

УДК 541.64:542.952:547 (25+398)

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ДИПРОПИЛБУТИЛКАРБИНОЛЯТА ЛИТИЯ**

**A. V. Новоселова, С. М. Вольф-Магдебургская,  
Б. Л. Ерусалимский**

Алкооксиды щелочных металлов обычно отличаются меньшей инициирующей активностью по сравнению с алкилами. Это отчетливо проявляется в процессах полимеризации ненасыщенных углеводородов, а также сложных эфиров акрилового ряда. Сведения, необходимые для определенных заключений по поводу особенностей поведения алкооксидов при полимеризации акрилонитрила (АН), отсутствуют. Известны отдельные публикации, относящиеся к системам АН — ROLi [1—4]. Выявить специфические черты этих инициаторов, отличающие их от бутиллития, на основании указанных работ не представляется возможным.

Как было установлено ранее [1], соединения ROLi могут быть использованы для синтеза высокомолекулярного монодисперсного полиакрилонитрила. Представляло интерес выяснить, устраивает ли применение инициаторов ROLi протекание побочных реакций, столь свойственных процессам полимеризации АН, инициированным металлалкилами [5, 6]. Кроме этого, системы данного типа более удобны для изучения влияния диметилформамида (ДМФА) на процесс полимеризации АН; бутиллитий взаимодействует с ДМФА с образованием алкооксида даже при низкой температуре [7], что существенно усложняет интерпретацию результатов по полимеризации АН в присутствии указанных агентов. Вместе с тем получение данных, характеризующих влияние ДМФА (от катализитических до значительных его порций) на общее течение полимеризации АН, представляется весьма важным, так как проведение гомогенной низкотемпературной анионной полимеризации АН возможно только в среде этого растворителя.

В настоящей работе полимеризация в системе АН — ROLi изучена на примере дипропилбутилкарбинолята лития (ДПБЛ) в ДМФА, в толуоле и в присутствии малых количеств ДМФА. Эффективность инициирования в толуоле так же мала, как и в системе с участием бутиллития (порядка 1%). Однако причины этого явления в той и другой системе различны: процесс, инициированный бутиллитием, протекает при использовании небольшого количества металлалкила на образование растущих цепей из-за побочных реакций (главным образом реакции олигомеризации [6]); ДПБЛ на побочные реакции не расходуется, но скорость инициирования весьма мала. Существенное повышение эффективности инициирования достигается при проведении полимеризации в ДМФА.

**Экспериментальная часть**

Методика полимеризации и очистки толуола и АН приведена в [6]. ДМФА длительное время выдерживали над  $\text{CaH}_2$ , перегонали в вакууме, вновь сушили над  $\text{CaH}_2$  и загружали в реакционный сосуд с помощью распределительной вакуумной гребенки.

ДПБЛ синтезировали из дипропилкетона и бутиллития, взятых в эквимольных количествах. Реакцию проводили в противотоке аргона при медленном введении гексанового раствора  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  в гексановый раствор кетона и последующем выдерживании реакционной смеси при  $50^\circ$  в течение 2 час. После удаления растворителя полученный алкоголят сушили в вакууме в течение 4—5 час. при периодическом подогревании до  $80$ — $100^\circ$ . Рабочий раствор инициатора готовили растворением алкоголята в свежеперегнанном гексане; раствор фильтровали через фильтр Шотта № 4 в сосуд Шленка.

Не вошедший в реакцию (при полимеризации АН) инициатор идентифицировали после разложения реакционной смеси в виде дипропилбутилового спирта, который выделялся после отделения полимера и хлористого лития отгонкой в вакууме остальных продуктов.

Молекулярный вес полимеров определяли вискозиметрически по [8].

## Результаты и их обсуждение

**Система АН — ДПБЛ — толуол.** Какие-либо данные о полимеризации АН под действием алкоголятов лития в толуоле отсутствуют. Поэтому следовало выбрать инициатор, позволяющий осуществить достаточно эффективный процесс в низкотемпературной области. Весьма подходящим в этом отношении оказался неиспользовавшийся ранее для данной цели ДПБЛ; другие алкоголяты лития заметно уступают этому соединению по своей инициирующей активности (табл. 1) \*.

