

УДК 541.64:678.745

**ОТНОСИТЕЛЬНАЯ РОЛЬ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ
АКРИЛОНИТРИЛ — ТОЛУОЛ — БУТИЛЛИТИЙ**

***A. V. Новоселова, Б. Л. Ерусалимский, В. Н. Красулина
Е. В. Защеринский***

В работе [1], посвященной изучению полимеризации акрилонитрила в толуоле под действием бутиллития при -75° , отмечалось, что на образование полимерных цепей расходуется незначительная доля инициатора. Причины такой низкой эффективности инициирования в этой работе не исследовались. Гласкер с сотр. [2] показали, что при полимеризации метилметакрилата под действием флуорениллития лишь 0,1 инициатора образует полимерные цепи. Около половины инициатора идет на образование низкомолекулярных продуктов. Цель настоящей работы состоит в выяснении степени протекания реакции олигомеризации в системе акрилонитрил — толуол — бутиллитий и эффективности инициирования реакций олигомеризации и полимеризации. Предварительные результаты по этому вопросу были опубликованы в работе [3].

Экспериментальная часть

Акрилонитрил и толуол чистили обычными методами, окончательную сушку проводили бутиллитием для толуола и гидридом кальция для акрилонитрила. Бутиллитий получали из металлического лития и хлористого бутила в растворе гексана.

Полимеризацию проводили в трехгорной колбе с мешалкой. Колбу заполняли с помощью вакуумно-распределительной гребенки, катализатор подавали из сосуда Шленка в противотоке аргона. Температуру в реакционной смеси регистрировали с помощью медь-константановой термопары и автоматического самозаписывающего потенциометра. Полимеризацию обрывали водно-спиртовым раствором соляной кислоты. Полимер осаждали и промывали этиловым спиртом. Молекулярный вес определяли вискозиметрически и рассчитывали по формуле

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

Раствор после отделения и промывки полимера упаривали. Сухой остаток исследовали на содержание солей и органического остатка, представляющего собой смесь олигомеров. Олигомеры извлекали из сухого остатка хлороформом, освобождали от растворителя и далее фракционировали последовательной экстракцией гексаном, бензолом и хлороформом. Молекулярный вес олигомеров определяли криоскопически в бензole и диоксане. Для определения строения олигомеров снимали ИК-спектры образцов и проводили анализы на содержание азота, кислорода и карбонильных групп. В неорганическом остатке после удаления олигомеров определяли количество хлористого аммония (титрованием соляной кислоты, выделяющейся при взаимодействии хлористого аммония с водным раствором формальдегида).

Результаты и обсуждение

Чтобы получить олигомеры в необходимом количестве для дальнейшего исследования, опыты по полимеризации проводили при высоких концентрациях инициатора. Начальная температура полимеризации -70° . Как показывают термограммы (рис. 1), процесс полимеризации в данных усло-

виях протекает в начальной стадии с большой скоростью и далее резко замедляется. Поэтому для проведения основных опытов мы выбрали стандартное время, равное 5 мин.

Данные по полимеризации акрилонитрила под влиянием бутиллития в толуоле приведены в табл. 1. Доля инициатора, расходующуюся на образование полимерных цепей (т. е. эффективность инициирования процесса полимеризации $F_{\text{п}}$), рассчитывали из отношения теоретического молекулярного веса к экспериментальному [3].

