

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №3-4, 2001 Химический журнал Армении

УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРАХ
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА И ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДА
В ПРИСУТСТВИИ НИТРАТОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИНКА

Յ. Ր. ՏԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ, Ե. Ա. ԿԱԶՕՅԱՆ և Ս. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Երևանский государственный университет

Поступило 5 III 2001

Изучена кинетика анионной полимеризации акрилонитрила, инициированной нитратами алюминия и цинка в растворах диметил- и диэтилсульфоксидов. Показано, что при замене диметилсульфоксида диэтилсульфоксидом скорость полимеризации заметно уменьшается. Наблюдаемое явление объясняется, с одной стороны, разными сольватирующими способностями молекул диметил- и диэтилсульфоксидов анионов солей, а с другой стороны, различной степенью растворимости полимера в этих сульфоксидах, приводящей к уменьшению скорости полимеризации.

Рис. 2, библиограф. ссылок 3.

Ранее было изучено инициирующее действие многочисленных солей переходных и непереходных металлов на полимеризацию акрилонитрила (АН) в массе и растворе диметилсульфоксида (ДМСО) [1,2]. Полученные результаты показали, что полимеризация происходит анионным механизмом за счет нуклеофильной атаки аниона соли на (-углеродный атом винильной группы мономера.

В настоящей работе исследовано влияние характера алкилсульфоксидов на инициирующую способность анионов- нитратов алюминия и цинка при полимеризации АН.

Экспериментальная часть

Полимеризацию проводили dilatометрическим методом при 50 и 60°C. В качестве инициаторов использовали $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($C = 3,5 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Объемное соотношение акрилонитрил – алкилсульфоксид (ДМСО и ДЭСО)

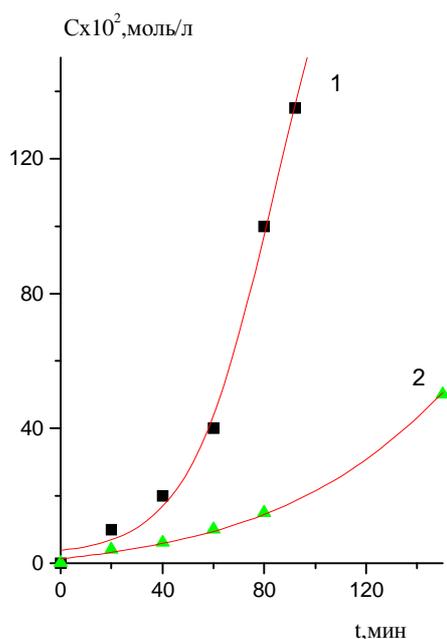
варьировалось в интервале 9:1-4:1. Процесс является гетерогенным, поскольку во всех случаях полимеризация сопровождается осаждением полимера из раствора. Предварительно была изучена растворимость этих солей в сульфоксидах. Выяснилось, что растворимость нитратов при комнатной температуре в ДМСО больше, чем в ДЭСО.

Для определения растворимости ПАН в различных сульфоксидах одинаковые навески (0,05 г) ПАН растворяли в 10 мл ДМСО и ДЭСО. Сульфоксиды добавляли постепенно в течение нескольких дней при комнатной температуре. Полученные гетерогенные растворы фильтровали через предварительно взвешенную фильтровальную бумагу и высушивали при 30-50°C до постоянного веса. Выяснилось, что в случае ДМСО сухой остаток составлял только 2 % исходной массы растворенного полимера, в случае ДЭСО – ~ 1%.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые полимеризации АН в растворах ДМСО и ДЭСО. Как видно из рис.1, скорость полимеризации, происходящей в растворах ДМСО, больше, чем в ДЭСО. Такая же закономерность наблюдается и при полимеризации АН в условиях рис. 2.

Рис. 1 Кинетические кривые полимеризации АН (С – расход мономера в присутствии $3 \cdot 10^{-3}$



моль/л $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ при объемном соотношении АН : ДМСО = 9:1 (1) и АН : ДЭСО = 9:1 (2) при 60°C.

Таким образом, из сравнения приведенных кривых следует, что независимо от температуры и состава мономер – растворитель скорость

полимеризации, инициированной нитратами алюминия и цинка, в ДЭСО меньше, чем в ДМСО.

