

Химия

УДК 541.64 : 542.952

Е.А. КАЗОЯН

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В СУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучена кинетика анионной полимеризации акрилонитрила (АН) в диалкилсульфоксидных растворах в присутствии нитратов и хлоридов алюминия, цинка и комплекса $Al(NO_3)_3 \cdot 6DMCO$. Установлен анионный механизм полимеризации. Определен также порядок реакции по инициатору (кристаллогидрату и комплексу). Он оказался равным 0,5. Выяснено, что первой стадией реакции является взаимодействие соли с сульфоксидом, а в случае, когда в системе присутствует комплекс, тогда сначала происходит координация сульфоксида с металл-ионом. Изучено и влияние воды на скорость полимеризации АН в сульфоксидных растворах. Показано, что вода в случае диэтилсульфоксида по сравнению с диметилсульфоксидом проявляет себя только как ингибитор анионной полимеризации.

В настоящее время продолжает оставаться в центре внимания изучение получения таких важных полимеров, как полиакрилонитрил (ПАН), в присутствии необычных инициаторов, эффективность которых обусловлена использованием чистых или водно-смешанных органических растворителей [1, 2].

В данном сообщении обобщены результаты кинетики анионной полимеризации акрилонитрила (АН), инициированной нитратами и хлоридами переходных и непереходных металлов и их комплексов с диметилсульфоксидом (ДМСО) в растворах диалкилсульфоксидов (ДАСО). Зависимость скорости полимеризации от состава раствора АН–ДАСО объясняется конкурирующим взаимодействием между молекулами ДАСО, АН и ионами соли. Полученные результаты трактуются в свете представлений об инициировании анионной полимеризации за счет нуклеофильного присоединения аниона соли к АН. Различная эффективность инициирования хлорид- и нитрат-ионами существенно зависит от характера и состава растворителя. В растворе ДМСО хлорид-анион способен инициировать больше, чем нитрат-анион, а в массе мономера – наоборот (инициирование хлоридом алюминия практически не происходит) [3]. При замене ДМСО диэтилсульфоксидом (ДЭСО) скорость полимеризации заметно уменьшается [4]. Наблюдаемое явление

объясняется, с одной стороны, разными сольватирующими способностями молекул ДМСО и ДЭСО анионов солей, а с другой – различной степенью растворимости полимера в сульфоксидах. Так как ПАН хорошо растворяется в ДМСО и практически не растворяется в ДЭСО, некоторое количество растворителя остается в клубках полимера. В результате в процессе полимеризации концевые группы растущей цепи могут оставаться в клубках полимера, что и может привести к уменьшению скорости полимеризации ($W_{\text{пол}}$).

Целью настоящей работы является детальное изучение механизма инициирования полимеризации АН в сульфоксидных растворах.

1. Сольватационные процессы в ДАСО растворах и инициирование полимеризации АН солями

Нами были проведены полимеризации АН при температурах 50 и 60°C в присутствии нитратов алюминия и цинка в разных сульфоксидных (ДМСО, ДЭСО, дипропилсульфоксид (ДПСО)) растворах. Получены зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора (рис.1). Поскольку активные центры в анионной полимеризации могут представлять собой соединения различной степени ионности – от неионизированных молекул до свободных ионов, их реакционные способности будут различными. Несмотря на то, что свободные ионы более активны, чем различные ионные пары, их концентрация, выраженная равновесными уравнениями, зависит от концентрации последних [5]. Поэтому порядок реакции по концентрации катализатора-инициатора может быть 1/2; 1/4 или 1/6. Можно сказать, что механизм ионной полимеризации разнообразен в зависимости от природы каталитических систем, потому сравнивать полученные кинетические закономерности друг с другом часто невозможно. Определенный порядок 1/2 по инициатору говорит о том, что свободные ионы находятся в равновесии с ионными парами. Это, по всей вероятности, значит, что диссоциация соли во всех сульфоксидах происходит частично, т. е. в случае нитрата алюминия мы

имеем в состоянии равновесия катионы $\text{Al}(\text{NO}_3)_2^+$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_2^+$ и Al^{3+} .

