

УДК 66.095.26+678.745

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ АГЕНТОВ
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛОНИТРИЛА, ИНИЦИИРОВАННУЮ
МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусламский, В. М. Алексеев

В наших прежних публикациях [1—5] приведены данные об условиях синтеза высокомолекулярного полиакрилонитрила в системах с участием различных магнийорганических соединений и о механизме этих процессов. Полимеризация в углеводородной среде при -75° характеризуется высокой начальной скоростью, относительно быстрым затуханием процесса и наличием предела конверсии, который в зависимости от природы инициатора и концентрации реагентов составляет 40—60%. Как следует из полученных результатов, это явление обусловлено постепенной желатинизацией реакционной смеси и затрудненностью доступа мономера к активным центрам. Вторая особенность полимеризации в системах акрилонитрил (АН) — RMgX — углеводород состоит в отсутствии заметных признаков дезактивации растущих цепей наряду с существованием реакции гибели исходного инициатора. Последнее вытекает из большого различия между экспериментальным значением молекулярного веса полимера (M_0) и теоретической величиной (M_t), которая может быть рассчитана по формуле

$$M_t = x \frac{M \cdot m}{C},$$

где M — число молей мономера, C — число молей инициатора, m — молекулярный вес мономера, x — конверсия. Отношение M_0 / M_t , которое мы будем далее обозначать через R , в использованных условиях приближается к 100.

Поводом для изучения влияния комплексообразующих агентов на полимеризацию в указанных системах явился установленный нами факт резкого увеличения эффективности процесса при проведении его в среде диметилформамида (ДМФА), где полная конверсия достигается за доли минуты. Это можно было бы объяснить повышением полярности среды и растворимостью полимера в ДМФА. Следовало, однако, считаться с возможностью образования новых инициирующих агентов с участием ДМФА. Для выяснения истинной природы данного явления мы изучили влияние малых количеств ДМФА на полимеризацию в системах АН — RMgX — толуол и обнаружили его активирующее действие уже при концентрациях, близких к концентрации магнийорганического соединения [3, 4]. Это обусловило целесообразность более детального исследования влияния ДМФА и других оснований Льюиса на полимеризацию АН в углеводородной среде. Среди использованных соединений активирующее действие на полимеризацию в подобных системах установлено также для диметилсульфоксида (ДМСО).

В настоящей статье изложены полученные экспериментальные результаты и высказаны соображения о механизме процесса в присутствии ДМФА и ДМСО*.

Экспериментальная часть

Очистка мономера, растворителя, синтез инициаторов и методика полимеризации описаны в [5]. ДМФА и ДМСО разгоняли в вакууме, среднюю фракцию обрабатывали CaH_2 , вторично разгоняли и сушили над активированной Al_2O_3 и над цеолитом. Непосредственно перед применением эти агенты снова разгоняли в вакууме и отбирали фракции с т. кип. 27–28°/1 мм (ДМФА) и 50°/3 мм (ДМСО). Этилацетат кипятили с уксусным ангидридом, разгоняли на ректификационной колонке, обрабатывали поташом, вторично разгоняли и сушили над CaH_2 . Триэтиламин обрабатывали щелочью, разгоняли на колонке, сушили над CaH_2 и над цеолитом.

Все основания Льюиса использовали в виде толуольных растворов концентрацией 0,08–0,16 моль/л и дозировали из сосудов Шленка в реакционные ампулы, содержащие инициатор и растворитель при -75° ; затем вводили мономер. Обработка полимера описана в [5]. Молекулярный вес его рассчитывали по Клиленду и Стокмайеру [8].

Результаты и их обсуждение

Системы с участием ДМФА и ДМСО. Полимеризацию проводили при концентрации мономера 0,5–1,5, инициатора 0,005–0,01, ДМФА и ДМСО 0,005–0,1 моль/л в толуольном растворе при -75° . Высокая скорость процесса в присутствии указанных комплексообразующих агентов (КА) чрезвычайно затрудняет получение надежных кинетических данных, которые могли бы характеризовать начальную стадию реакции. Поэтому зависимость эффек-