Таблица 1

**Полимеризация в системах АН — ROLi — толуол**  
(Концентрация, моль/л: мономер — 0,5;  
инициатор 0,03; продолжительность опытов  
2 часа)

Инициатор	T, °C	Выход полимера, %	[η], дл/г
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OLi	-50	0	—
	20	20	0,1
трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OLi	-50	Следы	—
	20	17	0,1
ДПБЛ *	-50	29	1,0

\* Продолжительность опыта 5 мин.

протекает с высокой скоростью; провести ее в условиях, близких к изотермическим, возможно лишь при концентрации мономера порядка 0,6 моль/л (рис. 1). Поэтому мы ограничились попыткой выяснения за-

тического процесса в низкотемпературной области. Весьма подходящим в этом отношении оказался неиспользовавшийся ранее для данной цели ДПБЛ; другие алкоголяты лития заметно уступают этому соединению по своей инициирующей активности (табл. 1) \*.

Серии опытов проводили при концентрациях мономера и инициатора 0,3—2,5 и 0,001—0,2 моль/л соответственно при -50°. Полимеризация АН в данной системе

затухает с высокой скоростью; провести ее в условиях, близких к изотермическим, возможно лишь при концентрации мономера порядка 0,6 моль/л (рис. 1). Поэтому мы ограничились попыткой выяснения за-

Таблица 2

**Влияние различных факторов на эффективность инициирования при полимеризации АН при -50° \***

Система	Концентрации, моль/л		Время опыта, сек	Конверсия, %	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$	$F_n, \%$
	инициатор	мономер				
ДПБЛ — толуол	0,01	0,65	3	3,5	104	0,1
	0,01	0,65	12	9,4	125	0,3
	0,01	0,65	300	27,5	176	0,5
	0,2	1,1	300	96	55—70	0,45
	0,03	1,1	300	55	180	0,55
	0,01	1,1	300	36	230	0,95
	0,001	1,1	300	25	300	4,4
	0,01	1,1	3	4,6	20*	1,2
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li — толуол	0,01	1,1	300	14	90	0,9
ДПБЛ — толуол — ДМФА	0,01	1,1	300	68	220	1,85
	0,01	1,1	300	84	190	2,6
	0,01	1,1	300	85	180	2,8
	0,01	0,65	5	15,3	107	0,5
	0,01	0,65	60	57	107	1,8
	0,01**	1,0	300	100	120	4,0
ДПБЛ — ДМФА	0,001**	1,1	300	100	330	16,0
	0,0001***	1,1	300	20	70	98,5

\* Молекулярный вес ПАН, полученного под действием бутиллития при низкой конверсии мономера, всегда несколько занижен из-за присутствия заметной доли олигомерной фракции. В свою очередь это приводит к некоторому завышению величины  $F_n$  [6].

\*\* Растворитель для ДПБЛ: А — гексан; \*\*\* В — ДМФА.

Примечание. Для системы ДПБЛ — толуол — ДМФА отношение ДМФА : ДПБЛ равно 1, 3, 6, 3, 3 и 3 соответственно.

вистимости эффективности инициирования  $F_n$  от различных факторов. Величину  $F_n$  рассчитывали из данных по выходам и молекулярным весам

\* При полимеризации АН в среде ДМФА различия между инициаторами общего типа ROLi не обнаружены [1].

полимеров [6]. Прежде всего отметим значительный рост  $F_n$  во времени при сравнительно небольшом увеличении молекулярного веса полимера с конверсией (табл. 2).