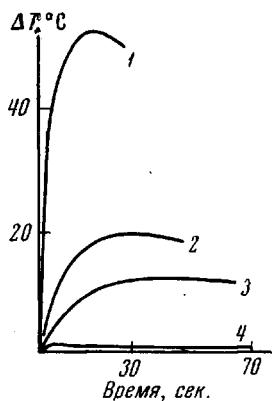


Рис. 1

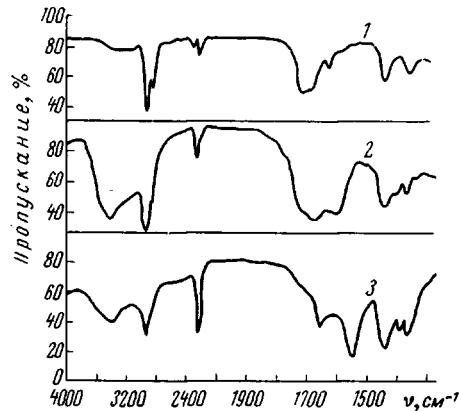


Рис. 2

Рис. 1. Термограммы процесса полимеризации акрилонитрила в толуоле под действием бутиллития. $T_{\text{нач}} = -70^{\circ}$, $[AH] = 0,5 \text{ моль/л}$, $[C_4H_9Li]$:
1 — 0,5; 2 — 0,05; 3 — 0,03 моль/л; 4 — $[AH] = 0,6 \text{ моль/л}$, $[C_4H_9Li] = 0,02$ моль/л

Рис. 2. ИК-спектры образцов олигомеров и полимера: 1 — бензольная, 2 — хлороформенная фракция олигомера, 3 — полимер

Из приведенных данных следует, что на полимеризацию расходуется не более 2,7% инициатора.

После обрыва полимеризации и удаления полимера в спирто-толуольном растворе нами обнаружены олигомеры и соли (хлористый литий и хлористый аммоний). В табл. 2 приведены данные по количеству олигоме-

Таблица 1

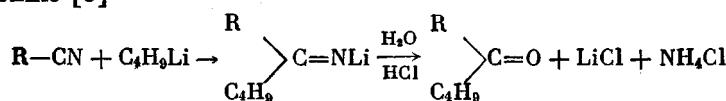
Полимеризация акрилонитрила в толуоле под влиянием бутиллития
($[AH] = 0,5 \text{ моль/л}$, $T_{\text{нач}} = -70^{\circ}$, продолжительность полимеризации 5 мин.)

Опыт, №	$[C_4H_9Li]$	$x^*, \%$	M	$F_{\text{п}}, \%$
	$[AH]$			
1	1:1	43	7300	0,32
2	1:1	46	6600	0,37
3	1:10	70	15300	2,30
4	1:10	73	14100	2,70
5	1:20	66	40000	1,75
6	1:20	63	42000	1,60
7	1:30	42	148000	0,45
8	1:30	43	160000	0,45

* x — конверсия мономера.

ров, их средние молекулярные веса и результаты анализа олигомеров на азот и кислород. Кислород определяли прямым методом и в некоторых случаях по карбонильной группе. Результаты соответствующих определений достаточно хорошо совпадают.

Взаимодействие бутиллития с нитрильными соединениями протекает по уравнению [5]



Количество хлористого аммония, найденного в спирто-толуольном растворе после удаления полимера, находится в удовлетворительном соответствии с количеством карбонильных групп, найденных в олигомерах.

Таблица 2

Олигомеризация в системе АН — толуол — бутиллитий
($T_{\text{нач}} = -70^\circ$, $[\text{АН}] = 0,5$ моль/л, продолжительность полимеризации 5 мин.)

Опыт, №	$\frac{[C_4H_9Li]}{[AH]}$	$x, \%$	M	$N, \%$	Содержание кислорода, %	
					по элементарному анализу	по карбонильной группе
1	1:1	74	231	9,7	7,6	7,0
2	1:1	70	243	8,5	7,6	7,3
3	1:10	11	243	11,1	6,0	6,8
4	1:10	10	233	11,7	8,6	7,1
5	1:20	6	243	11,0	7,5	—
6	1:20	6	243	11,0	8,0	—
7	1:30	2	243	—	—	—
8	1:30	2	243	—	—	—

Содержание CO составляло для опыта 2 по данным анализа 12,8 и по NH_4Cl — 11,1%; для опыта 4 — 12,4 и 10,9% соответственно.

