

УДК 541.64:678.745

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА В СРЕДЕ ЖИДКОГО АММИАКА

*В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, Г. А. Орлова*

Полимеризации виниловых мономеров в среде жидкого аммиака посвящено большое количество исследований [1—4], однако в отношении акрилонитрила (АН) они носят в основном только качественный характер. Бимен [5] и Тюмлер [6] сообщили о полимеризации АН под влиянием аммиачного раствора натрия с образованием окрашенных полимеров с характеристической вязкостью 0,2 и 0,9 соответственно. Данные по полимеризации АН в среде жидкого аммиака аммиачным раствором лития ограничиваются сообщением [7] о получении полиакрилонитрила (ПАН) с выходом до 90% и удельной вязкостью 0,23. Более детально исследована полимеризация метакрилонитрила под влиянием аммиачных растворов калия [8] и лития [9]. Также ограничены сообщения о полимеризации АН под влиянием амида лития. Отмечено [10], что при  $-50^{\circ}$  на сусpenзии амида лития в аммиаке образуется окрашенный ПАН; о выходе и молекулярном весе авторами не приведено никаких данных. Овербергер с сотр. [9] под влиянием амида лития получили очень незначительное количество окрашенного низкомолекулярного полиметакрилонитрила.

Нами для полимеризации АН в среде жидкого аммиака были использованы аммиачные растворы натрия, лития, кальция и амида лития. В области концентрации мономера около 1 моль/л и катализатора более 0,001 моль/л при начальной температуре  $-70^{\circ}$  процесс полимеризации завершается за несколько секунд с образованием полимера высокого молекулярного веса. Полный отвод тепла, выделяющегося в процессе, в данном случае осуществить невозможно. Изучение кинетики таких быстро протекающих реакций встречает большие затруднения. Для того, чтобы составить представление о скорости реакции, нами была использована методика регистрации выделяющегося тепла с помощью медь-константановой термопары и электронного автоматического потенциометра \*. На примере полимеризации АН под влиянием аммиачного раствора лития и кальция показана зависимость процесса от концентрации

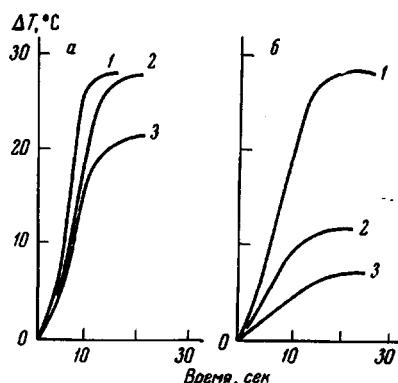


Рис. 1. Полимеризация АН в среде жидкого аммиака. Начальная температура  $-70^{\circ}$ .  $\Delta T$  — подъем температуры в реакционной смеси:

а: [АН] — 0,85 моль/л; [Li], моль/л: 1 — 0,0077; 2 — 0,0038; 3 — 0,0024; б: [АН] — 0,7 моль/л; [Ca], моль/л: 1 — 0,015; 2 — 0,005; 3 — 0,002

\* В опытах по полимеризации АН в среде диметилформамида (ДМФА), проведенных в адиабатических условиях, зарегистрирован подъем температуры в системе, составляющей  $41^{\circ}$  на 1 моль/л АН.

катализатора (рис. 1). Результаты опытов, относящихся к стандартному времени (10 мин.), приведены в табл. 1.

При исследовании полимеризации АН под влиянием аммиачного раствора натрия концентрация катализатора была понижена до 0,0004 моль/л. Как показывают кинетические кривые, полученные гравиметрическим методом, процесс в этих условиях протекает в начальной стадии сравнительно быстро (рис. 2, а). При конверсии 30—50% (в зависимости от температуры полимеризации) скорость процесса резко уменьшается. Общая эффективность полимеризации возрастает при повышении температуры от  $-70$  до  $-50^\circ$  и падает при более высокой температуре. По-видимому,

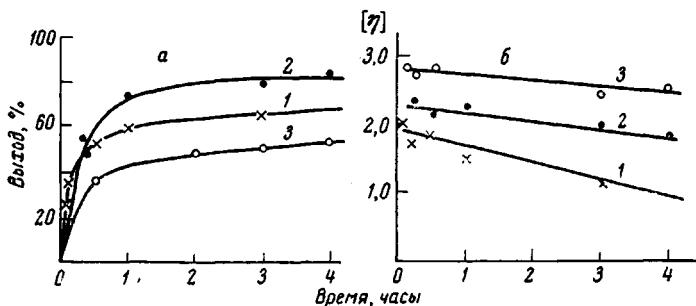


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации АН в среде жидкого аммиака под влиянием аммиачного раствора натрия (а) и  $[\eta]$  образующегося ПАН (б)

[АН] — 1,0 моль/л, [Na] — 0,0004 моль/л; 1 —  $-37^\circ$ ; 2 —  $-50^\circ$ ; 3 —  $-70^\circ$

при температуре, близкой к  $-37^\circ$ , существенное значение приобретают реакции обрыва. О наличии такой «критической» температуры при полимеризации виниловых мономеров под влиянием катализаторов анионного типа уже известно [11]. Характеристическая вязкость полимеров несколько понижается с увеличением глубины полимеризации (рис. 2, б).