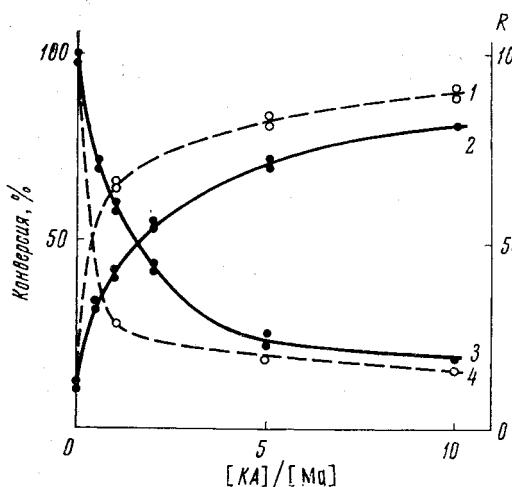


Рис. 1

Рис. 1. Влияние ДМФА (2, 3) и ДМСО (1, 4) на скорость процесса (1, 2) и отношение R (3, 4) при полимеризации АН в толуоле под влиянием трибутилдимагниййодида при -75°

Концентрация (моль/л): возбудитель 0,01, мономер 1,5; продолжительность опытов 5 мин.

Рис. 2. Зависимость R_0/R от v/v_0 при полимеризации АН в толуоле под влиянием трибутилдимагниййодида при -75°

Концентрация (моль/л): возбудитель 0,01, мономер 1,5. R_0 и v_0 — величины, полученные в отсутствие КА; R и v — в присутствии ДМФА (1) и ДМСО (2)

тивности полимеризации от природы и концентрации реагентов оценивали по конверсии за 5 мин.

Для всех использованных магнийорганических соединений установлено ускорение полимеризации в присутствии ДМФА и ДМСО, чему сопут-

* Данные о влиянии ДМСО на полимеризацию АН, инициированную магнийорганическими соединениями, были нами приведены в сжатом виде в [6, 7].

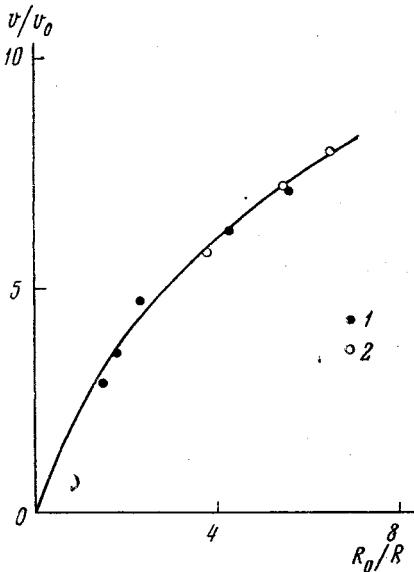


Рис. 2

Таблица 1

Влияние ДФА на полимеризацию в системах АН — RMgX — толуол при -75°

(Продолжительность опытов 5 мин.)

Концентрация мономера, моль/л	RMgX	[ДМФА] [RMgX]	Конверсия, %	$M \cdot 10^{-3}$	R
1,5	$(C_4H_9)_3Mg_2J^*$	0	11,0	88,9	101
1,5		0	12,0	85,2	89
1,5		0,5	33,6	184,0	69
1,5		0,5	30,0	186,3	71
1,5		1,0	39,5	194,7	62
1,5		1,0	41,7	184,0	56
1,5		2,0	53,3	185,2	44
1,5		2,0	55,1	186,3	42
1,5		5,0	71,5	131,6	23
1,5		5,0	70,5	141,6	25
1,5		10,0	81,0	126,2	19
0,5		0	5,2	12,6	91
0,5		0	4,8	10,2	80
0,5		10,0	92,0	81,0	35
0,5		10,0	98,5	71,0	27
1,5	Диоксанат $(C_4H_9)_2Mg^*$	0	27,4	182,4	84
1,5		0	28,0	171,5	77
1,5		1,0	52,5	—	—
1,5		1,0	58,0	204,0	44
1,5	$C_4H_9MgCl \cdot (C_4H_9)_2O^{**}$	0	5,8	93,4	101
1,5		0	5,4	90,0	105
1,5		1,0	25,0	163,0	41
1,5		1,0	24,9	—	—

* Концентрация 0,01 моль/л.

** Концентрация 0,005 моль/л.

Таблица 2

Влияние ДМСО на полимеризацию в системах АН — RMgX — толуол при -75° *

(Продолжительность опытов 5 мин.)

