

УДК 541.(64+515):542.952

© 1990 г. Г. Г. Аракелян, И. М. Фролов, В. И. Клейнер,
Б. А. Кренцель

**ЧЕРЕДУЮЩАЯСЯ РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННАЯ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ
В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛАЛЮМИНИЙДИХЛОРИДА**

Исследована сополимеризация акрилонитрила с винилацетатом в присутствии комплексообразователя — этиалюминийдихлорида. Показано, что независимо от состава сомономерной смеси при мольной доле акрилонитрила $<0,6$ образуется чередующийся сополимер эквимольного состава. Обсуждается возможность роста цепи как путем присоединения свободных мономеров к растущим активным центрам, так и присоединением донорно-акцепторного комплекса, включающего оба сомономера. Получен ряд параметров, характеризующих реакцию роста цепи в указанной системе и показано, что рост цепи осуществляется по схеменному механизму.

Известно [1], что для проведения чередующейся сополимеризации необходимо участие в реакции электронодонорного и электроноакцепторного мономеров. Однако для большинства пар сомономеров их реакционная способность недостаточна для протекания идеальной чередующейся сополимеризации. Круг сомономеров, способных участвовать в этой реакции, был значительно расширен после установления факта образования в присутствии комплексообразователей типа кислоты Льюиса чередующихся сополимеров винильных мономеров, образующих в обычных условиях статистические сополимеры, или вообще не сополимеризующихся [2—5].

Несмотря на большое число публикаций [6], механизм чередующейся сополимеризации остается дискуссионным. Предложенный в последнее время [7, 8] метод кинетического анализа процессов роста цепи в реакции чередующейся сополимеризации позволяет более детально подойти к изучению данного вопроса.

Цель настоящего исследования — кинетический анализ роста цепи при чередующейся сополимеризации винилацетата (ВА) и акрилонитрила (АН) в присутствии комплексообразователя (КО) и получение количественных характеристик этого процесса.

ВА и АН сушили в течение 1 сут над CaCl_2 и перегоняли в аргоне над CaH_2 . Этиалюминийдихлорид (ДХА) перегоняли в вакууме. Хлористый метилен (растворитель) кипятили 5 ч с олеумом, промывали серной кислотой и водой до нейтральной реакции, сушили над CaCl_2 в течение 1 сут, перегоняли в аргоне над P_2O_5 .

Сополимеризацию проводили в стеклянном реакторе с магнитной мешалкой при фотоинициировании. Скорость сополимеризации определяли гравиметрически. Расчеты кинетических параметров сополимеризации осуществляли с помощью ЭВМ.

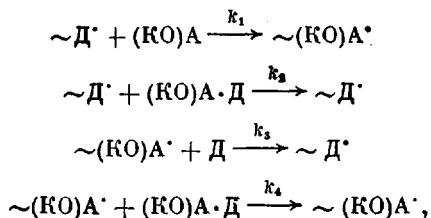
При фотоинициируемой радикальной сополимеризации АН с ВА в среде хлористого метилена в отсутствие КО образуется статистический сополимер. Введение в реакционную среду КО типа кислоты Льюиса сопровождается возникновением бинарного комплекса с переносом заряда между АН и КО, что приводит к увеличению электроноакцепторных свойств АН и возможности образования тройного донорно-акцепторного комплекса типа ВА — АН — КО, аналогично тому как это имеет место в случае сополимеризации АН с винилциклогексаном в присутствии ДХА [9, 10].

Изучено влияние различных кислот Льюиса на сополимеризацию АН с ВА. Установлено, что при использовании в качестве комплексообразователей диэтилалюминийхлорида, сесквиалюминийхлорида и ДХА образуются чередующиеся сополимеры. Скорость чередующейся сополимеризации уменьшается в ряду $C_2H_5AlCl_2 > (C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5} > (C_2H_5)_2AlCl$ ($2.91 \cdot 10^{-5}$, $1.01 \cdot 10^{-5}$, $0.64 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с соответственно), что согласуется с изменением кислотности в ряду исследуемых комплексообразователей. В связи с изложенным кинетику сополимеризации АН с ВА изучали в присутствии ДХА.

Анализ зависимости состава сополимера, полученного в присутствии КО, от состава сомономерной смеси позволяет сделать вывод о том, что в этих условиях происходит образование сополимеров эквимольного состава при концентрации АН до 0,6 мол. долей. Дальнейшее повышение содержания АН в мономерной смеси ведет к нарушению строгого чередования и к образованию сополимера, обогащенного звенями АН.

В настоящее время существуют по крайней мере две точки зрения на механизм роста цепи в реакции чередующейся сополимеризации.