Таблица 1

**Полимеризация АН в среде жидкого аммиака под влиянием аммиачных растворов лития и кальция**

(Температура  $-70^\circ$ , продолжительность полимеризации 10 мин.)

Металлы в аммиачном растворе	Количество металла, моль/л	АН, моль/л	Выход ПАН, %	$[\eta]$	$M \cdot 10^{-3}$	$M_{\text{теор}}$	$F^*, \%$
Кальций	0,015	0,7	100	1,08	78	2400	3,1
	0,005	0,7	72	1,83	160	5200	3,1
	0,002	0,7	22	2,78	276	4100	1,5
Литий	0,0077	0,85	100	2,80	278	6000	2,2
	0,0038	0,85	100	3,89	428	12 100	2,9
	0,0024	0,85	100	3,90	430	19 200	4,5

\*  $F$  — Степень использования катализатора.

Понижение молекулярного веса при увеличении конверсии наблюдали также в [1] при изучении полимеризации стирола в среде жидкого аммиака под влиянием амида калия. Такое уменьшение молекулярного веса полимера в ходе процесса согласуется с представлениями о существовании реакции обрыва цепи растворителем с переносом ее на ион  $\text{NH}_2^-$ . Если при очень малой концентрации катализатора (натрия) полимеризацию продолжать длительное время (около 20 час.), то в полимере обнаруживается низкомолекулярная фракция, содержащая в своем составе повышенное количество азота. При более высокой концентрации катализатора, когда

Таблица 2

**Полимеризация АН под влиянием амида лития**  
 (Температура  $-70^{\circ}$ , продолжительность полимеризации 10 мин.)

Концентрация, моль/л		Выход, %	[η]	$M \cdot 10^{-3}$	$M_{\text{теор}}$	Концентрация, моль/л		Выход, %	[η]	$M \cdot 10^{-3}$	$M_{\text{теор}}$
АН	амид лития					АН	амид лития				
1,00	0,020 *	78	3,70	398	2067	0,25	0,012	100	1,16	86	1100
1,14	0,011	77	4,05	452	4230	1,00	0,006	100	4,42	504	9300
1,14	0,012	100	3,50	370	6050	1,00	0,003	100	4,25	480	17600
0,50	0,012	100	1,67	138	2200						

\* Амид лития промыт гексаном и к осадку добавлен охлажденный раствор АН в жидким аммиаке. В последующих опытах промывание амида лития не проводили.

процесс заканчивается за короткий промежуток времени, низкомолекулярная фракция не найдена.

Амид лития, который мы также использовали в качестве катализатора, получали путем взаимодействия *n*-бутиллития и жидкого аммиака. Эта реакция не требует катализатора, протекает мгновенно даже при температуре  $-70^{\circ}$  и обеспечивает получение чистого амида лития. На рис. 3 приведены кривые полимеризации АН под влиянием суспензии амида лития (расчет с термографической записи). Относительная скорость полимеризации уменьшается с повышением концентрации мономера.

Абсолютная же скорость ( $m \frac{dx}{d\tau}$ ) от кон-

центрации мономера не зависит и в данном случае реализуется нулевой порядок по мономеру. В проведенных нами опытах по полимеризации АН молекулярный вес полимеров значительно выше теоретического, рассчитанного по формуле  $M_{\text{теор}} = m_0 x \cdot 53 / n_0$ , где  $m_0$  и  $n_0$  — концентрация мономера и катализатора соответственно,  $x$  — доля превращения мономера и 53 — молекулярный вес АН. Отсюда использование катализатора в реакции инициирования крайне незначительно (табл. 1 и 2). Во всех случаях полимеры имеют белый цвет и иногда содержат 5—10% нерастворимой в диметилформамиде фракции.

### Экспериментальная часть

АН марки «чистый» сушили над гидридом кальция и разгоняли на лабораторной колонке. Собирали фракцию с т. кип.  $76,8-77,3^{\circ}$  ( $n_D^{20} 1,3898$ ) и хранили над гидридом кальция.

