

УДК 66.095.26+678.745

**КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА  
ПОД ВЛИЯНИЕМ БУТИЛМАГНИЙХЛОРИДА**

***И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусалимский, В. В. Мазурек***

Полимеризация акрилонитрила (АН) под влиянием магнийорганических соединений изучена очень мало; детальные исследования в этой области совершенно отсутствуют. Из литературы известна возможность получения низкомолекулярных полимеров АН под влиянием реактивов Гриньара [1, 2]. В патентных данных есть упоминания о синтезе высокомолекулярного (до 150 000) [3] и стереорегулярного [4] полиакрилонитрила (ПАН) при использовании соединений  $R\text{MgX}$  для возбуждения полимеризации.

Приступая к систематическому изучению этого вопроса, мы стремились выяснить основные закономерности полимеризации АН в системах с участием различных магнийорганических соединений. Некоторые из полученных нами результатов опубликованы в кратком изложении [5—7]. В настоящей работе подробно рассмотрена полимеризация в системе АН —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl} \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$  — толуол.

**Экспериментальная часть**

АН несколько раз обрабатывали 0,5%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1%-ным раствором соды и водой, сушили над  $\text{CaCl}_2$ , разгоняли, выдерживали над  $\text{CaH}_2$  и фракционировали. Собирали фракцию с т. кип. 77°. Очищенный мономер хранили над активированным цеолитом (На-форма, 4 Å). Перед каждым опытом АН переконденсировали в тренированный сосуд Шленка и далее дозировали в реакционные ампулы. Толуол очищали обычным способом, сушили над  $\text{CaH}_2$ , кипятили над Na и хранили в атмосфере сухого очищенного аргона. Перед каждым опытом толуол обрабатывали бутиллитием и перегоняли необходимое его количество в сосуд Шленка. Дибутиловый эфир сушили над  $\text{CaH}_2$ , кипятили над Na и разгоняли. Бутилмагнийхлорид синтезировали обычным способом в среде дибутилового эфира и применяли в виде раствора в толуоле с концентрацией 0,07—0,1 моль/л.

Трибутилдимагниййодид получали взаимодействием магния с йодистым бутилом в *n*-октане при повышенной температуре [8] и использовали в виде толуольного раствора с концентрацией 0,10—0,15 моль/л.

Диоксанат дибутилмагния получали обработкой раствора  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{MgJ}$  в углеводородной среде диоксаном [9, 10]. Анализ магнийорганических соединений производили по Гилману [11]. Полимеризацию проводили в однокамерных ампулах в толуоле при —75° (охлаждающая смесь:  $\text{CO}_2$  — этиловый спирт). В ампулу, тщательно освобожденную от влаги и воздуха, вводили из сосудов Шленка рассчитанные количества катализатора, мономера и растворителя. Ампулу запаивали и встраивали; этот момент принимали за начало полимеризации. Через определенное время ампулу вскрывали и выливали реакционную смесь в подкисленный метanol. Полученный ПАН неоднократно промывали метанолом на стеклянном пористом фильтре, сушили в вакууме при 50° и взвешивали. Во всех случаях полимер представлял собой порошок белого или слегка желтоватого цвета. Молекулярный вес ПАН определяли вискозиметрически в диметилформамиде (ДМФ) при 30° и рассчитывали по Клиленду и Стокмайеру [12].

Следует отметить, что, несмотря на нерастворимость ПАН в АН и в толуоле в обычных условиях, при проведении полимеризации в описанной системе мы не наблюдали выделения полимера в виде отдельной фазы. При концентрации полимера в реакционной смеси ниже 2% система представляет собой прозрачную, относительно подвижную желтоватую массу. При большей концентрации полимера образуется неподвижный гель.

### Результаты и их обсуждение

Высокая скорость полимеризации в системах АН — металлоорганическое соединение обычно исключает возможность изучения кинетики процесса. В подобных случаях чаще всего ограничиваются исследованием зависимости коэффициента полимеризации ПАН от условий эксперимента [13, 14]. Единственный известный пример изучения кинетики полимеризации в системах данного типа — полимеризация АН, инициированная натриймалоновым эфиrom [15]; этот процесс в использованных авторами условиях ( $-40^\circ$ , ДМФ) приводит к образованию низкомолекулярных полимеров (мол. вес до 2000).