Кинетически активным, во всех случаях, является NO_3^- , которым и обусловлен анионный характер полимеризации.

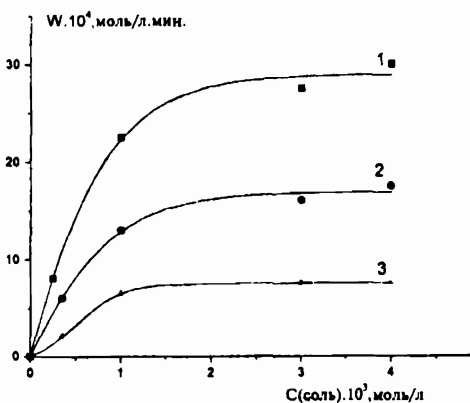


Рис. 1. Зависимости скорости полимеризации АН, иницированной солью $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, от концентрации инициатора в соотношении $V(\text{АН}): V(\text{раств.}) = 9:1$ при разных растворителях: ДПСО (1), ДМСО (2), ДЭСО (3) при температуре 50°C.

2. Изучение кинетики полимеризации АН, инициированной комплексом $Al(NO_3)_3 \cdot 6DMCO$

С целью предотвращения и исключения исходных конкурирующих процессов АН-ион металла, ДАСО-ион металла, АН-сульфоксид и т.д. в качестве инициирующего агента нами выбран комплекс $Al(NO_3)_3 \cdot 6DMCO$, синтезированный по методу [6]. Полимеризацию проводили при $60^\circ C$ dilatометрическим методом в массе и в растворе ДМСО. На рис. 2 видно, что, когда инициатором является комплекс, начальная $W_{пол}$ больше (кр. 2), т.е. при более упорядоченной системе начальный медленный период, предшествующий самоускорению, более короткий.

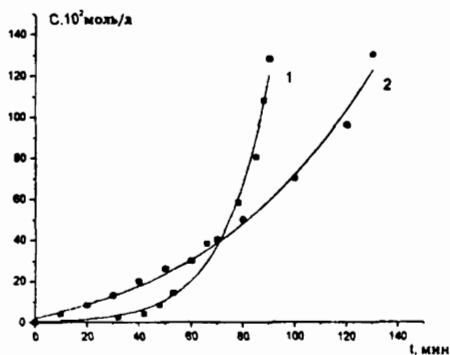


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации АН, инициированной солью $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (1) и комплексом $Al(NO_3)_3 \cdot 6DMCO$ (2) в соотношении с растворителем $V(АН):V(ДМСО)=9:1$ при температуре $60^\circ C$.

Для детального рассмотрения и понимания механизма влияния сульфоксидов на $W_{пол}$ нами определен порядок реакции по инициатору (комплексу). Оказалось, что в растворах с различной концентрацией по сульфоксиду и АН при концентрационном интервале комплекса $3,5-30 \cdot 10^{-4}$ моль/л порядок реакции постоянный и равняется $\approx 0,5$ (см. таблицу). Такой же порядок получается и для реакции полимеризации АН, инициированной кристаллогидратом нитрата алюминия ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) при тех же условиях. Можно предположить, что, во-первых, в обоих случаях механизм инициирования,

одинаков и с изменением состава среды не меняется, во-вторых, скорость полимеризации больше при инициировании комплексом не за счет активации мономера, а в результате предварительной координации катиона к сульфоксиду, приводящей к увеличению концентрации аниона и скорости реакции.

