приводящими к активации мономера или макрорадикала, и влиянием вязкости среды (в конечном счете, соответственно к изменениям констант скорости реакций роста и обрыва цепи). В водно-солевых растворах возможен дополнительный обрыв цепи на коллоидных полимерных частицах. В отличие от реакции в органических растворителях полимеризация и сополимеризация акрилонитрила в водно-солевых растворах характеризуется значительно более высокими скоростями и ММ полимера. Комплексно-радикальный механизм полимеризации акрилонитрила в водно-солевых системах зависит от строения комплексообразователя. Добавление в реакционную систему второго и третьего мономера (вводимых для улучшения физико-химических и потребительских свойств волокна) приводит, как правило, к снижению скорости процесса и ММ сополимера и в некоторых случаях к изменению эффективной энергии активации. При глубоких степенях превращения практически все указанные кинетические параметры сополимеризации акрилонитрила изменяются. Все это позволяет научно обоснованно решать задачи, связанные с эффективным регулированием процессов образования прядильных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клименков В. С., Дорогина Н. С., Бурсикова В. В., Жаркова М. А., Рассолова Э. А. // Хим. волокна. 1966. № 2. С. 18.
2. Полимеризация виниловых мономеров /Под ред. Хэма Д. М., 1973. 310 с.
3. Kerber R. // Z. Elektrochem. 1957. B. 61. № 9. S. 1256.
4. Nakatsuka K., Wada S., Koizumi M. // Kobunsi Kagaku. Chem. High Polymer. 1957. V. 14. № 151. P. 609.
5. Smeltz K. C., Dyer E. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 3. P. 623.
6. Dyer E., Pickett O. A., Strause J. F., Worrell H. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 14. P. 3384.
7. Могилевич М. М., Сухов В. Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. № 3. С. 432.
8. Багдасарьян Х. С. // Теория радикальной полимеризации. М., 1966. 300 с.

