

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

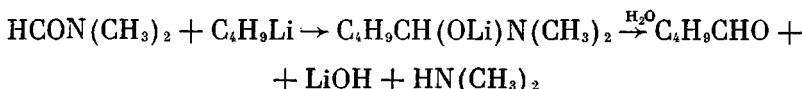
1971

УДК 541.64:547.398

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА
В СРЕДЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА
ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ АНИОННОГО ТИПА**

A. A. Коротков, B. Н. Красулина, A. В. Новоселова

Сравнительно небольшое число работ по гомогенной полимеризации акрилонитрила (АН) под влиянием катализаторов анионного типа можно объяснить очень ограниченным выбором подходящих растворителей, инертных по отношению к используемым катализаторам. Цукамото [1] при исследовании реакции полимеризации АН в среде диметилформамида (ДМФА) под влиянием бифенила натрия указывает, что бифенилнатрий при температуре ниже -40° не взаимодействует с растворителем. Зилка с сотр. [2—4], изучая закономерности полимеризации АН под влиянием бутиллития C_4H_9Li , использовали ДМФА как среду или как электронодонорную добавку, не учитывая возможность реакций, протекающих между C_4H_9Li и ДМФА. Однако ДМФА энергично реагирует с алкилами или арилами щелочных металлов. Продуктами реакции после разложения водой являются альдегиды и амины [5]. Нам удалось показать, что даже при -70° ДМФА мгновенно реагирует с C_4H_9Li , причем при осторожном проведении реакции первичным продуктом является бутил(диметиламин)-карбиноят лития [6]



Как оказалось, карбиноляты подобного строения также могут инициировать полимеризацию мономеров сильным электроакцепторным заместителем. Таким образом, в системе АН — ДМФА — C_4H_9Li одновременно могут протекать несколько реакций: взаимодействие C_4H_9Li с ДМФА, инициирование полимеризации АН как C_4H_9Li , так и продуктами взаимодействия его с ДМФА. Не исключена возможность протекания реакции C_4H_9Li и по нитрильной группе мономера. В своих исследованиях мы стремились выяснить возможности гомогенной полимеризации АН в среде ДМФА.

Экспериментальная часть

ДМФА, диметилацетамид и АН марок «чистый» сушили и сохраняли над гидридом кальция, перед использованием разгоняли на лабораторной колонке. Для ДМФА т. кип. 153° , для АН $-77,3^{\circ}$, n_D^{25} 1,3888. Диметиламин кипятили над натрием с обратным холодильником, температуру в котором поддерживали выше температуры кипения аммиака ($\sim 25^{\circ}$). Альдегиды и кетоны очищали обычными способами, $n-C_4H_9Li$ готовили из хлористого бутила и лития в среде гексана. Диметиламид лития получали взаимодействием гексановых растворов диметиламина и бутиллития, промывали гексаном и сушили в вакууме. Бутил(диметиламин)карбиноят лития и бутилметил(диметиламин)карбиноят лития готовили путем постепенного добавления гексанового раствора C_4H_9Li к 15—20-кратному избытку по объему N,N -замещенного амида при $60-80^{\circ}$. Встречный синтез этих же карбинолятов осуществляли добавлением к гек-

сановой взвеси диметиламида лития гексанового раствора соответствующих карбонильных соединений.

Полимеризацию проводили в трехгорлой колбе с мешалкой на распределительной вакуумной линии в атмосфере инертного газа. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в ДМФА при 25° в вискозиметре Оствальда. Молекулярный вес рассчитывали по уравнению $[\eta] = 2,33 \cdot 10^{-4} M^{0.75}$ [7].

Результаты и их обсуждение

Полимеризация АН в среде ДМФА под влиянием C_4H_9Li . Отличительной особенностью полимеризации в этой системе является образование неоднородного раствора полимера, содержащего до 60% нерастворимой в ДМФА фракции в виде гелеобразных включений. $[\eta]$ определяли только для растворимой части, причем и в ней присутствовали мельчайшие гелеобразные частицы, способные протекать через капилляр вискозиметра. При наличии в системе реакции взаимодействия C_4H_9Li с растворителем и плохой растворимости полимера при определении $[\eta]$ естественно ожидать недостаточно хорошую воспроизводимость результатов. Несмотря на это, вполне очевидна тенденция к уменьшению $[\eta]$ при понижении начальной концентрации мономера (табл. 1) и понижение как выхода, так и $[\eta]$ при повышении температуры (рис. 1).

Таблица 1
Выход полимера и $[\eta]$ при различных концентрациях мономера при полимеризации АН в среде ДМФА под влиянием C_4H_9Li
(Концентрация C_4H_9Li 0,0007 моль/л., -50° , время — 10 мин.)