Зависимости скорости реакции полимеризации АН от концентрации инициатора ($Al(NO_3)_3 \cdot 6DMCO$) в массе и в растворах с различными соотношениями АН-ДМСО

$[Al(NO_3)_3 \cdot 6DMCO] \cdot 10^4$, моль/л	$lgC+4$	$W_{ст} \cdot 10^4$, моль/л.мин			$lg W_{ст}+4$		
		АН (1)	$V(АН):V(ДМСО)=4:1(2)$	$V(АН):V(ДМСО)=9:1(3)$	(1)	(2)	(3)
3.5	0.544	20	10	40	1.398	1.0	1.6
11	1.04	50	22	70	1.7	1.3	1.85
30	1.48	80	25	148	1.9	1.38	2.17

Изучена также зависимость скорости полимеризации от состава мономер-ДМСО, которая, как было показано ранее, проходит через максимум, со-

ответствующий соотношению $V_{\text{АН}}:V_{\text{ДМСО}}=4:1$ [3]. В случае комплекса, как и следовало ожидать, экстремумы не обнаруживаются (рис.3). Следовательно, наше представление о наличии в случае комплекса предварительно координированного к сульфоксиду металл-иона правдоподобно. Таким образом, можно утверждать, что первой стадией реакции является взаимодействие соли с сульфоксидом, приводящее к увеличению концентрации аниона и скорости полимеризации.

3. Влияние воды на скорость полимеризации АН в ДАСО растворах

Нами было изучено влияние растворителей (ДМСО и ДЭСО) на анионную полимеризацию АН, инициированную нитратами и хлоридами алюминия и цинка [4]. Так как молекулы растворителей (сульфоксидов), а также

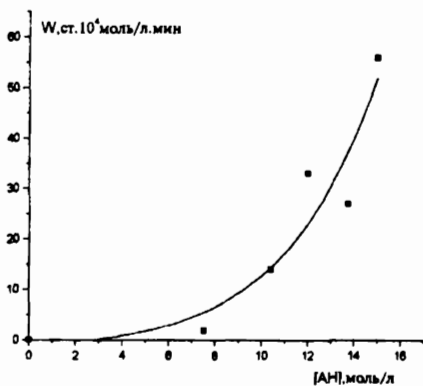


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации АН, инициированной комплексом $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{ДМСО}$, от концентрации АН при температуре 60°C .

АН обладают почти равными значениями дипольных моментов, они находятся в состоянии ассоциации. Под действием полярных молекул АН разрушаются сульфоксидные ассоциаты и образуются новые между молекулами АН и растворителем по диполь-дипольному взаимодействию. Свободные молекулы мономера способствуют действию инициатора в процессе полимеризации. Поэтому скорость реакции полимеризации получается максимальной при конкретных средних величинах объемных соотношений систем мономер-растворитель [3].

Для более детального изучения влияния растворителей на $W_{\text{пол}}$, целесообразно изучать и влияние воды в сульфоксидных растворах. Ранее была изучена полимеризация АН в водно-ДМСО растворах в присутствии нитратов и хлоридов цинка и алюминия [7], а также показано, что эффективность хлорид- и нитрат-анионов как инициаторов полимеризации зависит от их отличающихся друг от друга сольватационных свойств. Различные поведения хлорид- и нитрат-анионов в водно-ДМСО растворах объясняется тем, что здесь, по всей видимости, доминирует сольватация хлорид-аниона, в частности, образуются водородные связи между молекулами воды и ионами Cl^- , тем самым уменьшается их нуклеофильность. И тот факт, что добавление малых количеств воды (до 4 об.%) сначала приводит к увеличению скорости полимеризации, а затем при большем ее содержании — к уменьшению скорости, имеет объяснение: избыток влаги мешает протеканию полимеризации, однако вода в небольших количествах действует как сокатализатор [8]. При взаимодействии молекулы сокатализатора (вода) с молекулой катализатора образуется комплекс, который способствует получению активного центра, с одной стороны, а с другой — вода просто способствует растворению инициатора (катализатор).

