

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 12

1975

УДК 541.64:547(398+821)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМЫ ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ — АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ХРОМА — ПИРИДИН

A. M. Коршун, B. B. Мазурек

Система ацетилацетонат хрома (I) — триизобутилалюминий (II) — пиридин (III) полимеризует акрилонитрил при строго определенном порядке введения компонентов: I и II, затем III и далее АН. Показано, что пиридин препятствует дезактивации катализатора, вызываемой мономером. Установлено, что полимеризация идет по анионному механизму. Предложена общая схема процесса и выведены уравнения, описывающие кинетику процесса и изменение молекулярной массы ПАН в ходе полимеризации.

Данные о механизме полимеризации акрилонитрила под действием систем с соединениями переходных металлов являются неполными и в некоторой мере противоречивыми. В работах, где в качестве инициаторов использовали индивидуальные соединения хрома, железа и кобальта, совокупность данных свидетельствует об анионном характере процесса [1–3], тогда как в исследованиях с катализитическими системами типа Циглера — Натта указывается, что полимеризация может протекать по различным механизмам [4–7], хотя приводимые доказательства не всегда достаточны [8]. В настоящей работе установлено, что полимеризация акрилонитрила под действием системы ацетилацетонат хрома — триизобутилалюминий (ТИБА) — пиридин следует механизму анионного типа и вскрыты некоторые особенности этого процесса.

Работу проводили в условиях, исключающих попадание влаги и воздуха. Толул, пиридин, акрилонитрил очищали обычным способом, перегоняли на колонке, тщательно дегазировали, сушили над CaH_2 и хранили в атмосфере сухого аргона над свежей порцией CaH_2 . Чистоту реагентов проверяли хроматографически. ТИБА — товарный продукт, перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. $50^\circ/8 \cdot 10^{-2}$ тор и далее использовали без дополнительной очистки в виде раствора в толуоле. Ацетилацетонат хрома $\text{Cr}(\text{АцАц})_3$ синтезировали согласно [9] и использовали в виде раствора в толуоле.

Полимеризацию проводили в однокамерных дилатометрах с магнитной мешалкой, емкостью ~ 10 мл и капилляром с ценой деления 0,01 мл. Заполнение дилатометров (предварительно тренированных) производили передавливанием растворов через тонкие иглы из нержавеющей стали аргоном. Температуру опытов поддерживали с точностью до $\pm 0,1^\circ$. Полимеризацию останавливали, выливая реакционную смесь в этанол, подкисленный HCl . Полимеры сушили при 50° в вакууме до постоянной массы. Вязкость определяли при 25° в ДМФ; молекулярную массу рассчитывали по формуле $[\eta] = 2,35 \cdot 10^{-4} M^{0,75}$ [10].

Первые же опыты показали, что активность катализатора зависит от условий приготовления. Взятые порознь компоненты системы $\text{Cr}(\text{АцАц})_3$ и ТИБА не инициируют полимеризацию акрилонитрила. При смешении их в присутствии мономера взаимодействие между ними отсутствует и полимеризация не идет. По-видимому, это объясняется образованием прочного комплекса донорно-акцепторного типа между ТИБА и акрилонитрилом, не взаимодействующего с малоактивным $\text{Cr}(\text{АцАц})_3$. Отметим, что октаэдрические комплексы переходных металлов с конфигурацией d^5 , согласно

теории поля лигандов, отличаются инертностью [11]. При смешении компонентов в отсутствие мономера с последующим его введением образуются лишь следы полимера. Это объясняется тем, что акрилонитрил вызывает необратимую дезактивацию катализатора, так как при дополнительном введении метилметакрилата (ММА) последний не полимеризуется, хотя при том же порядке приготовления катализатора в отсутствие акрило-

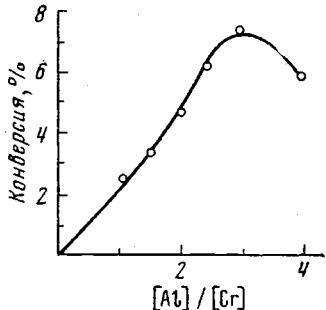


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от соотношения $[Al]:[Cr]=0,02 \text{ моль}/\text{л}$, $[AH]=7,5 \text{ моль}/\text{л}$, 25° , толуол)

Рис. 2. Влияние времени выдерживания катализитической системы (а) и концентрации катализатора (б) на кинетику полимеризации (25° , $[Al]:[Cr]=3$, $[AH]=7,5 \text{ моль}/\text{л}$)