[АН], моль/л	Выход, %	$[\eta]$
1,80	93	1,5
1,00	100	1,3
0,50	99	0,8
0,30	90	0,7
0,22	90	0,6
0,11	94	0,6

Полимеризация АН между ДМФА и C_4H_9Li , и продукт реакции использовался как инициатор. Полученный в результате реакции бутил(диметиламин)карбинолят лития и карбиноляты другого строения, растворенные в углеводородах, при использовании их в качестве инициаторов полимеризации АН в среде ДМФА, приводят, так же как и C_4H_9Li , к образованию плохо растворимых в ДМФА продуктов. Нерастворимая в ДМФА фракция поликарбонитрила (ПАН) не растворяется также ни в концентрированной серной кислоте, ни в концентрированных растворах хлористого кальция и роданистого натрия. Причинами отсутствия растворимости полимеров в данном случае могут служить или новые свойства образующегося ПАН в результате иного присоединения молекул мономера друг к другу (стереорегулярные полимеры) или образование спицовых структур. Рентгенограммы растворимой и нерастворимой в ДМФА фракции ПАН показывают, что тот и другой полимеры являются кристаллическими. Количественной разницы в степени кристалличности не было обнаружено*. Нерастворимые полимеры имеют, по-видимому, спицевую структуру. Алкил(диметиламин)карбиноляты лития, растворенные в ДМФА, инициируют полимеризацию АН в среде ДМФА с образованием вязких бесцветных однородных растворов ПАН. Выходы, как правило, достигают 100%. Скорость полимеризации столь велика, что обычные методы изучения кинетики процесса — дилатометрический, гравиметрический и исследование в потоке — оказались непригодными. В качестве примера мы приводим кинетическую кривую опыта, проведенного в адиабатических условиях, записанную на основании регистрации выделяющегося тепла с помощью медь-константановой термопары.

Полимеризация АН в среде ДМФА под влиянием алкил(диметиламин)-карбинолятов лития. С целью упрощения системы АН — ДМФА — C_4H_9Li нами предварительно проводилась реакция

* Рентгенографические измерения выполнены А. В. Сидоровичем.

и электронного, автоматического потенциометра (рис. 2). Практически весь процесс полимеризации заканчивается за первую минуту. Время выдержки полимеризационной смеси 3—10 мин., которое мы обычно использовали в дальнейшем, всегда оказывалось достаточным для завершения процесса. В табл. 2 приведены данные по полимеризации АН под влиянием раствора бутил(диметиламин)карбинолята лития в ДМФА с регистрацией выделяющегося тепла.

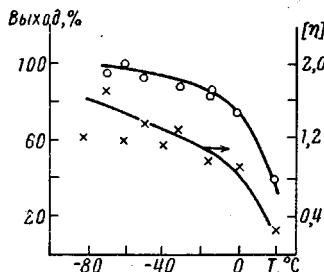


Рис. 1. Влияние температуры на выход и $[\eta]$ полимера при полимеризации АН бутиллитием в среде ДМФА. Концентрация АН 1,0; C_4H_9Li 0,001 моль/л; время 10 мин.

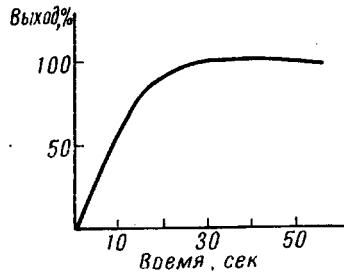


Рис. 2. Кинетическая кривая полимеризации АН под влиянием раствора бутил(диметиламин)карбинолята лития в ДМФА. Адиабатические условия. Концентрация АН 0,5, катализатора 0,002 моль/л

Если удельную теплоемкость ДМФА [8] и АН принять за 0,5, то теплота полимеризации АН в данной системе составит ~ 21 ккал/моль. Результаты исследования полимеризации АН в среде ДМФА с использованием в качестве катализатора раствора бутил(диметиламин)карбинолята лития в ДМФА при различных условиях приведены на рис. 3, 4 и в табл. 3. При полном превращении мономера молекулярный вес увеличивается с понижением температуры, повышением концентрации мономера и понижением концентрации катализатора. Расчетные молекулярные веса, вычисленные по формуле $M_{\text{рас}} = m_0 \cdot 53 \cdot x / n_0 \cdot 100$ (m_0 и n_0 — концентрация мономера и катализатора, моль/л соответственно, 53 — молекулярный вес АН, x — выход полимера, %), при допущении, что в безобрывном процессе каждая молекула катализатора приводит к образованию одной полимерной цепи, значительно меньше полученных экспериментально. В реакции инициирования принимает участие только небольшая доля катализатора, причем относительная доля его использования уменьшается