Таким образом, олигомеры представляют собою кетонитрилы, содержащие бутильные группы, вошедшие в их состав при реакции инициирования. Это обстоятельство учтено при расчете величины x (превращение мономера в олигомер), и вес бутильной группы вычен из молекулярного веса олигомера, определенного криоскопически (табл. 2).

Таблица 3

Относительное содержание и молекулярные веса (M) фракций олигомеров акрилонитрила, извлеченных различными растворителями

Опыт, №	Фракция					
	из тексана		из бензола		из хлороформа	
	%	M	%	M	%	M
1	4	200	22	288	74	310
2	3	180	24	300	73	330
3	2	200	41	298	57	320
4	3	170	44	298	53	298

П р и м е ч а н и е. Нумерация опытов соответствует приведенным в табл. 2; M олигомеров определен криоскопически.

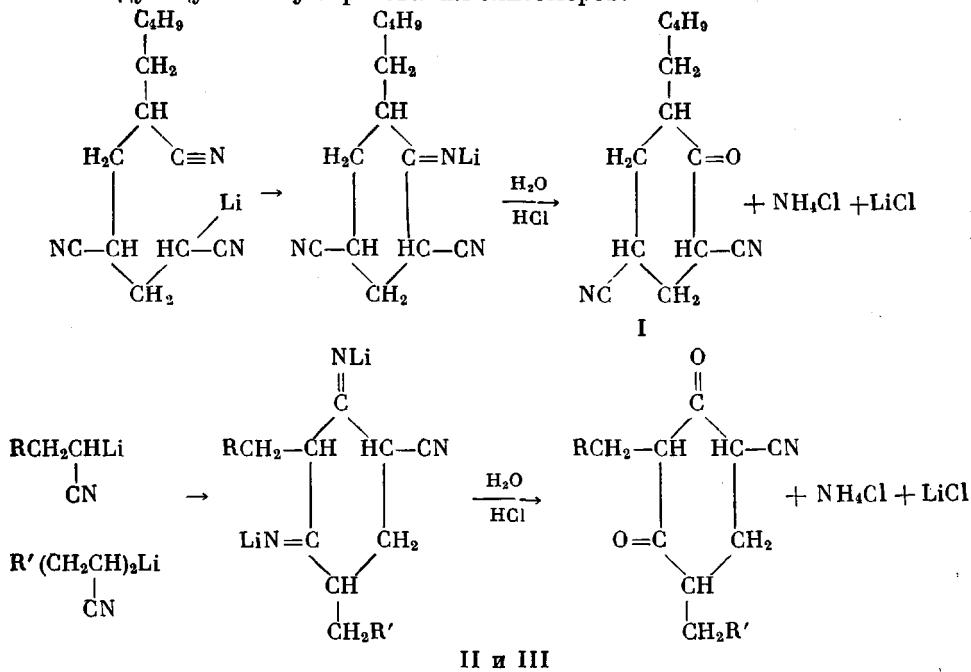
Фракционированием олигомеров не удалось выделить индивидуальные вещества и получить для них точные аналитические характеристики. Очевидно, полученные нами фракции представляют собой смеси продуктов с преимущественным содержанием веществ соединений молекулярного веса ~ 300 (табл. 3). ИК-спектры бензольной и хлороформной фракции

олигомеров свидетельствуют о содержании в них карбонильных и нитрильных групп (полосы поглощения в области 1650—1725 и 2230 cm^{-1} соответственно; см. рис. 2).

Изучение кинетики полимеризации и олигомеризации во времени в системе акрилонитрил — толуол — бутиллитий при начальной температуре -70° показало, что олигомеры образуются в самой начальной стадии процесса ($[\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}] = 0,05$, $[\text{AN}] = 0,5$ моль/л).