В первом случае чередование осуществляется за счет того, что константы скорости перекрестного роста цепи существенно превышают константы скорости гомоприсоединения. В этом случае образование чередующегося сополимера обусловлено совместным действием стерических и полярных факторов, препятствующих получению статистического сополимера. Во втором предельном случае рост цепи происходит за счет присоединения к концу растущей цепи тройного донорно-акцепторного комплекса. Очевидно, что возможен также смешанный механизм роста цепи, включающий как «мономерный», так и «комплексный» механизмы. С учетом изложенного стадию роста цепи можно представить следующим образом:



где А – акцептор (АН), Д – донор (ВА), КО – комплексообразователь (ДХА), (КО)А – бинарный комплекс АН – ДХА, (КО)А · Д – тройной донорно-акцепторный комплекс ДХА – АН – ВА.

На рис. 1 представлены зависимости скорости сополимеризации в системе ВА – АН – ДХА от состава сомономерной смеси для нескольких фиксированных суммарных концентраций сомономеров и при постоянном соотношении [АН] : [ДХА] = 1.

Кинетический анализ чередующейся сополимеризации [7, 8] позволил получить уравнение, связывающее скорость сополимеризации и концентрацию донорного мономера

$$v/[D] = p + q[D], \quad (1)$$

где p и q – постоянные величины для фиксированного мольного соотношения $f = [AH]/[VA]$. Величина p – характеризует вклад «мономерного» механизма в реакцию роста цепи, а величина q – вклад «комплексного» механизма. Постоянные p и q могут быть выражены через комбинацию элементарных констант роста цепи

$$p = 2f \left(\frac{v_i}{k_o} \right)^{0.5} \cdot \frac{k_3 k_1}{k_3 + f k_1} \quad (2)$$

$$q = Kf \left(\frac{v_i}{k_o} \right)^{0.5} \cdot \frac{f k_4 k_1 + k_2 k_3}{f k_1 + k_3}, \quad (3)$$

где v_i – скорость реакции инициирования, k_o – эффективная константа скорости обрыва.

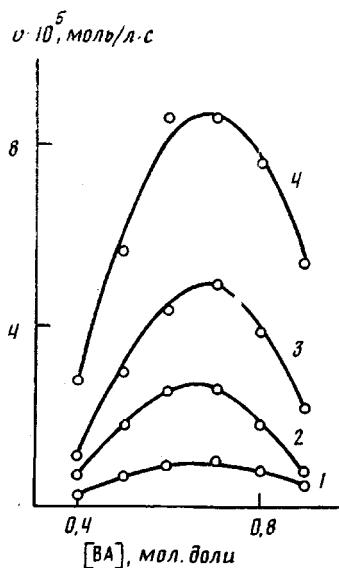


Рис. 1

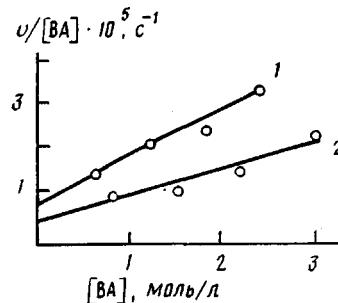


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости фотоинициируемой чередующейся сополимеризации ВА с АН в присутствии ДХА от состава исходной мономерной смеси. $[\text{АН}]+[\text{ВА}]=1,0$ (1); 2,0 (2); 3,0 (3) и 4,0 моль/л (4); $[\text{ДХА}]:[\text{АН}]=1,0$; растворитель хлористый метилен; 25°

Рис. 2. Зависимость $v/[\text{ВА}]$ от концентрации ВА для фотоинициируемой чередующейся сополимеризации ВА с АН в присутствии ДХА. $[\text{ВА}]=0,6$ (1) и 0,8 моль долей (2)

При выводе уравнений (2) и (3) сделано допущение о том, что отношение $v_{\text{и}}/k_0$ остается постоянным при изменении состава мономерной смеси. Разделив q на p , можно получить уравнение, позволяющее с точностью до константы равновесия K определить кинетические параметры реакции роста цепи

$$2q/p = K\beta_2 + fK\beta_1 \quad (4)$$

Здесь $\beta_1 = k_4/k_3$, $\beta_2 = k_2/k_1$.

Значения скорости реакции сополимеризации, соответствующие определенным концентрациям ВА, были получены методом «сечений» с использованием зависимостей, приведенных на рис. 1. Эти данные обработаны в координатах уравнения (1), в результате чего получен ряд значений p и q (рис. 2, таблица). Поскольку величины p и q отличны от нуля, можно предположить, что рост цепи в реакции чередующейся сополимеризации АН с ВА в присутствии ДХА осуществляется по смешанному механизму. Факт роста цепи по смешанному механизму подтверждается также исследованием порядка реакции чередующейся сополимеризации при различных соотношениях сомономеров исходной смеси. Так, при изменении содержания ВА при сополимеризации с АН от 0,6 до 0,8 порядок реакции по мономерам практически не изменяется и равен 0,78. Это, согласно работе [11], свидетельствует в пользу протекания реакции роста цепи одновременно по «комплексному» и «мономерному» механизмам.