Все это свидетельствует о малой скорости инициирования, что отличает ДПБЛ от бутиллития. При инициировании бутиллитием в сравнимых

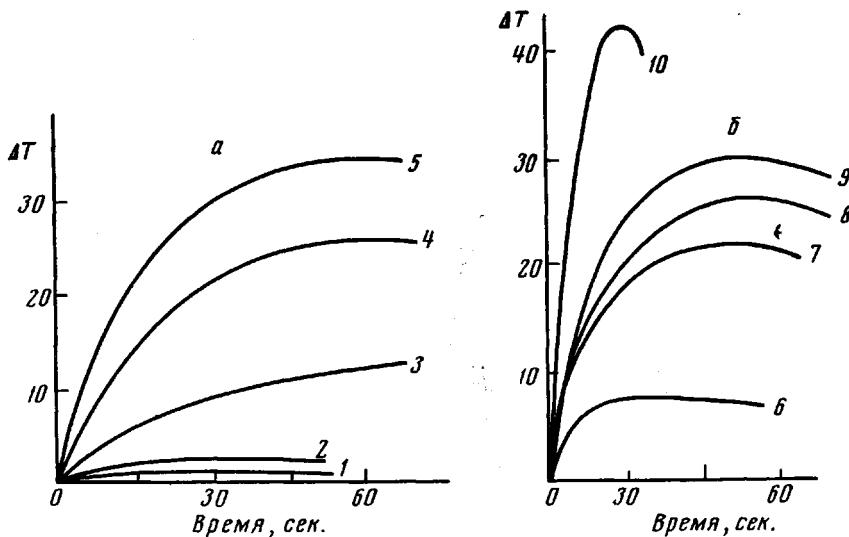


Рис. 1. Термограммы полимеризации АН в толуоле (1—9) и в растворе ДМФА (10) с ДПБЛ при концентрации мономера 0,3 (1); 0,6 (2); 1,1 (3, 6—10); 1,6 (4) и 2,0 (5), инициатора — 0,03 (а) и 0,01 моль/л (б) в присутствии ДМФА (7—9) при отношении [ДМФА / ДПБЛ] = 1 (7); 3 (8); и 6 (9);  $T_{\text{нач}} = -50^\circ$

условиях величина  $F_n$  практически постоянна, а зависимость молекулярного веса полимера от конверсии близка к линейной (табл. 2).

В связи с возрастанием эффективности инициирования в системе АН—ДПБЛ в ходе полимеризации зависимость величины  $F_n$  от концентрации реагентов была изучена при стандартной продолжительности опытов. Эта зависимость является прямой для концентрации мономера (рис. 2) и обратной для концентрации инициатора (табл. 2).

Поскольку максимальная из установленных нами для данной системы величин  $F_n$  не превышала нескольких процентов (табл. 2), представлялось желательным выяснить, существует ли исходный инициатор, подобно бутиллитию [5, 6], в побочных реакциях или остается неизрасходованным. С этой целью были исследованы фильтраты, остающиеся после отделения полимера от дезактивированной реакционной смеси. Единственным продуктом, который был при этом выделен, оказался дипропилбутилкарбинол (ДПБК). Низкомолекулярные продукты, образование которых типично для полимеризации АН под действием бутиллития [5, 6], обнаружены не были. Выход ДПБК составил 80% от теоретического, что совпало с данными, полученными в контрольном опыте, в котором было проведено разложение инициатора в отсутствие мономера. При небольших исходных количествах ДПБЛ ( $\sim 0,0025$  моля) использованная нами методика не позволяет достичь более полного выделения ДПБК.

Ниже приведены аналитические данные для неописанного ранее в литературе ДПБК.

Найдено, % (контрольный опыт): С 76,6; Н 13,8; О 9,6. Найдено, % (из опытов по полимеризации): С 76,5; 76,5; Н 13,8; 14,1; О 9,70, 9,40.  $C_{11}H_{24}O$ . Вычислено, %: С 76,8; Н 13,9; О 9,3. Для ДПБК из контрольного

опыта  $n_D^{20}$  1,4420; из опыта по полимеризации — 1,4425,  $d_4^{20}$  0,8445,  $MR_D = 54,0$  (вычислено 54,5). Хорошее совпадение установлено также для ИК-спектров карбинола, полученного в контролльном опыте и выделенного из реакционной смеси после проведения полимеризации.