Наблюдаемое явление можно объяснить как следствие сольватации не только катионов металлов, но и анионов-нитратов молекулами сульфоксидов. Более того, в растворах ДМСО и ДЭСО степени сольватации нитрат анионов отличаются. При этом большая, в сравнении с ДМСО, сольватация NO_3^- анионов молекулами ДЭСО объясняется тем, что в последнем случае сольватация сопровождается образованием водородной связи с участием водородов метиленовых групп и анионов NO_3^- [3]. Таким образом, реакционная способность NO_3^- анионов в ДЭСО уменьшается в большей степени и в результате скорость полимеризации уменьшается.

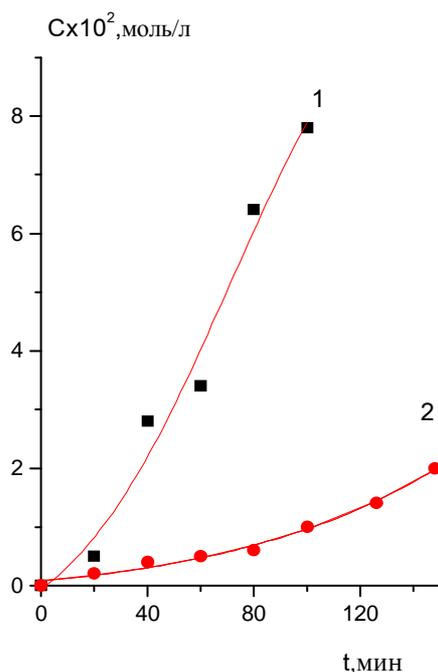


Рис. 2 Кинетические кривые полимеризации АН (С – расход мономера в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при объемном соотношении АН : ДМСО = 4:1 (1) и АН : ДЭСО = 4:1 (2) при 60°C .

Другим возможным объяснением может быть то, что полимер хорошо растворяется в ДМСО и практически не растворяется (или плохо растворяется) в ДЭСО и поэтому 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.

Следует отметить, что в изученных системах, кроме выше рассмотренных взаимодействий, может иметь место также и взаимодействие сульфоксида с акрилонитрилом. Именно конкуренцией равновесий между

различными межмолекулярными ассоциатами типа АН – сульфоксид, АН – ион металла, сульфоксид – ион металла и сульфоксид-анион соли объясняются максимумы на кинетических кривых расхода мономера [1].

**ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ ԵՎ
ԴԻԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ ԼՈՒԾՈՒՑԹՆԵՐՈՒՄ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ
ԵՎ ՑԻՆԿԻ ՆԻՏՐԱՏՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ**

Է.Ռ.ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ, Հ.Հ.ՂԱԶՈՅԱՆ և Շ.Ա.ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է այլումինի և ցինկի նիտրատներով հարուցված ակրիլոնիտրիլի անիոնային պոլիմերման կինետիկան դիմեթիլ- և դիէթիլսուլֆօքսիդների լուծույթներում: Ցույց է տրված, որ դիմեթիլսուլֆօքսիդը դիէթիլսուլֆօքսիդով փոխարինելիս պոլիմերման արագությունը նկատելիորեն փոքրանում է: Դիտարկված երևույթը կարելի է բացատրել մի կողմից՝ դիմեթիլ- և դիէթիլսուլֆօքսիդների աղերի անիոնները սովատացնելու տարբեր ընդունակություններով, իսկ մյուս կողմից՝ այդ սուլֆօքսիդներում պոլիմերի տարբեր աստիճանի լուծելիությամբ, որը բերում է պոլիմերման արագության փոքրացմանը:

**POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN SOLUTIONS OF
DIMETHYLSULFOXIDE AND DIETHYLSULDOXIDE BY NITRATES OF
ALUMINIUM AND ZINC**

E. R. SARUKHANYAN, H. H. GHAZOYAN and Sh. A. MARKARIAN

The kinetics of anionic polymerization of acrylonitrile initiated by nitrates of aluminium and zinc in solution of DMSO and DESO has been studied. It was shown that the substitution DMSO by DESO leads to decrease of polymerization rate. The phenomenon can be explained by different solvation abilities of DMSO and DESO, and also by different solubilities of polymer in these sulfoxides, which results in decrease of polymerization rate.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Маркарян Ш.А., Саруханян Э.Р., Казоян Е.А.* // ВМС, серия Б, 1995, т. 37, с. 165.
- [2] *Маркарян Ш.А., Саруханян Э.Р., Галстян А.С.* // Хим. и хим. технология, 2000, т. 43, вып. 3, с. 131.
- [3] *Габриелян Л.С., Маркарян Ш.А.* // Журнал физической химии, 2001, № 10, с. 1790.