а: 10 (1), 30 (2), 60 (3) и 1440 мин. (4), $[Cr]=0,006 \text{ моль}/\text{л}$; б: 0,006 (1), 0,013 (2) и 0,02 моль/л (3), толуол

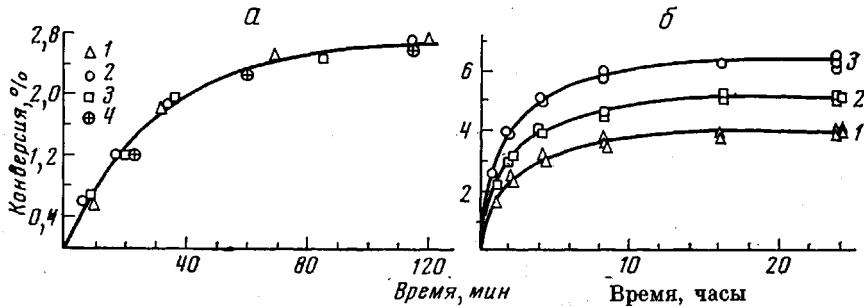


Рис. 2

нитрила полимеризация MMA идет [12]. Полимеризацию АН удается осуществить, если перед добавлением мономера ввести комплексообразующий агент (КА) — пиридин. Устойчивые и воспроизводимые результаты получаются при использовании пиридина, взятого в значительном избытке по отношению к катализатору (1 : 10 от общего объема), КА предотвращает (точнее ослабляет) необратимую дезактивацию катализатора только в том случае, если его вводить перед введением акрилонитрила. Введение КА после акрилонитрила не защищает катализатор.

Опыты при разных соотношениях Al и Cr показали, что оптимальным является соотношение 3 : 1 (рис. 1). Как видно из рис. 2, а, время выдерживания катализитической системы от момента смешения ТИБА и $\text{Cr}(\text{АцАц})_3$ до введения пиридина практически не влияет на кинетику полимеризации акрилонитрила. Эти данные указывают на то, что взаимодействие между ТИБА и $\text{Cr}(\text{АцАц})_3$, приводящее к образованию катализитически активных частиц, завершается за время 2 мин. (при 25°). Во всех последующих опытах время выдерживания было одинаковым и составляло 10 мин.

Ниже показано влияние температуры на протекание полимеризации акрилонитрила в толуоле (время 3 часа, $-78 - 25^\circ$, $[Al]:[Cr]=3:1$ и концентрациях $[Cr]=0,006 \text{ моль}/\text{л}$ и $[AH]=7,5 \text{ моль}/\text{л}$).

$T, ^\circ\text{C}$	-78	-50	-30	0	25
Конверсия, %	-	Следы	2,4	3,0	3,5

В дальнейшем процесс полимеризации изучали при 25° . На рис. 2, б приведены кинетические кривые при различных концентрациях катализатора. Как видно, полимеризация заканчивается задолго до исчерпания мо-

номера, что указывает на наличие резко выраженной реакции обрыва. Для установления природы процесса была проведена сополимеризация акрилонитрила с MMA (таблица). Состав сополимера соответствует данным для типичных анионных инициаторов Na—NH₂ [13] и LiBu [15].

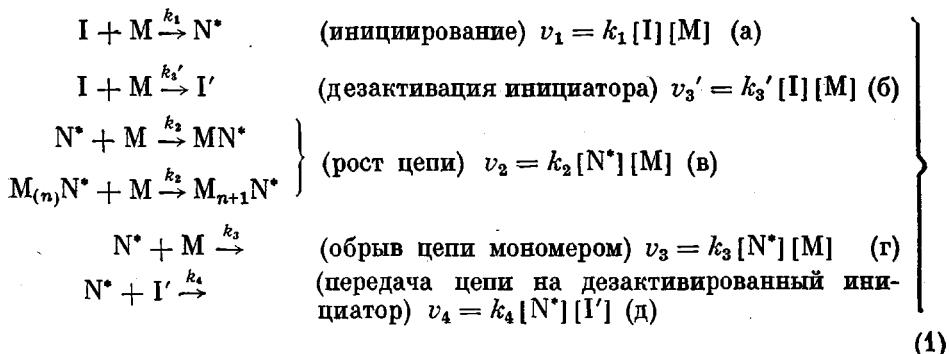
Определенный по начальным скоростям (за время, не превышающее 10 мин.) кинетический порядок суммарной реакции полимеризации по ка-