Обращает на себя внимание, что простое соответствие между относительной активностью инициаторов ДПБЛ и  $C_4H_9Li$  и образующихся под их действием активных центров отсутствует. Сопоставление данных, приведенных в табл. 2, позволяет приписать активным центрам на растущих цепях при инициировании ДПБЛ значительно большую реакционноспособность. Это следует из существенно более высоких значений средних молекулярных весов полимеров  $\bar{M}$ , образующихся в данной системе, по сравнению с величинами  $\bar{M}$ , которые достигаются за те же промежутки времени в аналогичных условиях под действием бутиллития. По-видимому, такое различие обусловлено значительно меньшей прочностью активной связи  $C$  — металл в активных центрах, образующихся в системе с ДПБЛ, для которых вероятно существование в виде ионных пар со сложным комплексным противоионом. Как известно, алкооксиды лития представляют собой в растворах весьма устойчивые ассоциаты  $(ROLi)_m$ , где  $m = 6—9$ , которые не разрушаются даже в полярных средах при повышенной температуре [9]. Поэтому для растущих цепей рассматриваемой системы вероятна структура типа  $M_n — Li(ROLi)_{m-x}$ , фрагмент которой

R

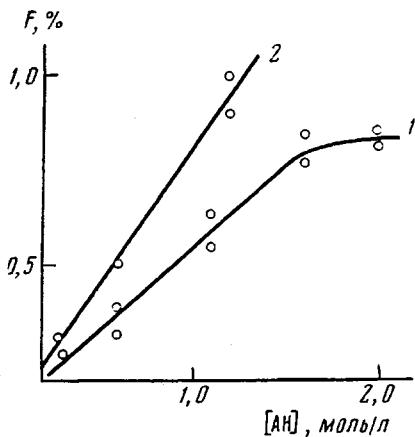


Рис. 2. Влияние концентрации мономера на эффективность инициирования в системе АН — толуол — ДПБЛ при концентрации инициатора 0,03 (1) и 0,01 моль/л (2). Продолжительность полимеризации 5 мин.

можно представить в виде  $M_n — LiO \begin{array}{l} \diagdown \\ Li \end{array}$ . Заключение об их более высокой реакционноспособности по сравнению с цепями  $M_n — Li$  согласуется с фактами активирующего действия соединений  $ROLi$  на некоторые процессы полимеризации, инициированные литийалкилами [10, 11].

**Система АН — ДПБЛ — ДМФА — толуол.** На основании имеющихся данных [1], можно было полагать, что в отличие от магнийгалогеналкилов, весьма чувствительных к присутствию малых концентраций оснований Льюиса, в том числе ДМФА\*, алкооксиды лития будут испытывать на себе заметное влияние этого агента лишь при его значительной концентрации; как отмечалось выше, существуют факты, указывающие на большую устойчивость ассоциатов  $(ROLi)_m$  в полярных растворителях. Результаты соответствующих экспериментов показывают, однако, что даже при отношении ДМФА : ДПБЛ = 1 эффективность инициирования примерно удваивается, что влечет за собой увеличение скорости процесса. При дальнейшем возрастании концентрации ДМФА величина  $F_n$  возрастает в относительно меньшей степени (табл. 2).

На примере соотношения ДМФА : ДПБЛ = 3 было установлено, что и в этом случае (так же как и в отсутствие ДМФА) величина  $F_n$  возрастает во времени (табл. 2). Эффективность инициирования может быть существенно повышена при условии проведения полимеризации в среде ДМФА

\* Каталитические количества ДМФА существенно повышают общую эффективность полимеризации в системах  $RMgX — AH$  [12—14].

и работы в области более низких концентраций инициатора. Этот эффект становится особенно значительным, если использовать инициатор не в виде гексановых растворов, как во всех описанных выше опытах (способ А), а в виде предварительно приготовленного раствора в ДМФА (способ Б). В последнем случае величина  $F_n$  при концентрации инициатора, равной 0,0001 моль/л, приближается к 100% (табл. 2).