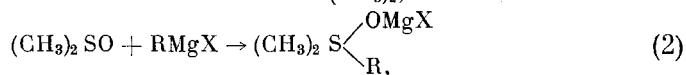
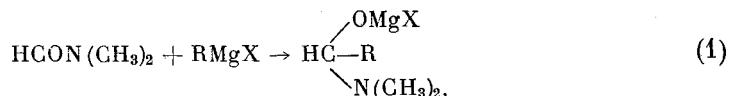
Концентрация мономера, моль/л	RMgX	[ДМСО] [RMgX]	Конверсия, %	$M \cdot 10^{-3}$	R
1,5	$(C_4H_9)_3Mg_2J^{**}$	1,0	65,0	147,0	28,5
1,5		1,0	64,5	—	—
1,5		5,0	80,5	125,5	19,2
1,5		5,0	83,0	—	—
1,5		10,0	90,6	117,0	16,4
1,5		10,0	89,5	—	—
0,5		10,0	100,0	100,0	37,7
0,5		10,0	98,2	120,0	46,2
1,5	Диоксанат $(C_4H_9)_2Mg^{**}$	5,0	80,0	151,0	23,8
1,5		10,0	92,6	138,0	18,7
1,5	$C_4H_9MgCl \cdot (C_4H_9)_2O$	5,0***	51,0	164,0	20,3
1,5		10,0**	85,4	144,0	21,7

* Опыты, проведенные с теми же возбудителями в отсутствие комплексообразующих агентов, приведены в табл. 1.

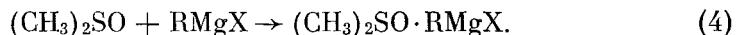
** Концентрация RMgX 0,01 моль/л.

*** Концентрация RMgX 0,005 моль/л.

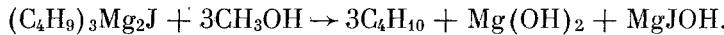
ствует уменьшение величины R (табл. 1, 2, рис. 1). Это можно объяснить либо значительным увеличением константы скорости роста (k_2) при существенной роли передачи цепи на КА, либо увеличением числа активных центров при относительно малом изменении величины k_2 . Сопоставление соответствующих величин (рис. 2) делает более вероятным второе предположение. Конечно, данные рис. 2 могут быть использованы лишь для качественных выводов, так как фактическое время достижения конверсии, фиксированной в использованных опытах, тем меньше, чем выше концентрация КА. Следовательно, при принятом способе оценки средней скорости в эту величину вносится ошибка, возрастающая с повышением концентрации КА. По-видимому, именно этим обусловлен характер кривой на рис. 2. Ускорение полимеризации в присутствии каталитических количеств ДМФА и ДСМО указывает на появление новых инициирующих веществ, реакция образования которых может протекать по одному из двух путей: в результате присоединения RMgX к ДМФА или ДСМО с разрывом связей $\text{C}=\text{O}$ (1) и $\text{S}=\text{O}$ (2) соответственно:



или образования координационных комплексов типа:



Для выбора между этими реакциями следовало установить, сохраняют ли свою активность реакционные смеси RMgX — КА — толуол, выдержаные короткое время при комнатной температуре, когда, как известно, имеют место реакции (1) и (2). Как оказалось, такие реакционные смеси практически инертны по отношению к АН. Следовательно, в используемых для полимеризации условиях реакция между компонентами возбудителя ограничивается образованием координационных комплексов*. Этот вывод подтверждается данными анализа газообразных продуктов разложения смеси $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Mg}_2\text{J}$ — ДМФА метиловым спиртом. Если такой обработке подвергнуть смесь магнийорганического соединения с ДМФА, приготовленную при -75° (естественно, что и разложение должно быть проведено при той же температуре), то в выделившемся газе удается обнаружить почти теоретическое количество бутана, образовавшегося по реакции:



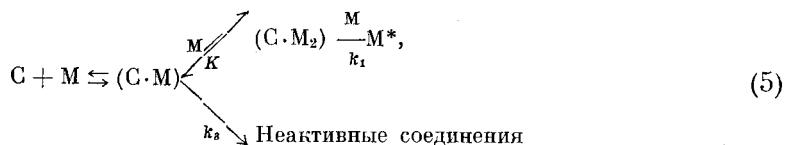
Это указывает на практически полное отсутствие взаимодействия ДМФА с магнийорганическим соединением по реакции (1). Повышение температуры приводит к падению выхода бутана вследствие частичного протекания реакции (1)

Температура опыта, $^\circ\text{C}$	-75	-50	-30	.
Выход C_4H_{10} , % от теоретич.	96	82	13	