Газообразный аммиак пропускали через колонку с твердым KOH, затем через змеевик, охлаждаемый до температуры  $-30^{\circ}$ , и конденсировали в ампулу при температуре около  $-60^{\circ}$ . Окончательную сушку амиака осуществляли металлическим кальцием, выдерживая синий раствор несколько часов. Применение с этой целью калия, натрия и лития было нежелательным, так как при дальнейшей перегонке амиака в рабочие емкости парами амиака увлекались заметные количества этих металлов. В таких случаях наблюдается медленная полимеризация АН без добавления дополнительного катализирующего агента. Амиачные растворы металлов готовили в мерных двурогих ампулах. Полимеризацию АН проводили в трехгорной колбе, снабженной мешалкой и термопарой (медь — константан), подключенной к элект-

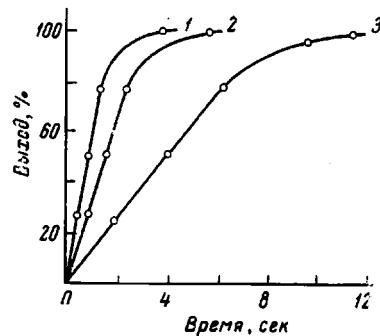


Рис. 3. Кривые полимеризации АН в среде жидкого аммиака под влиянием амида лития

Начальная температура  $-70^{\circ}$ ,  
 $[\text{LiNH}_2] = 0,0110 \text{ моль/л}; [\text{АН}]$   
 моль/л: 1 — 0,25, 2 — 0,50, 3 — 1,14

ронному автоматическому потенциометру ЭПП-09-2М. На распределительной вакуумированной гребенке в рабочую емкость перегоняли АН и амиак, дополняли смесь аргоном и при температуре опыта добавляли сифонированием необходимое количество охлажденного синего раствора металла в аммиаке. Амид лития получали из аммиака и *n*-бутиллития. При полимеризации к суспензии амида лития добавляли раствор АН в аммиаке. После обрыва процесса полимеризации хлористым аммонием аммиак испаряли, полимер обрабатывали охлажденным 5%-ным раствором соляной кислоты, промывали водой и сушили до постоянного веса при 50°. Характеристическую вязкость определяли в ДМФА при 25°. Молекулярный вес рассчитывали по формуле

$$[\eta] = 2,33 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.75} [12]$$

### Выходы

1. Исследована низкотемпературная полимеризация акрилонитрила в среде жидкого аммиака под влиянием амиачных растворов кальция, натрия, лития и амида лития.

2. Получены неокрашенные полимеры с высоким выходом и высоким молекулярным весом.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 IV 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Higginson, N. Wooding, J. Chem. Soc., 1952, 760.
2. T. Shimomura, K. Yamanoi, E. Tsuchida, I. Shinohara, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 69, 312, 1966.
3. W. Good, W. Snyder, R. Fettes, J. Polymer Sci., 42, 367, 1960.
4. А. И. Шатеншней, Е. Н. Звягинцева, З. Н. Овчинникова, Сб. Карбопептические высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 189.
5. R. G. Beamen, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3145, 1948.
6. W. Thümmler, Monatsber Detsch. Akad. Wiss., 1, 683, 1959.
7. М. А. Аскаров, З. А. Страту, Узб. химич. ж., 1963, 66.
8. C. G. Overberger, H. Yuki, N. Urukawa, J. Polymer Sci., 45, 127, 1960.
9. C. G. Overberger, E. M. Pears, N. Mayes, J. Polymer Sci., 34, 109, 1959.
10. Е. Н. Звягинцева, А. И. Шатеншней, Высокомолек. соед., 7, 423, 1965.
11. А. А. Коротков, В. Н. Красулина, Высокомолек. соед., А10, 1570, 1968;  
А. А. Коротков, В. Н. Красулина, Высокомолек. соед., Б10, 667, 1968.
12. R. Cleland, W. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.

### ACRYLONITRILE POLYMERIZATION IN LIQUID AMMONIA

*V. N. Krasulina, A. V. Novoselova, G. A. Orlova*

#### Summary

It has been studied acrylonitrile polymerization in liquid ammonia caused by ammonia solutions of Ca, Li, Na and LiNH<sub>2</sub>. In the systems with Li, Na and LiNH<sub>2</sub> polymerization to the high molecular weight polymer is completed in several seconds at -70° C, catalyst concentration more than 0.001 mole/l and the monomer concentration about 1 mole/l. Calcium is the less effective catalyst. In the system with 0.0004 mole/l sodium it has been shown that the initial stage is relatively fast and at 30-50% of conversion the rate is decreased. The rate is increased in the range -70-50° C and decreased at higher temperatures. The polymer intrinsic viscosity is decreased with conversion. In presence of LiNH<sub>2</sub> the relative polymerization rate is decreased with higher monomer concentration, but the absolute rate is unchanged. Thus the reaction is of zero order with respect to the monomer.