Для строгой интерпретации описанных явлений необходимы детальные данные по молекулярно-весовому распределению полимеров, образующихся в изученных условиях. Пока мы располагаем лишь предварительными результатами для небольшого числа образцов, в соответствии с которыми поли-АН, полученный под действием алcoxидов лития в среде ДМФА, является монодисперсным (данные турбидиметрии). Это позволяет отбросить предположение о реакциях передачи цепи, как о факторе, ответственном за высокие значения  $F_n$ . По-видимому, последние достигаются из-за перехода ДПБЛ в область очень низких концентраций в ДМФА в мономерную форму. Заметим также, что данные, относящиеся к системе с участием ДМФА, трудно использовать для количественной обработки, выходящей за рамки определения величины  $F_n$ , из-за быстрого и значительного отклонения температуры реакционной смеси от начальной, обусловленного высокой скоростью процесса полимеризации (рис. 1).

### Выводы

1. Получены данные, характеризующие процесс полимеризации акрилонитрила при низкой температуре под действием дипропилбутилкарбоната лития в толуоле в присутствии каталитических количеств диметилформамида (ДМФА) и в среде ДМФА.

2. Эффективность инициирования в толуоле не превышает 1%, что обусловлено малой скоростью инициирования; основная часть инициатора остается по окончании полимеризации неизрасходованной.

3. Присутствие каталитических количеств ДМФА заметно повышает эффективность инициирования. Проведение полимеризации в среде ДМФА и при достаточно низкой концентрации инициатора позволяет достичь практически полного расходования последнего на реакцию инициирования.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26 III 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, Авт. свид. № 274356, Бюлл. изобретений, № 21, 1970.
2. A. Zilkha, B. A. Feit, M. Frankel, J. Chem. Soc., 1959, 928.
3. A. Zilkha, B. A. Feit, J. Appl. Polymer Sci., 5, 251, 1961.
4. B. A. Feit, A. Zilkha, J. Appl. Polymer Sci., 7, 287, 1963.
5. Б. Л. Ерусламский, И. Г. Красносельская, В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, Е. В. Защеринский, Europ. Polymer J., 6, 1391, 1970.
6. А. В. Новоселова, Б. Л. Ерусламский, В. Н. Красулина, Е. В. Защеринский, Высокомолек. соед., А13, 87, 1971.
7. В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., Б13, 145, 1971.
8. R. L. Cleland, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
9. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, Успехи химии, 34, 385, 1965.
10. S. Wiles in Mechanism and structure in vinyl polymerization, ed. T. Tsuruta, K. O'Driscoll, N. Y., 1969.
11. T. Narita, A. Masaki, T. Tsuruta, J. Macromolec. Sci., A4, 277, 1970.
12. И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусламский, В. М. Алексеев, Высокомолек. соед., А9, 107, 1967.
13. Б. Л. Ерусламский, И. Г. Красносельская, Makromolek. Chem., 123, 80, 1969.
14. И. Г. Красносельская, Б. Л. Ерусламский, Высокомолек. соед., А12, 2233, 1970.

POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE UNDER THE ACTION  
OF LITHIUM DIPROPYLBUTYLCARBINOLATE

*A. V. Novoselova, S. M. Vol'f-Magdeburgskaya, B. L. Erusalimskii*

Summary

The investigation of the change in molecular weights with time and depending on the reagents concentration in the polymerization system acrylonitrile-toluene-lithium dipropylbutylicarbinate (DPBC) has shown that the low initiation efficiency in this system is accounted for by high rates of polymer chain growth, as compared to the initiation rates. Addition of catalytically small amounts of dimethylformamide (DMFA) increases markedly the initiation efficiency. By carrying out polymerization in DMFA at a sufficiently low initiator concentration, it is possible to achieve a practically complete DPBC consumption for the initiation reaction.

---