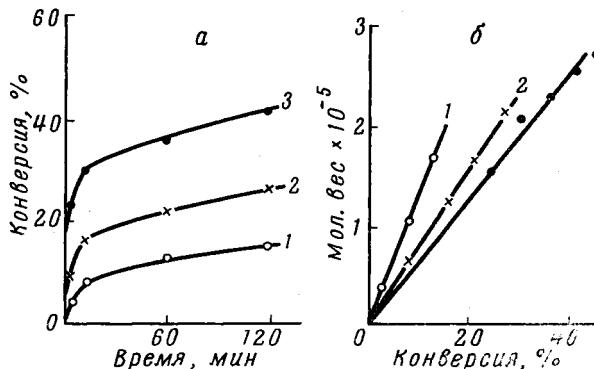


Рис. 1. Кинетика процесса (а) и зависимость молекулярного веса полимера от конверсии (б) при полимеризации АН в толуоле при  $-75^\circ$  под влиянием  $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl} \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$  (1),  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Mg}_2\text{I}$  (2) и  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$  — диоксаната (3)

Концентрация (моль/л): катализатор — 0,01;  
мономер — 1,5

Перед выбором конкретной системы для более подробного изучения нами были проведены эксперименты с различными возбудителями типа  $\text{RR}'\text{Mg}$ . Как следует из примеров, приведенных на рис. 1, а, эффективность полимеризации АН в значительной мере определяется природой возбудителя. Общим для всех указанных случаев является резкое замедление процесса после короткого периода быстрой полимеризации и линейное возрастание молекулярного веса полимеров с конверсией (рис. 1, б) \*. Мы сосредоточились на изучении полимеризации АН под влиянием бутилмагнийхлорида, поскольку данный катализатор отличается относительно меньшей активностью. Это облегчило получение воспроизводимых результатов в области низких конверсий и позволило прийти к данным, необходимым для суждения о механизме процесса.

Полимеризацию проводили при концентрации мономера и катализатора 1—2,5 и 0,003—0,01 моль/л соответственно. На основании данных, полученных для самой начальной стадии процесса, где почти во всех сериях опытов установлена линейная зависимость конверсии от времени

\* Далее будет показано, что затухание полимеризации вызвано изменением фазового состояния системы, а не реакциями обрыва.

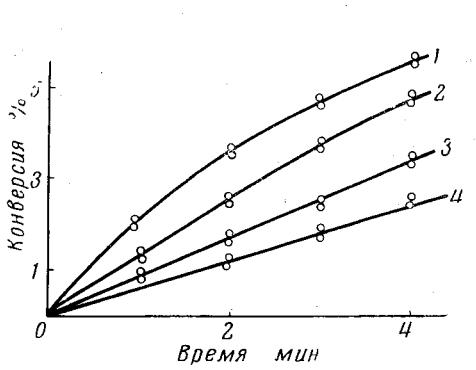


Рис. 2

Рис. 2. Влияние концентрации катализатора на кинетику полимеризации АН в толуоле при  $-75^{\circ}$

Концентрация (моль/л): мономер — 1,5; катализатор: 1 — 0,01; 2 — 0,0065; 3 — 0,004; 4 — 0,003

Рис. 3. Влияние концентрации мономера на кинетику полимеризации АН в толуоле при  $-75^{\circ}$

Концентрация (моль/л): катализатор — 0,005; мономер: 1 — 2,5; 2 — 2,0; 3 — 1,5; 4 — 1,0

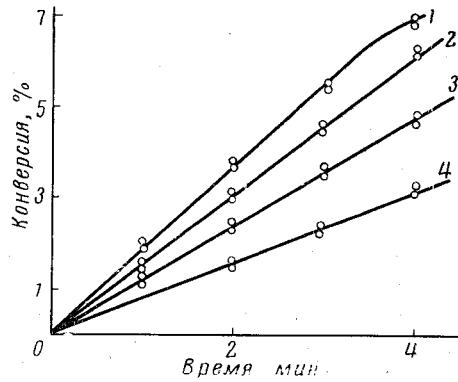


Рис. 3

(рис. 2 и 3), найдены порядки реакции по катализатору (1,06) и мономеру (1,98) (рис. 4). Это приводит к следующему выражению для общей скорости полимеризации:

$$w = K[C][M]^2, \quad (1)$$

где  $K$  — суммарная константа скорости процесса. Аналогичное уравнение было получено для полимеризации в системе АН — ДМФ — натриймалоновый эфир [15].