Состав сополимеров на основе акрилонитрила и MMA (%)
в системе Cr(АцАп)₃ — ТИБА

([Al]:[Cr]=3, [Cr]=0,006 моль/л, [АН]=7,5 моль/л,
толуол, АН:MMA=1 (по объему), конверсия 2,3%)

Звено	Найдено		Вычислено (для сополимеризации)	
	образец I	образец II	анионной [13] ($r_1=7,9$; $r_2=0,25$)	радикальной [14]
АН	91,8	90,5	92,5	42
MMA	8,2	9,5	7,5	58

тилизатору (Cr — компоненту при соотношении [Al]/[Cr]=3) и мономеру (рис. 3) равен 1 и 1,15. Хотя концентрация катализатора за указанное время изменяется не более чем на 10%, возможно, что с этим изменением и связано отклонение порядка реакции по мономеру от целочисленного значения. Молекулярная масса ПАН растет с концентрацией мономера и понижается при увеличении концентрации катализатора (рис. 4, a), а также с глубиной полимеризации (рис. 5) лежат в пределах $(12-20) \cdot 10^3$. Достижения предельного значения молекулярной массы уже в начале полимеризации и последующее ее снижение можно объяснить медленным инициированием, быстрым обрывом и образованием в ходе процесса вещества, являющегося агентом обрыва или передачи цепи. Поскольку инициатор снижает молекулярную массу полимера, следует полагать, что указанное вещество образуется из него. Приведенные зависимости укладываются в рамки следующей кинетической схемы:



Медленное инициирование и быстрый обрыв обусловливают квазистационарный режим процесса, что приводит к следующим уравнениям

$$k_1[I][M] = k_3[N^*][M] \quad (2)$$

$$[N^*] = \frac{k_1}{k_3} [I] \quad (3)$$

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_3} [I][M] \quad (4)$$

С уравнением (4) согласуется установленный по начальным скоростям первый порядок реакции по мономеру и инициатору. Для обратной степени полимеризации $1/P$ уравнение в общем виде будет

$$\frac{1}{P} = \frac{\int_0^t k_3[N^*][M]dt}{\int_0^t k_2[N^*][M]dt} + \frac{\int_0^t k_4[N^*][I']dt}{\int_0^t k_2[N^*][M]dt} \quad (5)$$

Первый член в правой части уравнения (5) равен k_3/k_2 . Для приведения второго члена к виду, удобному для проверки по экспериментальным данным, сделаем следующие допущения: 1) поскольку конверсия x в изученных условиях мала и не превосходит 6–7 %, принимаем, что $[M]=[M]_0$; 2) низкая эффективность инициирования указывает на то, что реакция дезактивации при взаимодействии катализатора с мономером преобладает над реакцией инициирования, т. е. $k_3' \gg k_4$. Отсюда следует, что

$$[I'] \approx [I]_0 - [I] \quad (6)$$

$$[I'] \approx [I]_0 e^{-k_3'[M]_0 t} \quad (7)$$

Интегрирование и преобразование полученного выражения с учетом уравнений (3), (6) и (7) приводит к

$$\frac{\int_0^t k_4[N^*][I']dt}{\int_0^t k_2[N^*][M]dt} = \frac{k_4[I]_0}{2k_2[M]_0} (1 - e^{-k_3'[M]_0 t}) \quad (8)$$

Решение (4) с теми же допущениями позволяет получить для конверсии уравнение

$$\frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = x = \frac{k_1 k_2 [I]_0}{k_3 k_3' [M]_0} (1 - e^{-k_3'[M]_0 t}) \quad (9)$$

Подставляя в уравнение (8) вместо $[I]_0 (1 - e^{-k_3'[M]_0 t})$ соответствующее выражение, вытекающее из (9), мы получаем уравнение для обратной степени полимеризации как функцию от x

$$\frac{1}{P} = \frac{k_3}{k_2} + \frac{k_3 k_3' k_4}{2k_1 k_2} x \quad (10)$$

Экспериментальные данные согласуются с этим уравнением (рис. 5).