	Время, сек.	5	15	20	60	60
	Конверсия, %					
полимеризации		38	42	56	60	83
олигомеризации		11	14	14	14	14,2

Исходя из состава и молекулярного веса олигомеров, можно предложить следующую схему образования олигомеров:



где R = C₄H₉; II R' = C₄H₉; III R' = C₄H₉М.

ИК-спектры бензольной и хлороформной фракции находятся в соответствии с предложенными структурами (рис. 2).

Для структур I — III справедливы следующие расчетные величины:

	M	N, %	O, %
I	218	12,8	7,4
II	277	5,05	11,5
III	330	8,5	9,7

Сравнение результатов анализа и фракционирования олигомеров с расчетными величинами для предложенных структур показывает, что в основном на образование каждой молекулы олигомера расходуется две молекулы инициатора. Это обстоятельство было учтено при расчете эффективности инициирования процесса олигомеризации F_0 и относительного содержания мономера в олигомерах, в состав которых входят также и бутильные группы.

По-видимому, величина F_0 занижена, так как в реакционной смеси могли присутствовать олигомеры с молекулярным весом более чем 350—400, которые не растворяются в спирто-толуольной среде. ИК-спектры полимеров, полученных в этих опытах, содержат полосы поглощения, характерные для карбонильной группы (рис. 2).

При высоких концентрациях инициатора в исследуемой системе отмечается подъем температуры на несколько десятков градусов (рис. 1). Однако это обстоятельство, очевидно, не является существенным для распределения инициатора на образование полимера и олигомера, поскольку и при отношении инициатора к мономеру 1 : 30, т. е. в условиях, исключающих подъем температуры в реакционной смеси, распределение инициатора на указанные процессы остается практически тем же (см. табл. 4).

Таблица 4

Использование мономера и инициатора на полимеризацию и олигомеризацию в системе АН — толуол — бутиллитий
(Экспериментальные условия см. табл. 1)

Опыт, №	$\frac{[C_4H_9Li]}{[AH]}$	$x, \%$	$F_0, \%$	$F, \%$
1	1 : 1	99	48	48,3
3	1 : 10	80	51	53,3
5	1 : 20	70	45	46,8
7	1 : 30	46	41	41,5

П р и м е ч а н и е. $x, \%$ — общее превращение мономера в олигомер и полимер; $F = F_{II} + F_0$.

Таким образом, низкая эффективность инициирования полимеризации в изученной системе в значительной степени обусловливается образованием олигомеров.

Выводы

1. Изучена роль конкурирующих реакций полимеризации и олигомеризации в системе акрилонитрил — толуол — бутиллитий.
2. Выделены и охарактеризованы низкомолекулярные продукты из реакционной смеси изученной системы. Предложена схема их образования.
3. Показано, что на образование олигомеров расходуется значительная доля инициатора.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
7 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Miller, J. Polymer Sci., 56, 203, 1962.
2. D. Glusker, J. Lysloff, E. Stiles, J. Polymer Sci., 49, 152, 315, 1961.
3. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, Е. В. Зашеринский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, препринт 3/25.
4. R. L. Cleland, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
5. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Изд-во АН СССР, 1949, вып. 1, ч. I—V, стр. 140.

THE RELATIVE ROLES OF OLIGOMERIZATION AND POLYMERIZATION IN THE ACRYLONITRILE — TOLUENE — BUTYL LITHIUM SYSTEM

*A. V. Novoselova, B. L. Erusalimsky, V. N. Krasulina,
E. V. Zascherinsky*

Summary

The reactions of oligomerization and polymerization in the acrylonitrile — toluene — butyl lithium system at -70°C have been studied. It was shown that in the observed conditions not more than 2.7% of the initiator is consumed during polymerization. About half the initiator is used up during the formation of acrylonitrile oligomers with molecular weights 170–330. Structural formulas of the oligomers and the mechanism of their formation through the intra- and inter-molecular interaction of short polymeric chains were suggested on the basis of analytical and infrared spectroscopic data.