Обработкой полученных данных в координатах уравнения (4) (рис. 3) определены значения $K\beta_1=1,14$ л/моль и $K\beta_2=1,63$ л/моль.

Значения p и q для фотоинициируемой чередующейся сополимеризации АН с ВА в присутствии ДХА

[ВА], моль доли	$p \cdot 10^5$, с ⁻¹	$q \cdot 10^6$, л/моль·с	[ВА], моль доли	$p \cdot 10^6$, с ⁻¹	$q \cdot 10^6$, л/моль·с
0,60	$8,6 \pm 2,5$	$10,1 \pm 1,0$	0,75	$6,1 \pm 2,4$	$6,9 \pm 1,2$
0,65	$8,2 \pm 2,2$	$9,2 \pm 1,2$	0,80	$4,5 \pm 2,8$	$5,7 \pm 1,3$
0,70	$7,4 \pm 2,3$	$8,0 \pm 1,2$			

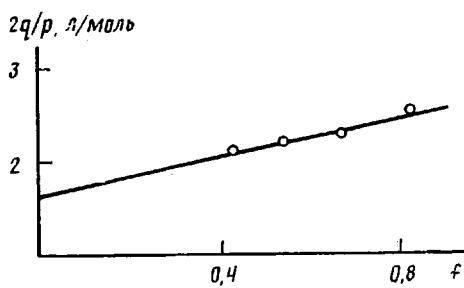


Рис. 3. Зависимость $2q/p$ от f для фотоницируемой чередующейся сополимеризации АН с ВА в присутствии ДХА

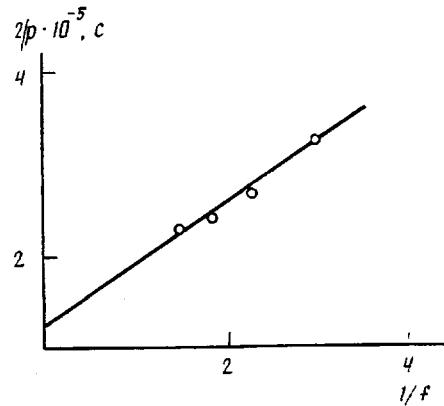


Рис. 4. Зависимость $2/p$ от $1/f$ для фотоницируемой чередующейся сополимеризации ВА с АН в присутствии ДХА

Из уравнения (2) после преобразования была получена линейная зависимость p^{-1} от $1/f$

$$2p^{-1} = \left(\frac{k_0}{v_n} \right)^{0.5} \cdot \left(\frac{1}{k_1 f} + \frac{1}{k_3} \right) \quad (5)$$

На рис. 4 представлена зависимость, построенная в координатах уравнения (5), из которой находим $\alpha = k_3/k_1 = 0,15$. Параметр α характеризует относительную активность сомономеров при росте цепи по «мономерному» механизму.

Полученные значения трех величин α , $K\beta_1$, $K\beta_2$ позволяют рассчитать значение параметра γ , характеризующего относительную активность тройного донорно-акцепторного комплекса по отношению к макрорадикалам роста, оканчивающимся донорным и комплексно связанным акцепторным звеньями

$$\gamma = \alpha K\beta_1 / K\beta_2 = k_4/k_2 = 0,1$$

Величина γ указывает на то, что рост цепи идет за счет преимущественного присоединения тройного донорно-акцепторного комплекса к донорным макрорадикалам роста.

Таким образом, скорость роста донорными макрорадикалами в несколько раз превосходит скорость роста цепи акцепторными макрорадикалами, что может являться одной из причин сдвига максимума скорости сополимеризации в область повышенных концентраций ВА в исходной мономерной смеси.

Для количественного определения доли «мономерного» и «комплексного» механизмов необходимо наряду с определением $K\beta_1$ и $K\beta_2$ независимо измерить константу равновесия тройного донорно-акцепторного комплекса K , что в случае слабых комплексов затруднительно. В работе [8] показано, что при малых значениях K можно определить вероятность присоединения тройного донорно-акцепторного комплекса к растущим центрам — $P(C)$, не измеряя величину K :

$$P(C) = P(A) \cdot P(C/A) + P(D) \cdot P(C/D) \quad (6)$$

$$P(A) = 1 - P(D) = \frac{(1 + K\beta_2[B_A])^{-1}}{(1 + K\beta_2[B_A])^{-1} + 1 - P(C/A)} \quad (7)$$