Переходя к результатам исследования, отметим, что оно является одним из первых, в котором однозначно установлено протекание полимеризации акрилонитрила под действием катализитической системы типа Циглера – Натта по анионному механизму. Характерной особенностью процесса является дезактивация инициатора за счет его взаимодействия с мономером. Согласно Снайдену и Цейсу [16], в продуктах распада алкилов хрома, которые при температурах выше -40° неустойчивы, содержатся относительно стабильные гидриды хрома, выступающие в роли катализаторов изомеризации олефинов. Мы полагаем, что гидриды хрома являются активным началом в исследованной нами системе. Присоединение мономеров к гидриду по C=C-связи представляет собой инициирование, тогда как взаимодействие гидрида с функциональной группой мономера приво-

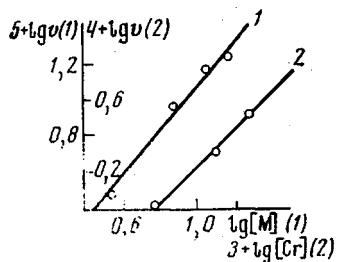


Рис. 3

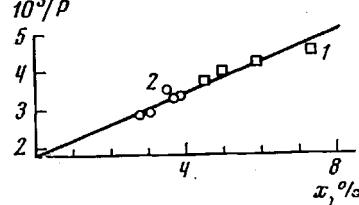


Рис. 5

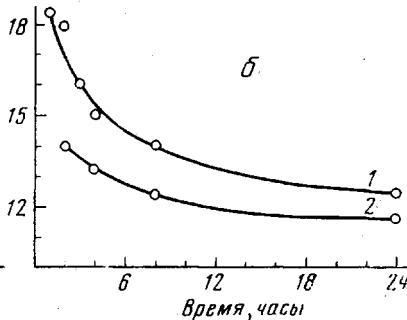
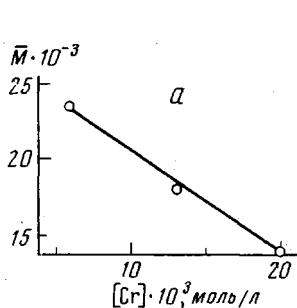


Рис. 4

Рис. 3. Определение кинетического порядка полимеризации акрилонитрила в толуоле по катализатору и мономеру при концентрациях $[Cr]=0,006$ моль/л (1) и $[AH]=7,5$ моль/л (2), $[Al]:[Cr]=3; 25^\circ$

Рис. 4. Зависимость ММ полимера от концентрации катализатора (а), времени полимеризации (б) при 25° в толуоле, $[Al]:[Cr]=3$, $[AH]=7,5$ моль/л; а – 2 часа; б – $[Cr]=0,013$ (1) и $0,02$ моль/л (2)

Рис. 5. Зависимость обратной степени полимеризации от конверсии x при $[Cr]=0,02$ (1) и $0,013$ моль/л (2)

дит к образованию малоактивной $Cr-N=CH$ -связи, что равносильно дезактивированию инициатора. Пиридин затрудняет реакцию дезактивации и создает условия для протекания реакции инициирования (присоединение гидрида Cr по C=N-связи мономера). Обрыв происходит при взаимодействии растущей цепи с акрилонитрилом по связи C=N. Химизм передачи цепи на дезактивированный инициатор пока неясен, и его выяснение требует дальнейших исследований.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. H. Ballard, W. H. Janes, T. Medinger, J. Chem. Soc., B 1968, 1168.
2. A. Yamamoto, T. Shimizu, S. Ikeda, Makromolek. Chem., 136, 297, 1970.
3. T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1104, 1111, 1972.
4. L. C. Anand, A. B. Deshpande, S. L. Kapur, Chem. Ind. (London), 1966, 1457.
5. Cr. Simionescu, N. Asandei, I. Benesek, C. Ungureanu, Europ. Polymer J., 5, 449, 1969.
6. Cr. Simionescu, N. Asandei, I. Benesek, C. Ungureanu, Europ. Polymer J., 6, 925, 1970.
7. N. Ashikari, Rev. Elektr. Commun. Lab., 12, 570, 1964.
8. B. B. Mazurek, Полимеризация под действием соединений переходных металлов, «Наука», 1974, стр. 230.
9. W. C. Fernelius, J. E. Blanck, Inorgan. Synthesis, v. 5, ed. McGraw Hill, 1957, p. 130.
10. R. L. Cleland, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
11. Л. Оргел, Введение в химию переходных металлов, «Мир», 1964, гл. 7.
12. B. B. Mazurek, Н. А. Широков, А. В. Меркульева, Тезисы докладов 16-й научной конференции ИВС АН СССР, 1970, стр. 12.
13. Y. Landler, J. Polymer Sci., 8, 63, 1952.
14. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 205.
15. N. L. Zutty, F. J. Welch, J. Polymer Sci., 43, 445, 1960.
16. R. P. A. Sneeden, H. H. Zeiss, J. Organomet. Chem., 16, 449, 1969.