

УДК 541.64:678.745

РОЛЬ АКТОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

*И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусламский*

При исследовании полимеризации акрилонитрила (АН) под действием магнийорганических соединений в толуоле установлено [1—3], что процесс характеризуется быстрым инициированием при низкой степени использования возбудителя на реакцию образования растущих цепей (порядка нескольких процентов) \*. Это явление обусловлено побочными реакциями, природа которых недостаточно ясна. Недавно Цурута и сотр. [4]

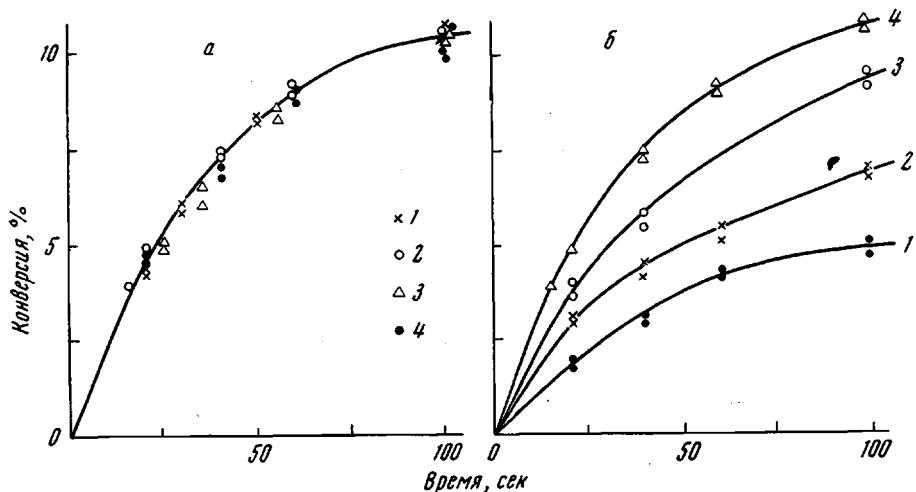


Рис. 1. Кинетика полимеризации в системе АН — трибутилдимагнийиодид — толуол при  $-75^{\circ}$

Концентрация, моль/л: а — мономер: 1 — 2,0; 2 — 1,5; 3 — 1,0; 4 — 0,5; возбудитель — 0,01;  
б — мономер — 1,5; возбудитель: 1 — 0,004, 2 — 0,006, 3 — 0,008, 4 — 0,010

показали, что реакция АН с *n*-бутилмагнийбромидом протекает по двум направлениям — металлация мономера и присоединение металла килла по двойной связи. Авторы исходят из допущения, что металлация мономера равнозначна дезактивации инициатора и оценивают эффективность инициирования *F* по соответствующей разности. При таком расчете величина *F* оказывается гораздо более высокой (десятки процентов). Большое расхождение между величинами *F*, полученными тем и другим путем, нетрудно объяснить образованием низкомолекулярных продуктов уплотнения

\* Последнее следует из сопоставления расчетного и экспериментального молекулярных весов полимеров.

АН, которые обычно не принимаются во внимание. В связи с этим представляло интерес выяснить относительную роль реакций олигомеризации в системах данного типа, что ранее не подвергалось изучению.

Как показано в настоящей работе на примере системы АН — трибутилдимагнийиодид — толуол \*, основная часть магнийорганического инициатора действительно расходуется на образование соединений со степенью оли-

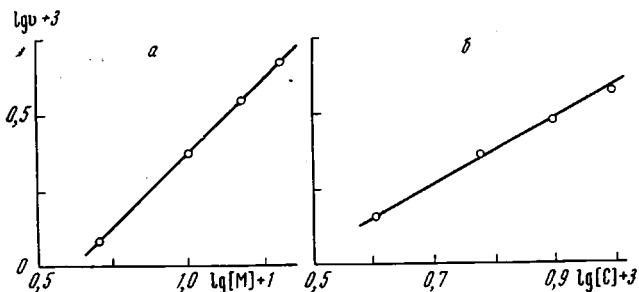


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации АН от концентрации мономера (а) и возбудителя (б)

Концентрация, моль/л: а — возбудитель — 0,010; б — мономер — 1,5

гомеризации 2—3. Установлена также необоснованность утверждения о пассивности металлизированных молекул АН; по-видимому, они участвуют в образовании олигомеров и полимеров в функции инициатора или мономера.