9. Чесноков В. Ф., Хазова И. В., Нилов О. В. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. № 8. С. 1671.
10. Scott G. E., Senogles E. // J. Macromolec. Sci. C. 1973. V. 9. № 1. P. 49.
11. Smith D. G. / J. Appl. Chem. 1967. V. 17. № 12. P. 339.
12. Плата Н. А., Пономаренко А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2635.
13. Noyes R. M. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 5. P. 763.
14. Каменская С. Н., Медведев С. С. // Журн. физ. химии. 1940. Т. 14. С. 922.
15. Anderson D. B., Burnett G. M. // J. Polymer Sci. A-1. 1963. № 4. P. 1465.
16. Burnett G. M., Pearson J. M. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. № 6. P. 1216.
17. Тюдеш Ф. // Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов. М., 1966.
18. Matsumoto M. // J. Polymer Sci. 1955. V. 17. P. 435.
19. Benson S., North A. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 6. P. 1339.
20. North A., Reed G. // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. № 5. P. 859.
21. Henrisi-Olive G., Olive S. // Makromolek. Chem. 1963. B. 68. S. 219.
22. Henrisi-Olive G., Olive S. // Z. Phys. Chem. 1965. B. 47. № 5. S. 286.
23. Henrisi-Olive G., Olive S. // J. Phys. Chem. 1966. B. 48. № 1. S. 35.
24. Henrisi-Olive G., Olive S. // Makromolek. Chem. 1966. B. 96. S. 221.
25. Kamachi M., Liaw D., Nozacura S. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1979. V. 20. № 1. P. 567.
26. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. // Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. 254 с.
27. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 46.
28. Bamford K., Jenkins A. D., Jonston R. // Trans. Faraday Soc. 1962. V. 58. № 6. P. 1212.
29. Bevington J. C., Eaves D. E. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. № 10. P. 1777.
30. Sourek J., Kolynsky M., Lim D. // J. Polymer Sci. C. Part 2. 1964. № 4. P. 1261.
31. Кожевников Н. В., Степухович А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1593.
32. Iodzumi Dzendzi // Kobunsi Kagaku. Chem. High Polymer. 1969. V. 26. № 288. P. 293.
33. Feldman D., Sandru F. // Materplast. 1966. V. 3. № 1. P. 25.
34. Kyuty Hyrosy, Vatanabe Masamoto // Kobunsi Kagaku. Chem. High Polymer. 1965. V. 22. № 245. P. 557.
35. Ydzumi Dzendzy // Kobunsi Kagaku. Chem. High. Polymer. 1969. V. 26. № 287. P. 228.
36. Ulbriht J., Horing S. // Plaste und Kautschuk. 1968. B. 15. № 5. S. 340.
37. Рафиков Э. А., Гольдфейн М. Д., Зюбин Б. А. // Тез. докл. XIV Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Ч. 2. Иваново, 1981. С. 448.
38. Czajlik I., Foldes-Bereznich T., Tudos F., Szakacs S. // Europ. Polymer. J. 1978. V. 14. № 12. P. 1059.
39. Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Косырева Р. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2282.
40. Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Кожевников Н. В., Рабинович И. С. А. с. 612934 СССР // Б. И. 1978. № 24.
41. Рафиков Э. А., Гольдфейн М. Д., Степухович А. Д. // Армирование пластмасс волокнистым наполнителем. Саратов, 1979. С. 60.
42. Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Зюбин Б. А. А. с. 927802 СССР // Б. И. 1982. № 18.
43. Степухович А. Д., Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Мишина И. М., Кожевников Н. В., Зюбин Б. А. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов. Черкассы, 1982. С. 119.
44. Зюбин Б. А., Гольдфейн М. Д. // Некоторые вопросы прикладной физики. Саратов, 1985. С. 35.
45. Sugiyama K. // J. Macromolec. Sci. A. 1979. V. 13. № 1. P. 13.
46. Haragoral Mahadevan, Venkatanarayana Mahadevan // Makromolek. Chem. 1981. V. 182. № 1. P. 23.
47. Шумный Л. В., Кузнецова Т. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 759.
48. Bailey B. E., Jenkins A. D. // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. № 6. P. 903.
49. Ulbriht J. // Faserforsch. und Textiltechn. 1959. B. 10. № 3. S. 115.
50. Яцимирская Т. С., Спирин Ю. Л. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 8. С. 1850.
51. Ulbriht J. // J. Polymer Sci. C. Part 7. 1968. № 16. P. 3747.
52. Bamford C. H., Brumby L. // Makromolek. Chem. 1967. B. 105. S. 122.
53. Burnett G. M., Cameron G. G., Zafar M. M. // Europ. Polymer. J. 1970. V. 6. № 6. P. 823.
54. Burnett G. M., Cameron G. G., Joiner S. M. // J. Chem. Soc. Faraday Soc. Part 1. 1973. V. 69. P. 322.
55. Burnett G. M., Melvill H. W. // Disc. Faraday Soc. 1974. № 2. P. 322.
56. Vidotto G., Crosato-Arnaldi A., Talamini G. // Makromolek. Chem. 1969. B. 122. S. 91.
57. Dainton F. S., Jones R. G. // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. № 6. P. 1512.
58. Peebles L. H. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 1. P. 341.
59. Kytzabala Hydedzy // Kobunsi Kagaku. Chem. High Polymer. 1963. V. 20. № 213.
60. Patron L., Mazzolini C., Moretti A. // Prepr. Intern. Symp. Macromolec. V. 2. Sec. 1. Helsinki, 1972. P. 627.