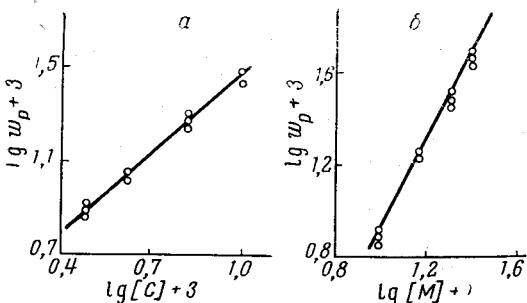


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации АН в толуоле при  $-75^{\circ}$ : а — от концентрации катализатора; концентрация мономера 1,5 моль/л; б — от концентрации мономера; концентрация катализатора 0,005 моль/л

мономера 1,5 и возбудителя 0,005 моль/л и при продолжительности опыта 17 час.;  $[\eta]$  полимера — 1,9. По данным скоростной седиментации, этот образец характеризуется чрезвычайно узким МВР, лежащим в пределах точности ультрацентрифуги \*.

Таким образом, данные рис. 1, б, независимость коэффициента полимеризации от концентрации возбудителя и узкое МВР полимера свиде-

дствуют о том, что молекулярный вес полимера в начальной стадии процесса практически не зависит от концентрации реагентов (рис. 5). Для одного из образцов полимеров, полученных при относительно невысокой конверсии (26%), было изучено молекулярновесовое распределение (МВР). Полимер был получен при концентрации

мономера 1,5 и возбудителя 0,005 моль/л и при продолжительности опыта

\* Седиментационный анализ выполнен В. Н. Шадриным в лаборатории С. Е. Бресслера, которым авторы выражают глубокую признательность.

тельствуют об отсутствии реакций ограничения роста цепи. Этот факт должен был бы иметь своим следствием совпадение экспериментально установленных значений молекулярных весов полимеров ( $M_a$ ) с величинами, рассчитанными теоретически ( $M_t$ ) по формуле

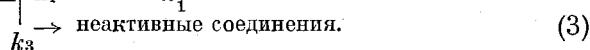
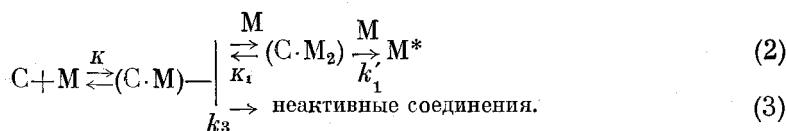
$$\bar{P}_n = \delta \frac{M}{C},$$

где  $\bar{P}_n$  — среднечисленный коэффициент полимеризации,  $M$  и  $C$  — число молей мономера и катализатора,  $\delta$  — конверсия. В этом случае мы имели бы

$$R = \frac{M_a}{M_t} \approx 1.$$

Однако, как следует из наших данных, величина  $R$  оказалась близкой к 100. Следовательно, лишь  $\sim 0,01$  исходного катализатора образует растущие цепи (реакция инициирования), а основная его часть необратимо дезактивируется (реакция гибели катализатора). Узкое МВР указывает, что обе эти реакции протекают с большой скоростью.

При построении общей кинетической схемы необходимо также учитывать следующее обстоятельство. Из уравнения (1) и независимости величины  $M_a$  от концентрации мономера следует, что  $[M]$  влияет на скорость образования активных центров, т. е. на реакцию инициирования. Поскольку реакции инициирования и гибели инициатора являются конкурирующими, отношение их скоростей определяет долю активных центров от общего количества катализатора. Поэтому второй порядок реакции полимеризации по мономеру может быть обусловлен высоким порядком реакции инициирования по мономеру, что возможно при протекании реакций инициирования (2) и гибели инициатора (3) через стадию образования промежуточных комплексов:



Здесь  $(C \cdot M)$  и  $(C \cdot M_2)$  — промежуточные комплексы,  $K$  и  $K_1$  — константы равновесия реакций образования комплексов,  $k'_1$  и  $k_3$  — константы скоростей реакций превращения соответствующих комплексов,  $M^*$  — активные центры. Отметим, что химизм реакции (3) пока не представляется ясным; ее существование вытекает из кинетических данных.