### Экспериментальная часть

Подготовка исходных реагентов описана в [1, 2]. В отличие от предыдущей работы в настоящем исследовании использовали гептановые растворы трибутилдимагнийиодида. Концентрацию инициатора выражали через содержание грамм-эквивалентов  $\text{mg-C}_4\text{H}_9$  на 1 л раствора.

Полимеризацию проводили под аргоном в ампулах с самозатягивающимися пробками с применением перемешивания магнитной мешалкой. Реагенты вводили из сосудов Шленка. После загрузки растворителя и катализатора ампулу помещали в сосуд Дьюара с заданной температурой, включали перемешивание, быстро вводили мономер и одновременно включали секундомер. Через определенное время реакционную смесь разлагали спиртом с помощью шприца, что позволяло провести эту операцию за 1—2 сек. После осаждения и промывки полимера олигомеры отделяли от жидкой фазы выпариванием растворителя и экстракцией остатка дихлором. Молекулярный вес полимеров и олигомеров определяли вискосиметрически [5] и криоскопически соответственно. Из этих данных найдены величины эффективности инициирования реакций образования олигомера и полимера ( $F_{\text{ол}}$  и  $F_{\text{п}}$ ).  $F_{\text{п}}$  рассчитана из отношения теоретического молекулярного веса к экспериментальному [3].

### Результаты и их обсуждение

Полимеризацию проводили при концентрации мономера 0,5—2,0 и возбудителя 0,004—0,010 моль/л в толуоле при  $-75^{\circ}$ . Результаты приведены на рис. 1—3.

Изучена зависимость скорости полимеризации в начальном периоде процесса от концентрации мономера и возбудителя (рис. 2). Для начальной скорости найден порядок 0,98 по возбудителю и 1,0 по мономеру, что приводит к следующему уравнению:  $-d[M]/dt = K \cdot [C] \cdot [M]$ , где  $K$  — общая константа скорости реакции. Установлена независимость степени полимеризации АН при постоянной продолжительности процесса от кон-

\* Литературные данные о полимеризации в системе АН — трибутилдимагнийиодид ограничиваются краткими замечаниями в работах [1—3].

центрации мономера (рис. 3, а). Следовательно, первый порядок реакции полимеризации по мономеру обусловлен влиянием концентрации мономера на отношение скоростей реакций инициирования и дезактивации инициатора, т. е. на число активных центров реакции роста (рис. 3, в).

Специальный эксперимент был поставлен для установления превращения metallированного мономера. При справедливости допущения об от-

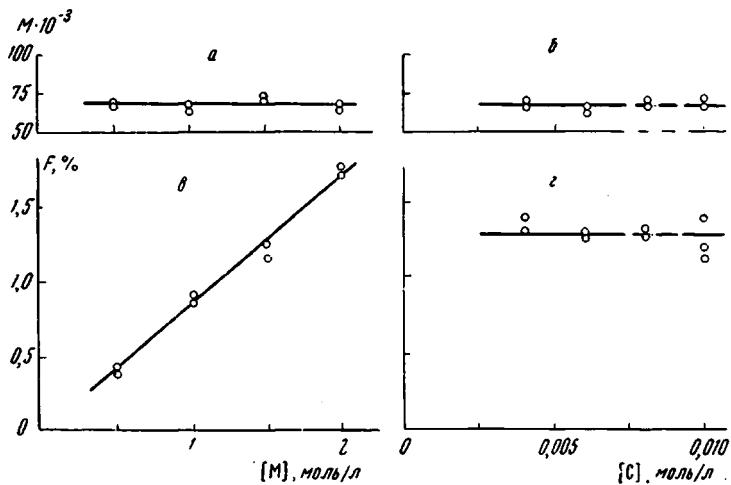


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полимера  $M$  и эффективности инициирования  $F$  при полимеризации в системе АН — трибутилдимагнийиодид — толуол при  $-75^\circ$  от концентрации мономера (а, в) и возбудителя (б, г).

Концентрация, моль/л: а, в — возбудитель — 0,010; б, г — мономер — 1,5; длительность процесса — 100 сек.