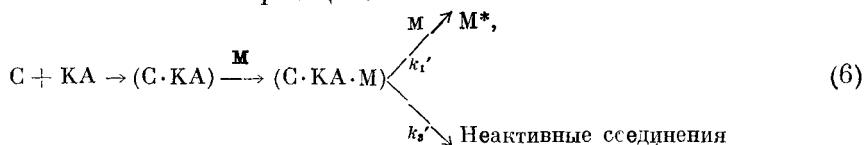
Как показывают данные, приведенные на рис. 1, величина R стремится к некоторому предельному значению, которое для обоих КА приближается к 20. Следовательно, и в этом случае, как и в отсутствие КА, имеет

* Хоген-Эш и Смид [9], исследовавшие влияние ДМСО на спектры поглощения раствора флуорениллития (FLi) в диоксане в УФ-области, предполагают, что ДМСО вызывает переход «контактных» ионных пар в «разделенные» $\text{F}^-(\text{DMCO})\text{Li}^+$. Результаты цитированной работы в равной мере можно объяснить образованием координационных комплексов типа $\text{F}^-(\text{Li}\cdot\text{DMCO})^+$.

место реакции дезактивации исходного возбудителя, конкурирующая с актом инициирования. Результаты, полученные ранее для системы АН — C_4H_9MgCl — толуол, позволили нам предложить следующую схему, учитывающую реакцию гибели инициатора [4, 5]:



где С — инициатор, М — мономер, $(C \cdot M)$ и $(C \cdot M_2)$ — промежуточные комплексы, M^* — активный центр, K — константа равновесия, k_1 и k_3 — константы скоростей реакций инициирования и дезактивации соответственно. В системах с участием КА необходимо считаться с возможностью протекания аналогичных реакций:



где k_1' и k_3' — константы скоростей реакций инициирования и дезактивации соответственно. Естественно, что приведенные схемы не следует рассматривать изолированно. Вероятно, в системах с участием КА активные центры различной природы ($RMgX$ и $RMgX \cdot KA$) находятся в состоянии равновесия.

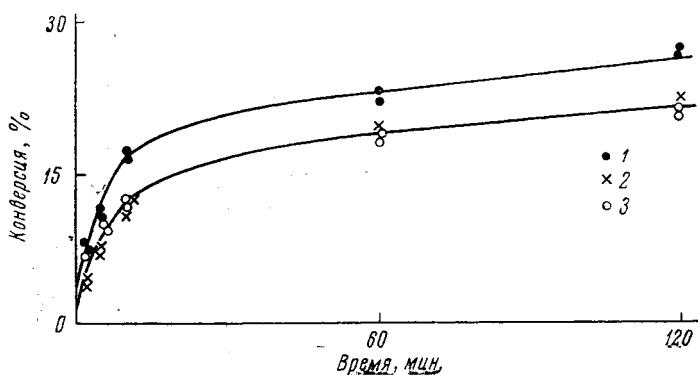


Рис. 3. Кинетика полимеризации АН в толуоле под влиянием трибутилдимагниййодида при -75° в отсутствие КА (1), в присутствии триэтилацетата (2) и триэтиламина (3).

Концентрация (моль/л): возбудитель 0,01; КА 0,01; мономер 1,5

Как мы уже отмечали, основной причиной ускоряющего влияния ДМФА и ДМСО является увеличение числа активных центров. Это означает, что в случае справедливости схем (5) и (6) должно соблюдаться условие $Kk_1' / k_3 < k_1' / k_3'$. Необходимо остановиться на еще одной особенности, отличающей полимеризацию в присутствии ДМФА и ДМСО. В этих случаях, в отличие от систем без их участия, процесс может быть доведен до 100%-ной конверсии мономера. Остановку полимеризации до полного исчерпания мономера мы объяснили ранее [4, 5] желатинизацией реакционных смесей и иммобилизацией вследствие этого активных центров. По-видимому, величина предельной конверсии определяется по крайней мере двумя факторами: молекулярным весом полимера и его концентрацией в системе. Как следует из приведенных выше результатов (табл. 1 и 2), высокая конверсия достигается при образовании полимеров с наименьшим молекулярным весом, причем именно в тех случаях, когда

концентрация полимера в реакционной смеси сравнительно невелика. Заметим, что при продолжительности опытов порядка 5 мин. конверсия в отсутствие ДМФА и ДМСО еще далека от своего предела. Напротив, полимеризация с участием этих агентов, вероятно, практически полностью завершается уже в течение указанного времени. Об этом свидетельствуют данные, полученные нами для системы АН — ДМСО — $(C_4H_9)_3Mg_2J$ — толуол, где при $[DMCO] / [RMgX] = 1$ и концентрациях мономера и магнийорганического соединения 1,5 и 0,010 моль/л соответственно выходы полимера за 5 и 120 мин. оказались одинаковыми (64—65%).