В соответствии с реакциями (2) и (3) скорости инициирования ( $w_1$ ) и гибели катализатора ( $w_3$ ) выражаются уравнениями:

$$w_1 = K K_1 k'_1 [C] [M]^3 \quad (4)$$

$$w_3 = K k_3 [C] [M]. \quad (5)$$

Как мы отмечали, доля катализатора, превратившегося в активные центры, определяется отношением скоростей реакций инициирования и гибели катализатора, т. е.

$$\frac{w_1}{w_3} = \frac{k_1}{k_3} [M]^2, \quad (6)$$

где  $k_1 = K_1 k'_1$ .

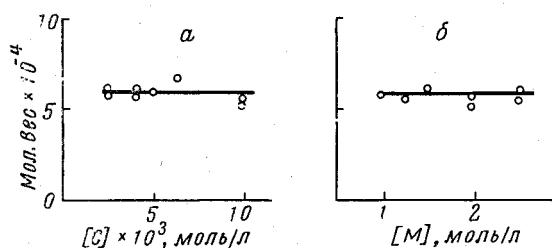


Рис. 5. Зависимость молекулярного веса полимеров при полимеризации АН в толуоле: *а* — от концентрации катализатора; концентрация мономера 1,5 моль/л; *б* — от концентрации мономера; концентрация катализатора 0,005 моль/л. Температура полимеризации — 75°; Продолжительность опытов 3 мин.

Концентрацию активных центров можно выразить следующим образом:

$$[M^*] = \frac{w_1}{w_3} [C] = \frac{k_1}{k_3} [C] [M]^2. \quad (7)$$

Независимость скорости реакции роста от концентрации мономера можно объяснить ее протеканием в две стадии при условии, что скорость определяется второй стадией:



Скорость реакции роста выражается уравнением:

$$w_2 = \frac{K_2 k_2 [M][M^*]}{K_2 [M] + 1}. \quad (9)$$

При условии  $K_2[M] \gg 1$  уравнение (9) перейдет в (10)  $w_2 = k_2[M^*]$ .

Комбинируя уравнения (7) и (10), получим следующее выражение для общей скорости полимеризации:

$$w = k_2 - \frac{k_1}{k_3} [C] [M]^2. \quad (1a)$$

Уравнение (6), характеризующее эффективность реакции инициирования, обычным образом связано с величиной  $R$ :

$$\frac{k_1}{k_3} [M]^2 = \frac{1}{R}. \quad (6a)$$

Действительно, как показывает эксперимент, между величинами  $1/R$  и  $[M]^2$  существует линейная зависимость (рис. 6). Это обстоятельство

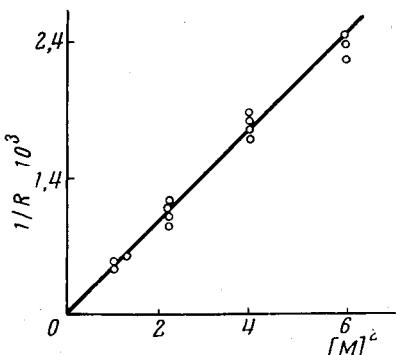


Рис. 6. Определение отношения  $k_1/k_3$

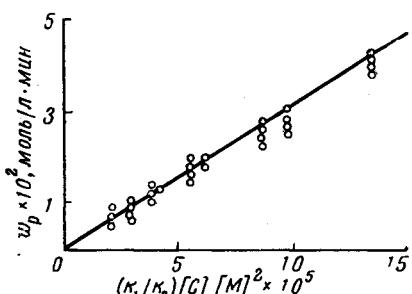


Рис. 7. Определение константы скорости роста

является серьезным подтверждением предложенной выше схемы полимеризации в рассматриваемой системе. Как следует из рис. 6, отношение  $k_1/k_3$  оказалось в наших условиях равным 0,0043. Эта величина была далее использована для графического определения константы скорости реакции роста, для которой при  $-75^\circ$  установлено значение  $350 \text{ мин}^{-1}$  (рис. 7).