существии его участия в дальнейших реакциях в жидкой фазе должны были оставаться соединения с активной связью углерод — металл. Это предположение было проверено на примере системы АН — трибутилдимагнийиодид — гептан при отношении  $[M]/[C] = 5$  при комнатной температуре, т. е. в условиях, близких к тем, которые использовал Цурута. Гептан выбран как среда, в которой олигомеры АН нерастворимы; толуол является растворителем этих олигомеров. Как нам показано, жидкая фаза, отделенная от твердой по окончании реакции, оказалась (по данным алкалиметрии) свободной от следов металлоорганических соединений. Можно было

#### Полимеризация в системе АН — трибутилдимагнийиодид — толуол при $-75^\circ$ (Концентрация мономера 1,5 моль/л)

Опыт. №	[C], моль/л	Время, мин.	Полимеризация			Олигомеризация			$F = F_{\text{п}} +$ $+ F_{\text{ол}}, \%$
			кон- вер- сия, %	молеку- лярный вес	$F_{\text{п}}, \%$	кон- вер- сия, %	молеку- лярный вес	степень олигоме- ризации	
1	0,01	1	9,5	49 000	1,5	1,5	162	2	112*
2	0,01	1	10,8	50 000	1,7	1,4	151	2	102*
3	0,01	1	9,5	54 000	1,4	1,5	150	2	112*
4	0,05	1	34,5	29 000	1,9	2,1	168	2	31,5
5	0,05	1	31,9	30 000	1,7	2,6	168	2	39,0
6	0,05	1	32,6	30 000	1,7	2,7	169	2	40,5
7	0,05	1	34,6	31 000	1,8	3,0	160	2	45,0
8	0,10	1	74,2	22 000	2,7	3,3	163	2	24,8
9	0,10	1	74,5	26 000	2,3	2,9	156	2	21,8
10	0,10	1	70,7	21 000	2,7	3,3	156	2	24,8
11	0,10	5	73,8	28 000	2,1	3,3	169	2	24,8

\* По-видимому, величины  $F_{\text{ол}}$  несколько завышены, так как не учитывалась возможность частичного образования олигомеров за счет metallированного мономера в качестве инициатора.

бы предположить, что металлизированный мономер нерастворим в гептане и содержит в твердой фазе. Однако в том же эксперименте было установлено полное расходование мономера с образованием низкомолекулярных продуктов со степенью олигомеризации 2–3 (до 30%) и полимера.

Следовательно, молекулы металлизированного мономера участвовали в дальнейших превращениях в одной из возможных функций.

Более детально образование олигомеров было изучено на примере системы АН — трибутилдимагнийиодид — толуол [6]. Как следует из полученных результатов (таблица и рис. 4), величина  $F_{\text{ол}}$  существенно зависит от исходного отношения  $[M]/[C]$ , к которому величина  $F_n$  гораздо менее чувствительна. При отношении  $[M]/[C] = 150$ , т. е. в условиях, максимально приближающихся к реальным условиям полимеризации, величина  $F_{\text{ол}}$  оказалась наиболее высокой; общий баланс по инициатору ( $F_n + F_{\text{ол}}$ ) совпадает при этом с теоретическим; инициатор в данном случае полностью распределяется на реакции образования олигомеров и полимеров. Неполный баланс по инициатору при более низких отношениях  $[M]/[C]$  можно приписать постепенному повышению роли сополимеризации АН с металлизированным мономером, концентрация которого возрастает с увеличением концентрации инициатора. Естественно, что соответствующая порция инициатора не учитывается величинами  $F_n$  и  $F_{\text{ол}}$ .

Таким образом, главной причиной низкого значения  $F_n$  в данной системе является конкуренция между процессами олигомеризации и полимеризации. Очевидно, при

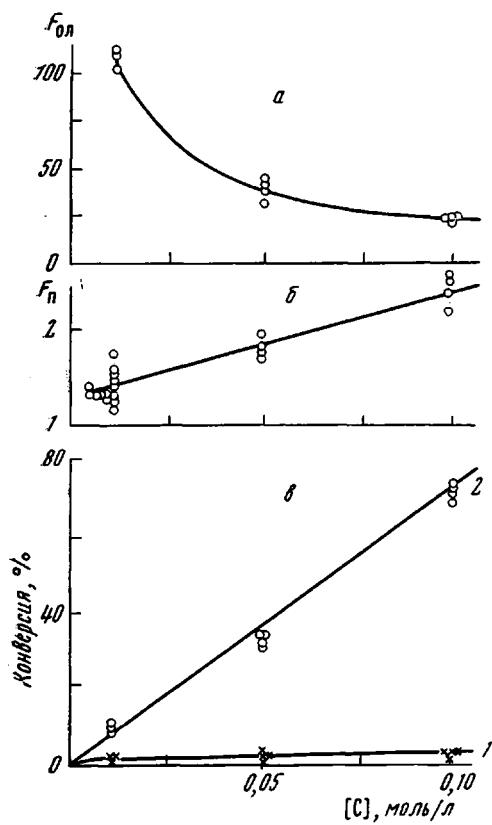


Рис. 4. Зависимость эффективности иницирования олигомеризации (a), полимеризации (b) и выхода олигомера (1) и полимера (2) (c) от концентрации возбудителя при полимеризации в системе АН — трибутилдимагнийиодид — толуол при  $-75^{\circ}$