Таблица 2

Изменение температуры при полимеризации акрилонитрила под влиянием раствора бутил(диметиламин)карбинолята лития в ДМФА
(Время — 3 мин., выход полимера — 100%)

[АН], моль/л	Количество ДМФА мл	Концентрация катализатора, моль/л	Температура, °C			[η]	Примечание
			начальная	конечная	перепад		
0,99	85	0,005	-60	-16	44	3,5	Адиабатические условия
1,00	800	0,002	-67	-26	41	2,7	
1,10	800	0,002	-70	-23	47	2,6	
1,10	50	0,0012	-60	-	-	4,9	С отводом тепла

с увеличением исходной концентрации катализатора до известного предела, а затем практически остается постоянной.

Бутилметил(диметиламин) карбиноят лития, полученный из C_4H_9Li и диметилацетамида, растворенный в ДМФА, в процессе гомогенной полимеризации АН ведет себя аналогично описанному выше катализатору, образуя вязкие бесцветные однородные растворы полимера. С целью уточ-

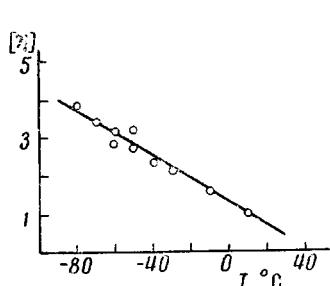


Рис. 3. Влияние температуры на $[\eta]$ ПАН. Концентрация АН 1,4, бутил(диметиламин)-карбиноята лития 0,0037 моль/л, время 10 мин., выход 100%

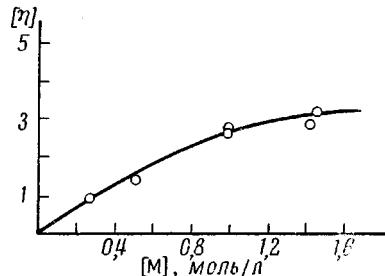
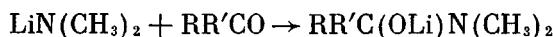


Рис. 4. Влияние концентрации мономера $[M]$ на $[\eta]$ ПАН. Концентрация бутил(диметиламин)-карбиноята лития 0,004 моль/л, -60° , время 10 мин., выход 100%

нения строения полученных катализаторов их синтез был осуществлен путем реакции взаимодействия диметиламида лития и соответствующего карбонильного соединения



Поведение полученных соединений в процессе полимеризации АН не отличается от описанных выше (табл. 4).

Растворы катализаторов устойчивы при хранении и длительное время (более полугода) не теряют своей активности. Молекулярный вес полимера можно регулировать, меняя температуру, концентрацию мономера и катализатора. Образующиеся гомогенные бесцветные растворы полимера можно сразу использовать для формирования волокон и пленок, что в случае практического использования метода получения ПАН позволяет исключить из производственного процесса такие трудо- и энергоемкие операции, как осаждение, фильтрование, промывание, сушку, измельчение полимера и приготовление пряильных растворов. На основе разработанного метода возможно создание высокопроизводительной автоматической установки непрерывного действия. Повышенная регулярность полимера,

Таблица 3
Молекулярные веса ПАН при различных концентрациях
бутил(диметиламин)карбиноята лития
(Концентрация мономера 1,4 моль/л, -60° , время — 10 мин.,
выход — 100%)

Концентрация катализатора, моль/л	$[\eta]$	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$	$M_{\text{расч}} \cdot 10^{-3}$	Количество использованного катализатора, %
0,0005	4,90	575	148,4	19
0,0012	4,20	470	63,2	13
0,0025	3,30	345	30,3	8,7
0,0040	2,80	275	18,2	6,4
0,0075	2,30	215	10,1	4,7
0,0110	1,97	173	6,9	4,0
0,0122	1,86	160	6,2	3,9
0,0140	1,66	136	5,5	4,0

Таблица 4

Полимеризация АН в среде ДМФА под влиянием катализаторов на основе C_4H_9Li и диметиламидов кислот, а также диметиламида лития и карбонильных соединений
 (Концентрация мономера 1,0 моль/л, —60°, время — 3 мин.)