61. Patron L., Bastianelli U. // Appl. Polymer Symp. 1974. № 25. P. 105.
 62. Subasini L., Padma N. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1980. B. 1. № 5. S. 313.
 63. Kyuty Hyrosy, Utyiama Hyrosy // Kobunsy Kagaku. Chem. High Polymer. 1964. V. 21. № 226. P. 114.
 64. Maiamutu Kadzuo, Senoo Tagao, Kataiama Masatomo // Koge kagaku Dzasy. J. Chem. Japan. Industr. Chem. Soc. 1963. V. 66. № 1. P. 95.
 65. Iosyda Masatoshi, Tanaotu Keisuke // Kobunsy Kagaku. Chem. High Polymer. 1963. V. 20. P. 545.
 66. Iosyda Masatoshi, Tanaotu Keisuke // Kobunsy Kagaku. Chem. High Polymer. 1963. V. 20 P. 550.
 67. Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Трубников А. В. // Кинетика и механизм регулирования процессов образования полимеров. Саратов, 1989. 179 с.
 68. Пиментел Дж., Мак-Клелан О. // Водородная связь. М., 1964.
 69. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. // Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М., 1973. 279 с.
 70. Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Кожевников Н. В., Степухович А. Д., Трубников А. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1671.
 71. Henrissi-Olive G. H., Olive S. // Polymer Bull. 1978. V. 1. № 1. P. 47.
 72. Гурьянова Е. И., Гольдштейн И. П., Перепелкова Т. И. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 9. С. 1568.
 73. Dainton F. S., Tordoff M. // Trans. Faraday Soc. Part 4. 1957. V. 53. P. 499.
 74. Dainton F. S., Sisley W. D. // Trans. Faraday Soc. Part 6. 1963. V. 59. № 486. P. 1369.
 75. Dainton F. S., Currie D. J., Watt W. S. // Polymer. 1965. V. 6. № 9. P. 451.
 76. Гальперина Н. И., Громов В. Ф., Гугунава Т. А., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1455.
 77. Гальперина Н. И., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 9. С. 674.
 78. Гальперина Н. И., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 5. С. 384.
 79. Громов В. Ф., Хомиковский П. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 1943.
 80. Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 4. С. 263.
 81. Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Докл. АН ССР. 1978. Т. 240. № 4. С. 910.
 82. Баерас Г. И., Алишаускене Т. Н., Славницкая Н. Н., Эльсон В. Г., Егоров Б. А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 2. С. 86.
 83. Буня Е. В., Журавлева И. Л., Шейнкер А. П., Богачев Ю. С., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1279.
 84. Shimosaka Y., Uno Y. // Kobunshi rondonshu. 1982. V. 39. № 12. P. 783.
 85. Кабанов В. А. // Тр. Междунар. симпоз. по макромолек. химии. Будапешт, 1969. С. 435.
 86. Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 1. С. 4.
 87. Георгиев Г. С., Каплан А. М., Зубов В. П., Голубев В. Б., Баркалов И. М., Гольданский В. И., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 1. С. 177.
 88. Лачинов М. Б., Асламазова Т. Р., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1146.
 89. Kabanova V. A. // J. Polymer Sci. Part C. 1975. № 50. P. 71.
 90. Tazuke S., Tsiji K., Yonezawa T., Okamura S. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 9. P. 2957.
 91. Bamford C. H., Jenkins A. D., Jonston R. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1957. V. 241. P. 364.
 92. Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1766.
 93. Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 668.
 94. Рафиков Э. А., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Степухович А. Д., Кузьмина А. Д., Рабинович И. С. // Материалы III Респ. конф. по текстильной химии. Ташкент, 1974. С. 44.
 95. Гладышев Г. П., Попов В. А. // Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. 244 с.
 96. Patron L., Mazzolini C., Moretti A. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1973. V. 42. P. 405.
 97. Bengough W. J. // Proc. Roy. Soc. A. 1961. V. 260. № 1301. P. 205.
 98. Marquardt K., Mehnert P. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. № 11. S. 3243.
 99. Onyon P. F. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 80.
 100. White E. F. T., Zissell M. J. // J. Polymer Sci. A. 1963. V. 1. № 6. P. 2189.
 101. Багдасарьян Х. С., Тросман Э. А. // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8. № 1. С. 43.
 102. Bengough W. J., McIntosh S. A., Thomson R. A. M. // Nature. 1959. V. 184. № 5. P. 266.
 103. Ревзин А. Ф. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 1. С. 173.
 104. Берлин А. А., Вольфсон С. А. // Кинетический метод в синтезе полимеров. М., 1973. 344 с.
 105. Brandrup J., Immergut E. H. // Polymer Handbook. N. Y., 1966.