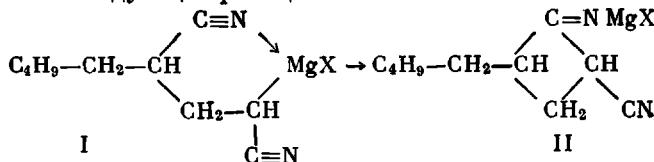
Концентрация мономера — 1,5 моль/л; длительность процесса — 1 мин.

использованных условиях первичные реакции между инициатором и мономером и распределение соответствующих продуктов на растущие цепи и олигомеры происходят в самом начале процесса. Это вытекает из линейной зависимости молекулярного веса полимера от конверсии [1], и из независимости значения  $F_n$  от продолжительности полимеризации [3].

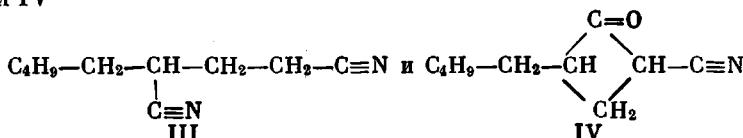
Еще один возможный источник неточности в определении  $F_n$  состоит в различии между вискозиметрическими молекулярными весами поликарбонитрила, использованными в настоящей работе, и средненесчисленными весами, необходимыми для получения точных расчетных величин.

Мы пока не располагаем сведениями о детальном механизме олигомеризации. Судя по наличию карбонильных групп в олигомерах (данные ИК-спектроскопии и элементарного анализа), в системе имеют место реакции с разрывом связи  $C \equiv N$ . По-видимому, при реакции мономера с инициатором образуются внутримолекулярные комплексы I, которые далее частично

но подвергаются следующей реакции:



Гидролиз реакционной смеси должен привести к образованию соединений III и IV



Представление о возможной структуре полученных олигомеров дает сопоставление данных их элементарного анализа с величинами, рассчитанными для соединений III и IV

	III	IV	Найдено
N, %	17,0	8,5	11,3—11,8
O, %	0	9,7	6,5—6,6

Очевидно, выделенные олигомеры являются смесью соединений III и IV при преобладании последнего.

Наиболее затруднительным представляется объяснение неспособности (или очень малой склонности) «живых» полимерных цепей к аналогичным актам пассивации. В частном случае полимеризации АН в углеводородной среде это можно приписать уменьшению гибкости цепей, обусловленному их переходом в твердую фазу. Другое объяснение состоит в возможной стабилизации активных центров реакции роста за счет образования их комплексов с неактивными металлоорганическими соединениями, присутствующими в системе в большом избытке по отношению к растущим цепям.

#### Выводы

- Изучена кинетика полимеризации в системе акрилонитрил — трибутилдимагнийiodид — толуол; найдены кинетические порядки реакций.
- Установлена эффективность инициирования реакций полимеризации и олигомеризации в той же системе.
- Показано, что основная часть инициатора расходуется на образование олигомеров.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 VII 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

- И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусалимский, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., 8, 876, 1966.
- Б. Л. Ерусалимский, И. В. Кулевская, В. В. Мазурек, J. Polymer Sci., C16, 1355, 1967.
- Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, Makromolek. Chem., 123, 80, 1969.
- J. Vasuda, N. Kawabata, T. Oda, T. Tsuruta, J. Macromolec. Sci., A1, 669, 1967.
- R. Cleland, W. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1965.
- Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, Е. В. Защеринский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, препринт 3/25.

#### IMPORTANCE OF OLIGOMERIZATION IN COURSE OF ACRYLONITRILE POLYMERIZATION CAUSED BY ORGANOMAGNESIUM COMPOUNDS

I. G. Krasnosel'skaya, B. L. Erusalimskii

#### Summary

In course of acrylonitrile polymerization with tributylmagnesiumiodide in hydrocarbon medium at  $-75^{\circ}\text{C}$  the bulk of the initiator is expended on formation of the oligomers with  $P_n = 2-3$ . At ratio monomer : initiator = 150, the initiator is completely distributed on polymerization or oligomerization.