$$P(C/A) = \frac{K\beta_1[A_H]}{K\beta_1[A_H] + 1} \quad (8)$$

$$P(C/D) = \frac{K\beta_2[B_A]}{K\beta_2[B_A] + 1}, \quad (9)$$

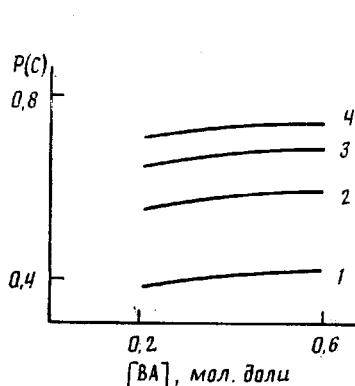


Рис. 5

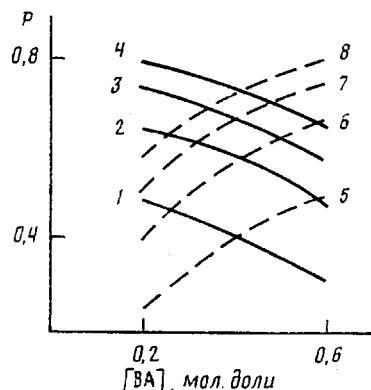


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $P(C)$ от состава и концентрации исходной мономерной смеси при чередующейся сополимеризации ВА с АН в присутствии ДХА. $[АН]+[ВА]=1,0$ (1); $2,0$ (2); $3,0$ (3) и $4,0$ моль/л (4)

Рис. 6. Зависимость $P(C/A)$ и $P(C/D)$ от состава и концентрации исходной мономерной смеси при чередующейся сополимеризации ВА с АН в присутствии ДХА. 1–4 – $P(C/A)$, 5–8 – $P(C/D)$. $[АН]+[ВА]=1,0$ (1, 5); $2,0$ (2, 6); $3,0$ (3, 7) и $4,0$ моль/л (4, 8)

где $P(A)$ и $P(D)$ – вероятности роста цепи макрорадикалами, оканчивающимися соответственно донорным и акцепторным звеном; $P(C/A)$ и $P(C/D)$ – вероятность присоединения тройного донорно-акцепторного комплекса к радикалам роста, оканчивающимися акцепторным и донорным звеном. Рассчитанная таким образом зависимость $P(C)$ от состава исходной смеси в исследуемом интервале соотношений мономеров приведена на рис. 5. Видно, что с возрастанием суммарной концентрации сомономеров и концентрации ВА в смеси сомономеров доля «комплексного» механизма увеличивается. Как следует из зависимостей, представленных на рис. 6, с повышением концентрации АН в системе увеличивается вероятность присоединения тройного комплекса к макрорадикалам роста, оканчивающимися акцепторным звеном, и снижается вероятность присоединения комплекса к донорному звену.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirooka M., Yabuuchi H., Kawasuchi S., Nakaguchi K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 6. P. 1281.
2. Валуев Л. И., Зубов В. П., Федорова С. Ю., Кабанов В. А., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 6. С. 1360.
3. Hirai H. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1976. V. 11. P. 47.
4. Hsia Chen C. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 2109.
5. Sharma Y. N., Gandhi V. G., Bhardwaj I. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 18. № 1. P. 47.
6. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков М. М. // Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 254.
7. Игнатова Е. В., Георгиев Г. С., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 1994.
8. Georgiev G. S., Zubov V. P. // Europ. Polymer J. 1978. V. 14. № 2. P. 93.
9. Furukawa J. // Progr. Polymer Sci. Japan. 1973. V. 5. P. 1.
10. Kharas G. B., Kleiner V. I., Stotskaya L. L., Krentsel B. A., Lukina G. G. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 12. P. 3233.
11. Спирин Ю. Л., Яцимирская Т. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 755

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
16.10.89

G. G. Arakelyan, I. M. Frolov, V. I. Kleiner, B. A. Krentsel'

**ALTERNATING RADICAL-COORDINATIONAL COPOLYMERIZATION
OF ACRYLONITRILE WITH VINYL ACETATE
IN THE PRESENCE OF ETHYLALUMINUM DICHLORIDE**

S u m m a r y

Copolymerization of acrylonitrile with vinyl acetate in the presence of ethylaluminum dichloride complex formation agent has been studied. For the molar fraction of acrylonitrile being <0.6 the alternating copolymer of the equimolar composition is shown to be formed independently on the comonomer mixture composition. The possibility of the chain propagation both as a result of addition of free monomers to growing active centres and of addition of the donor-acceptor complex consisting of both monomers is discussed. Some parameters characterizing the chain propagation in this system are obtained and the mixed mechanism of this reaction is shown.