Описание выше закономерности и их интерпретация характеризуют только самый начальный период процесса, когда конверсия не превышает 4–6 %. При дальнейшем его развитии, вследствие нерастворимости ПАН

в толуоле и желатинизации реакционной смеси, скорость полимеризации начинает контролироваться диффузией мономера к активным центрам что отчетливо иллюстрируется изменением характера кинетических кривых (рис. 1, a). В зависимости от концентрации исходных реагентов и от природы возбудителя реакция практически останавливается при конверсии 40—60 %. В согласии с предложенным объяснением находится тот факт, что при относительно больших глубинах превращения мономера молекулярный вес ПАН (в отличие от начальной стадии полимеризации) оказывается зависящим от концентрации мономера (см. таблицу).

Необходимо отметить, что представление о протекании полимеризации в анионных системах через стадию образования промежуточных комплексов широко развито в исследованиях Короткова, в частности на примерах диеновых углеводородов и акриловых эфиров (см., например, [16—18]).

### Выводы

- Изучена кинетика полимеризации в системе акрилонитрил — бутилмагнийхлорид — толуол при  $-75^{\circ}$ .

- Предложен механизм процесса, в соответствии с которым элементарные акты полимеризации протекают через стадию образования промежуточных комплексов.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13 V 1965

### ЛИТЕРАТУРА

- R. Beaman, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3115, 1948.
- С. Д. Савранская, М. А. Аскarov, Т. Х. Азизханов, Физика и химия природных и синтетических полимеров, Ташкент, 1962, вып. 1, стр. 183.
- Япон. пат. 13445, 1961; Chem. Abstrs., 56, 472, 1962.
- Англ. пат. 934469, 1963; Organometallic Compounds, 1963, № 9.
- Б. Л. Ерусалимский, И. В. Кулевская, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Авт. свид. 166491, 1964.
- Б. Л. Ерусалимский, И. В. Кулевская, Высокомолек. соед., 7, 184, 1965.
- И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусалимский, Тез. докл. XII научн. конф. ИВС АН СССР, Л., 1965, стр. 31.
- D. Bryce-Smith, G. Cox, J. Chem. Soc., 1958, 1050.
- W. Strohmeier, Chem. Ber., 88, 4218, 1955.
- W. Strohmeier, F. Seifert, Chem. Ber., 94, 2356, 1961.
- H. Gilman, E. Zoellner, J. Dickey, J. Amer. Chem. Soc., 51, 1576, 1929.
- R. Cleland, W. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
- B. A. Feit, A. Zilkha, J. Appl. Polymer Sci., 7, 287, 1963.
- A. Ottolenghi, A. Zilkha, J. Polymer Sci., A1, 687, 1963.
- R. Cundall, D. Eley, J. Worral, J. Polymer Sci., 58, 869, 1962.
- А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомолек. соед., 1, 46, 1959.
- А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960, секция II, стр. 208; J. Polymer Sci., 53, 217, 1961.
- З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 55.

KINETICS OF ACRYLONITRILE POLYMERIZATION CAUSED  
BY BUTYLMAGNESIUMBROMIDE  
*I. V. Kulevskaya, B. L. Erusalimskii, V. V. Mazurek*

Summary

It was studied acrylonitrile polymerization in toluene caused by butylmagnesium-chloride at  $-75^{\circ}\text{C}$ . The mechanism of polymerization is proposed involving elementary steps through intermediate complexes. For the initial stage of polymerization it was shown the first order on catalyst and second on monomer. The molecular weight of the polymers exceeds 200 000.

Зависимость молекулярного веса от концентрации полимера при полимеризации в системе  
АН —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl} \cdot (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$  при  $-75^{\circ}$   
([C] = 0,005 моль/л)

Продолжительность полимеризации, часы	[M], моль/л	Конверсия, %	[η]	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$
2	1,0	13,4	1,47	118
	2,5	16,8	1,91	165
17	1,0	23,0	2,05	182
	2,0	22,0	2,20	200
	2,5	23,2	2,34	218