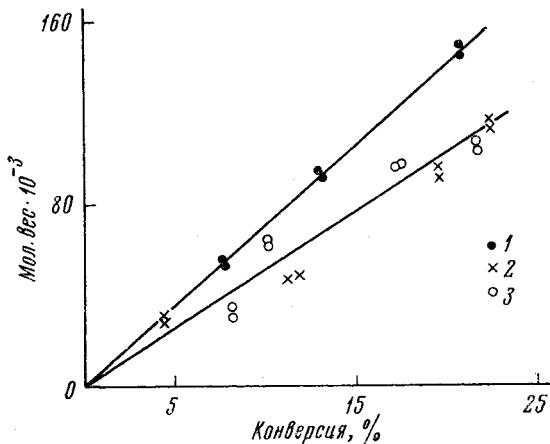


Рис. 4. Зависимость молекулярного веса полимера от конверсии при полимеризации АН в толуоле под влиянием трибутилдимагниййодида при -75° в отсутствие КА (1) и в присутствии этилацетата (2) и триэтиламина (3). Концентрации см. по рис. 3

Системы с участием триэтиламина и этилацетата*. Поскольку эффекты ускорения полимеризации, в принципе, могли ожидаться и для других комплексообразующих агентов, мы провели аналогичные опыты с триэтиламином и с этилацетатом. Оказалось, что эти соединения не оказывают существенного влияния на полимеризацию АН, инициированную магнийорганическими соединениями в углеводородной среде (рис. 3 и 4).

Выводы

1. Каталитические количества диметилформамида (ДМФА) и диметилсульфоксида (ДМСО) ускоряют полимеризацию акрилонитрила, инициированную магнийорганическими соединениями в углеводородной среде при низкой температуре.
2. Эффект ускорения обусловлен образованием комплексов типа $RMgX \cdot DMFA$ и $RMgX \cdot DMCO$, обладающих повышенной инициирующей активностью.
3. Триэтиламин и этилацетат не оказывают существенного влияния на полимеризацию в системах акрилонитрил — $RMgX$ — углеводород.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 XI 1965

* Настоящий раздел работы проведен при участии Л. Н. Фурман.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Ерусалимский, И. В. Кулевская, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Авт. свид. 166491, 1964; Бюлл. изобретений, 1964, № 22, 59.
2. Б. Л. Ерусалимский, И. В. Кулевская, Высокомолек. соед., 7, 184, 1965.
3. И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусалимский, Тезисы докл. XII научн. конф. ИВС АН СССР, Л., 1965, стр. 31.
4. Б. Л. Ерусалимский, И. В. Кулевская, В. В. Мазурек, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
5. И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусалимский, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., 8, 876, 1966.
6. Б. Л. Ерусалимский, И. В. Кулевская, С. К. Камалов, С. Я. Френкель, Авт. свид. 179925, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 6, 75.
7. Б. Л. Ерусалимский, И. В. Кулевская, Высокомолек. соед., 7, 184, 1966.
8. R. Cleland, W. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
9. T. Hogen-Esch, J. Smid, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965.

THE EFFECT OF COMPLEXING AGENTS ON ACRYLONITRILE POLYMERIZATION INITIATED WITH ORGANOMAGNESIUM COMPOUNDS

I. V. Kulevskaya, B. L. Erusalimskii, V. M. Alekseev

Summary

Catalytic quantities of dimethylformamide (DMFA) and dimethylsulphoxide (DMSO) accelerate acrylonitrile polymerization with organomagnesium compounds in hydrocarbon medium at -75°C . The acceleration effect is related to formation of complexes $\text{RMgX} \cdot \text{DMFA}$ and $\text{RMgX} \cdot \text{DMSO}$ with higher initiation activity as compared with usual magnesiumorganic compounds. The reaction can proceed up to 100% conversion and the polymer molecular weight $4.2 - 4.8 \times 10^5$. Triethylamine and ethylacetate do not substantially influence the polymerization in systems acrylonitrile — RMgX — hydrocarbon.