И экспериментальные данные, приведенные в работах [8–10], показывают, что в присутствии $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ вода имеет двойное влияние на анионную полимеризацию АН. При малых ее добавках преобладает взаимодействие сульфоксид–вода, разрушаются ассоциаты сульфоксида, катион сольватируется сульфоксидом, анион становится более свободным, увеличивается скорость инициирования, заодно и $W_{пол}$. Уменьшение $W_{пол}$ при дальнейшем увеличении количества воды (до 10 об.%) является результатом как сольватации аниона (уменьшается количество свободных анионов), так и возможного взаимодействия молекул воды с ПАН анионами (растущая цепь), которые замедляют акт роста цепи и одновременно увеличивают скорость ее обрыва, т. е. уменьшают $W_{пол}$. Таким образом, вода (при большом количестве) может участвовать в акте передачи макромолекулярной цепи, в результате чего ограничивается рост цепи и замедляется полимеризационный процесс.

В настоящей работе рассматривается влияние воды на полимеризацию АН, инициированную солью нитрата алюминия в диэтилсульфоксидном растворе. ДЭСО по сравнению с ДМСО имеет подвижные водородные атомы в метиленовых группах и, как предполагалось нами [4], NO_3^- анионы в ДЭСО более сольватированы и потому приводят к уменьшению $W_{пол}$.

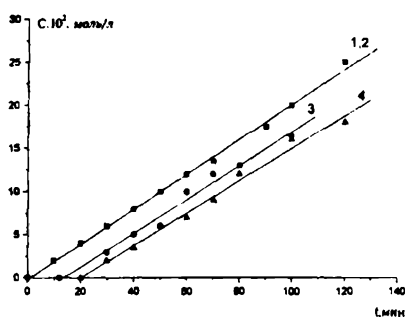


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации АН, инициированной $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, при соотношении $V(АН):V(ДЭСО+H_2O)=9:1$ в отсутствие (1) и в присутствии воды: $[H_2O]=0,55$ (2), $[H_2O]=1,18$ (3) и $[H_2O]=2,78$ моль/л (4) при температуре $60^\circ C$.

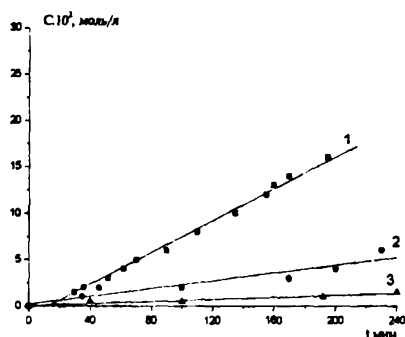


Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации АН, инициированной комплексом $[Al(NO_3)_3 \cdot 6ДМСО]=3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в соотношении $V(АН):V(ДМСО)=4:1$ при температуре $60^\circ C$ в отсутствие (1) и в присутствии воды: $[H_2O]=0,1$ (2), $[H_2O]=0,22$ моль/л (3).

Как видно на рис. 4, в присутствии ДЭСО кинетические кривые при наличии воды параллельны кривым без нее, т. е. малые количества воды не благоприятствуют и не мешают образованию свободных NO_3^- анионов. Так как у нас получается сверхвысокомолекулярный полимер ($M \approx 1,5 \cdot 10^6$), то можно предполагать, что вода также не взаимодействует (или взаимодействует в малой степени) с полиакрилат-анионами, в противном случае, кривые не остались бы параллельными. Значит, вода в этом случае проявляет себя только как ингибитор анионной полимеризации.

Нами было изучено и влияние воды на скорость полимеризации АН, инициированной комплексом в массе и различных растворах АН–ДМСО, при $60^\circ C$ и при том же концентрационном интервале инициатора. На рис. 5 пока-

зано, что до 0,2 моль/л концентрации воды скорость полимеризации АН уменьшается (сразу), а дальнейшее ее увеличение полностью останавливает реакцию, и это осуществляется при всех соотношениях АН–растворитель даже в случае, когда концентрация инициатора вдвое больше.

Значит, наше предположение, относящееся к влиянию малых количеств воды на $W_{\text{пол}}$, также правдоподобно: вода не является сокатализатором, а просто малые количества ее способствуют растворению, диссоциации соли и освобождению аниона, поэтому при иницировании закомплексованной солью реакция начинается сразу без медленного периода, который в некоторых случаях может продлиться до часу.