106. Ulbricht J. // Faserforsch. und Textiltechn. 1959. V. 10. № 4. S. 166.
107. Kyuty Hyros, Vatanabe Masamoto // Kobunsh Kagaku. Chem. high Polymer. 1964. V. 21. № 255. P. 37.
108. Riedel S., Kaiser R., Dreyer R., Schmidt H. // Z. Chem. 1974. V. 14. № 8. S. 310.
109. Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Кожевников Н. В., Степухович А. Д., Рабинович И. С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 275.
110. Barb W. S. // J. Polymer Sci. 1953. V. 1. № 2. P. 117.
111. Гольдфейн М. Д. // Кинетика и механизм радикальной полимеризации виниловых мономеров. Саратов, 1986. 139 с.
112. Белякова А. В., Милокова Л. П., Овсянникова С. А., Бедер Н. П. // Волокна из синтетических полимеров. М., 1970. С. 62.
113. Рафиков Э. А., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Степухович А. Д., Рабинович И. С., Косырева Р. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2424.
114. Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Кожевников Н. В., Степухович А. Д., Рабинович И. С., Косырева Р. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2557.
115. Зюбин Б. А., Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Степухович А. Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 4. С. 457.
116. Зюбин Б. А., Гельдфейн М. Д., Рафиков Э. А. // Некоторые вопросы современной физики. Ч. 2. Саратов, 1984. С. 12.
117. Зюбин Б. А., Рафиков Э. А., Гольдфейн М. Д., Цыганова Т. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 2. С. 83.
118. Могилевич М. М. // Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л., 1977. 173 с.
119. Melville H., Noble B., Watson W. // J. Polymer Sci. 1947. V. 2. № 2. P. 229.
120. Абкин А. Д. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 75. № 3. С. 403.
121. Melville H. // Z. Electrochem. 1966. B. 60. № 3. S. 276.
122. Bengough W. J., Melville H. W. // Proc. Roy. Soc. 1955. V. 230. № 1183. P. 429.
123. Fujii S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1954. V. 27. № 4. P. 218.
124. Fujii S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1954. V. 27. № 4. P. 238.
125. Bengough W. J., Melville H. W. // Proc. Roy. Soc. A. 1959. V. 249. № 1259. P. 445.
126. Hayden P., Melville H. W. // J. Polymer Sci. 1960. V. 43. P. 201.
127. Burnett G. M. // Makromolek. Chem. 1962. B. 51. S. 154.
128. Зюбин Б. А., Гольдфейн М. Д., Цыганова Т. В. Черкассы, 1986. Деп. в ОНИИТЭХИМ. № 938-хп-86.
129. Иванчев С. С., Анисимов Ю. Н., Юрженко А. И. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 5. С. 1072.
130. Иванчев С. С., Соломко Н. И. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 2. С. 322.
131. Ivanchev S. S., Prisjaznik A. I., Konovalenko V. V. // Kinetics and Mechanism Polyreactions. Preprints IUPAK Chemistry. Budapest, 1969. V. 3. P. 51.
132. Гладышев Г. П., Попов В. А., Китаева Д. Х., Пеньков Е. И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 4. С. 898.
133. Grizo A., Petrov D. // Obsterr. Chem. Ztg. 1967. B. 68. № 9. S. 299.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

M. D. Gol'dfein, B. A. Zyubin

**KINETICS AND MECHANISM OF FORMATION OF FIBER-FORMING
POLYMERS ON THE BASIS OF ACRYLONITRILE**

Summary

Literature data and authors results on the study of kinetic features and mechanism of formation of polymers and spinning solutions on the basis of acrylonitrile are discussed. The dependences of main kinetic parameters of homo- and copolymerization of acrylonitrile in organic and water-salt solutions on the concentration of an initiator, monomer and solvent, temperature and acidity of the medium are analysed. The kinetic regularities related with the effect of the solvent structure on the elementary reactions of radical-chain homo- and copolymerization of acrylonitrile are described and the quantitative characteristics of these reactions are presented.