Исходные вещества для синтеза катализатора	Растворитель для катализатора	Концентрация катализатора, моль/л	Выход, %	[η]	Количество нерастворимого в ДМФА остатка, %
$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{O} \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} + C_4H_9Li$	Гексан	0,002	80	2,6	30
	ДМФА	0,0005	100	4,9	Нет
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} + C_4H_9Li$	Гексан	0,001	60	2,5	32
	ДМФА	0,001	100	5,0	Нет
$\text{LiN}(\text{CH}_3)_2 + C_4H_9\text{CHO}$	Гексан	0,001	80	3,3	32
	ДМФА	0,001	100	4,6	Нет
$\text{LiN}(\text{CH}_3)_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$	ДМФА	0,001	100	4,8	Нет

узкое молекулярно-весовое распределение обеспечивают улучшенные свойства волокон и пленок. В наших опытах волокна, полученные непосредственно из полимеризата, имели прочность до 65 rkm и разрывное удлинение 10—20% [9, 10].

Требования к чистоте системы. Требования, предъявляемые к чистоте системы при полимеризации под влиянием катализаторов анионного типа, диктуются возможностью гибели катализатора в присутствии очень небольших количеств таких агентов как вода, спирты, кислоты и др. примеси.

В изучаемой нами системе примесями могли быть в основном влага, амины, альдегиды, муравьиная кислота. Применяемая нами очистка исходных веществ и методика работы исключает присутствие этих веществ и обеспечивает полное превращение мономера с образованием высокомолекулярного ПАН с $[\eta]$, доходящей до 6. При испытании процесса в опытно-промышленном масштабе может встать вопрос о допустимых количествах примесей. Мы исследовали влияние добавок диметиламина, альдегидов, спиртов, сложных эфиров в системе АН — ДМФА — бутил(диметиламин)-карбинолят лития. Добавки альдегидов и кетонов в количествах, сопоставимых с концентрацией катализатора, подавляют полимеризацию. Десятикратное количество диметиламина не влияет на выход и $[\eta]$ полимера, при дальнейшем увеличении концентрации диметиламина выход полимера и его $[\eta]$ понижается. При использовании 40-кратного количества диметиламина (по отношению к катализатору) процесс полимеризации подавляется. Добавки этилового спирта понижают молекулярный вес полимера. Пятнадцатикратная добавка этилацетата по отношению к катализатору не оказывает влияния ни на выход, ни на молекулярный вес полимера.

Выходы

1. Исследована полимеризация акрилонитрила (АН) в среде диметилформамида (ДМФА) под влиянием бутиллития и алкил(диметиламин)-карбинолятов лития.

2. Показано, что бутиллитий в системе АН — ДМФА — C_4H_9Li мгновенно реагирует с ДМФА, образуя бутил(диметиламин)карбинолят лития.

3. Бутиллитий и продукты реакции его с N, N-замещенными амидами кислот, растворенные в углеводородах, инициируют полимеризацию АН в среде ДМФА с образованием сшитого полимера.

4. Алкил(диметиламин)карбиноляты лития, растворенные в ДМФА, являются активными катализаторами гомогенной полимеризации АН. Полученный полимер обладает узким молекулярно-весовым распределением, молекулярный вес увеличивается с повышением концентрации мономера, понижением концентрации катализатора и понижением температуры и может достигать 600 000. Волокна, сформованные из полимеризата, имеют прочность до 65 ркм и разрывное удлинение 10 — 20%.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Tsukamoto, J. Polymer Sci., A3, 2767, 1965.
2. A. Ottolenghi, A. Zilkha, J. Polymer Sci., A1, 687, 1963.
3. A. Zilkha, Y. Katz, J. Polymer Sci., 62, 153, 1962.
4. B. A. Feit, D. Mirelman, Y. Katz, A. Zilkha, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2475, 1965.
5. Р. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 146.
6. В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., Б13, 145, 1971.
7. R. Cleland, W. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
8. H. W. Lang, Chemiker-Zeitung Chemische Apparatur, 84, 239, 1960.
9. С. Камалов, А. А. Коротков, В. Н. Красулина, С. Я. Френкель, Химич. волокна, 1966, № 6, 9.
10. А. А. Коротков, В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, Авт. свид. 274356, 1967; Бюлл. изобретений, 1970, № 21; Франц. пат. 1572394, 1969.

POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN DIMETHYLFORMAMIDE IN THE PRESENCE OF ANIONIC CATALYSTS

A. A. Korotkov, V. N. Krasulina, A. V. Novoselova

Summary

In the temperature range from 30 to -80° the solutions in hydrocarbons of butyl lithium and its reaction products with dimethylformamide initiate polymerization of acrylonitrile in dimethylformamide to form cross-linked polyacrylonitrile. The reaction products of butyl lithium with dimethylformamide-lithium alkyl(dimethylamine) carbinolates dissolved in dimethylformamide yield colorless homogeneous polyacrylonitrile solutions. The yield is 100%, $[\eta]$ from 1 to 6. The tenacity of the fibers formed from the polymerizate is up to 5,8 g/denier and the elongation at rupture 10—20%.