Следовательно, однозначно можно сказать, что все те добавки, которые могут понизить диссоциацию соли, координацию растворителя к катиону и концентрацию свободного аниона (и полимераниона), будут уменьшать скорость анионной полимеризации АН.

Кафедра физической химии

Поступила 23.05.2002

ЛИТЕРАТУРА

1. Jung K.T., Hwang D.K., Shul Y.G., Han H.S., Lee W.S. – Materials Letters, 2002, v. 53, № 3, p. 180–185.
2. Rai S.K., Shivakumar K., Sherigara B.S. – European Polymer J., 2000, v. 36, № 7, p. 1339–1346.
3. Маркарян Ш.А., Саруханян Э.Р., Казоян Е.А. – ВМС, серия Б, 1995, т. 37, № 1, с. 163–165.
4. Саруханян Э.Р., Казоян Е.А., Маркарян Ш.А. – Арм. хим. журн., 2001, т. 54, № 3/4, с. 20–23.
5. Мазурек В.В. Полимеризация под действием соединения переходных металлов, Л.: Наука, 1974, с. 20.
6. Gopalakrishnan J., Patel C.C. – J. of Scientific and Industrial of Research, 1968, v. 27, № 12.
7. Маркарян Ш.А., Саруханян Э.Р., Галстян А.С. – Химия и хим. технология, 2000, т. 43, № 3, с. 131–132.
8. Марвел К. Введение в орг. химию полимеров. М., 1961, с. 76.
9. Маркарян Ш.А. – Журн. структ. химии, 1988, т. 29, № 5, с. 70.
10. Маркарян Ш.А., Галстян А.С. – Журн. неорг. химии, 1997, т. 42, № 3, с. 510–514.

Հ.Հ. ՂԱԶՈՅԱՆ

ԱԿՐԻԼԱՆԻՏՐԻԼԻ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԱՅԻՆ
ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրվել է ակրիլամիտրիլի անիոնային պոլիմերման կինետիկան դիակլիլսուլֆօքսիդային լուծույթներում ալյումինի և ցինկի նիտրատների ու քլորիդների, ինչպես նաև $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ կոմպլեքսի առկայությամբ: Հաստատվել է պոլիմերման անիոնային բնույթը: Ռեակցիայի կարգը ըստ հարուցիչի (բյուրեղահիդրատների և կոմպլեքսի) ստացվել է $\approx 0,5$: Պարզվել է,

որ ռեակցիայի առաջին փուլում տեղի է ունենում աղի փոխազդեցություն սուլֆօքսիդի հետ, իսկ կոմպլեքսի դեպքում ունենում ենք նախօրոք սուլֆօքսիդին կոօրդինացված մետաղ-իոն: Ուսումնասիրվել է նաև ջրի ազդեցությունը սուլֆօքսիդային լուծույթներում ակրիլանիտրիլի պոլիմերման արագության վրա: Ցույց է տրվել, որ դիէթիլսուլֆօքսիդի լուծույթում (ի տարբերություն դիմէթիլսուլֆօքսիդի) ջուրը հանդես է գալիս միայն որպես անիոնային պոլիմերման արգելակիչ:

E.A. GHAZOYAN

KINETIC PECULIARITIES OF ANIONIC POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE SULFOXIDES SOLUTIONS

Summary

The kinetics of anionic polymerization of acrylonitrile in sulphoxides (DMSO and DESO) solutions in the presence of the nitrates and chlorides of aluminium and zinc and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{DMSO}$ complex have been investigated. It was maintained that the polymerization has anionic character. The order of reaction by initiators have been defined ≈ 0.5 . It was ascertained that in first stage of reaction occurring to interaction of salts with sulphoxides, but in case of complex we have preliminary co-ordination of metal ion to sulfoxide. The interaction of water on acrylonitrile polymerization in sulfoxide solutions have been investigated too. It was shown that in case of DESO water is the only inhibitor of anionic polymerization.