

УДК 541.64:547.39

**СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ *тристр-п-АЛЛИЛХРОМА*
КАК ИНИЦИATORЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АКРИЛОНИТРИЛА**

**Федорова Л. А., Мазурек В. В., Широков Н. А.,
Туркова Л. Д.**

Под действием *трис-п-аллилхрома* (CrA_3) и комплексного инициатора CrA_3 -пиридин (Ру) идет быстрая полимеризация акрилонитрила в диметилформамиде при температурах $-60\text{--}0^\circ$ (CrA_3) и $-20\text{--}40^\circ$ ($\text{CrA}_3\text{-Ру}$). Полимеризация сопровождается обрывом цепи, роль которого повышается с температурой, что приводит к снижению выхода и молекулярной массы полимера. Предварительное выдерживание CrA_3 с Ру при комнатной температуре приводит к формированию инициатора, более устойчивого по отношению к реакции обрыва цепи. Методом газожидкостной хроматографии показано, что взаимодействие CrA_3 с Ру приводит к образованию аллил-бис-аллилциклоалкиламида соединения Cr(III), активного центра реакции инициирования. Внедрение мономера идет по связи Cr—C. Для эффективной полимеризации необходим избыток Ру, который подавляет реакцию обрыва цепи. Предложено и подтверждено строение активного центра реакции роста. Сформулирована кинетическая схема полимеризации и выведены уравнения для предельной конверсии и молекулярной массы, согласующиеся с экспериментальными данными.

Полимеризация акрилонитрила (АН) под действием *трис-п-аллилхрома* (CrA_3) и его производных мало изучена. Краткие сведения об этом процессе имеются в одной из работ Балларда [1], в которой приведены оптимальные выходы полимера при -60° (66 %) при полимеризации АН в толуоле под действием *трис-п-металлизированного хрома*. Данные о свойствах полимера и ММ отсутствуют. Нами использована для инициирования АН система CrA_3 — пиридин (Ру), показавшая высокую активность при полимеризации метилметакрилата [2, 3]. Для того чтобы избежать гетерофазного протекания процесса, полимеризацию проводили в ДМФ. Проведение процесса в ДМФ представляет особый интерес также и потому, что при успешном его осуществлении открывается возможность получения прядильных растворов непосредственно в ходе полимеризации без предварительного выделения полимера.

Было найдено, что инициаторы на основе CrA_3 обладают высокой активностью в процессе полимеризации АН. При концентрации инициатора $\sim 10^{-3}$ моль/л, полимеризация завершается менее чем за 1 мин, приводя к высокому выходу ПАН с высокой ММ. Варьируя состав инициирующей системы, можно осуществить полимеризацию в температурном интервале $-60\text{--}40^\circ$. В ходе исследования были получены новые данные о строении активных центров в системе CrA_3 — пиридин и о механизме процесса.

Синтез CrA_3 и очистка реагентов описаны ранее [2, 3]. Все операции проводились в вакууме ($1,3\text{--}0,13 \text{ н/m}^2$) в стеклянной цельнопаянной аппаратуре. Инициирующую систему CrA_3 — пиридин (в толуоле) перед введением мономера в ДМФ выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Полимеры переосаждали

Таблица 1

Полимеризация АН в ДМФ под действием CrA_3
 $([\text{CrA}_3] = 1,4 \cdot 10^{-3}$; $[\text{АН}] = 1$ моль/л; ДМФ – 63 об. %.
Время полимеризации 10 мин)

Опыт, №	T°	Выход, %	$M \cdot 10^{-3}$	Эффективность инициирования, f
1	-60	100,0	4400	0,04
2	-20	80,5	280	0,10
3	0	43,0	58	0,10

в воду и сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Характеристическую вязкость определяли в растворе ДМФ при 25° , ММ рассчитывали по Штокмайеру [4].

Опыты по ГЖХ проводили на хроматографе «Хром-4» с катарометром на колонке с Порапаком $Q=80-100$ меш.

Данные, полученные при полимеризации АН в ДМФ под действием CrA_3 , приведены в табл. 1.

Характерной особенностью процесса полимеризации в ДМФ является резко выраженная реакция дезактивации инициатора. Выдерживание в ДМФ в течение 1 мин вызывает полную дезактивацию инициатора, поэтому при проведении полимеризации инициатор смешивали с раствором мономера в ДМФ. В этих условиях число растущих цепей и выход полимера определяется конкуренцией между реакциями роста и обрыва макрочепей. Табл. 1 показывает, что с повышением температуры от -60 до 0° фактор эффективности увеличивается в 2,5 раза, тогда как длина макрочепей резко снижается (в ~ 20 раз). Очевидно, что снижение выхода с повышением температуры определяется значительно большим увеличением скорости реакции обрыва цепи по сравнению со скоростью реакции роста.

В отличие от CrA_3 система $\text{CrA}_3 - \text{Ру}$ является более активной при температурах выше 0° (табл. 2).

Таблица 2

Полимеризация АН под действием системы $\text{CrA}_3 - \text{пиридин}$
(Растворитель ДМФ (60 об. %))

Опыт, №	$[\text{CrA}_3] \cdot 10^3$	$[\text{АН}]$	$[\text{Ру}]$	Время выдерживания в ДМФ, мин	Условия полимеризации		Выход, %	$M \cdot 10^{-3}$	f
					T°	Время, мин			
	моль/л								
4	1,7	2,0	2,0	0	-20	10	24,0	37	0,27
5	1,7	2,0	2,0	0	0	10	36,0	74	0,30
6	1,7	2,0	2,0	0	20	10	68,5	171	0,25
7	1,7	2,0	2,0	0	20	0,5	66,5	169	0,25
8	1,7	2,0	2,0	0	40	10	28,3	128	0,14
9	1,9	2,7	1,2	1,5	20	10	27,0	136	0,16
10	1,9	2,7	1,2	5	20	10	43,5	190	0,18
11	4,9	2,7	1,2	10	20	10	53,0	460	0,09
12	1,9	2,7	1,2	30	20	10	32,5	—	—
13	1,9	2,7	1,2	60	20	10	Следы	—	—

Полимеризация характеризуется пределом превращения, который достигается при 20° за время, не превышающее 0,5 мин (опыты 6 и 7). Предварительное выдерживание инициатора в ДМФ, по-видимому, приводит к образованию новых видов активных центров (опыты 9–13). С увеличением времени выдерживания активность проходит через максимум, эффективность инициирования падает. При этом ММ возрастает в ~ 3 раза. Выдерживание в течение 1 ч приводит к полной дезактивации инициатора.

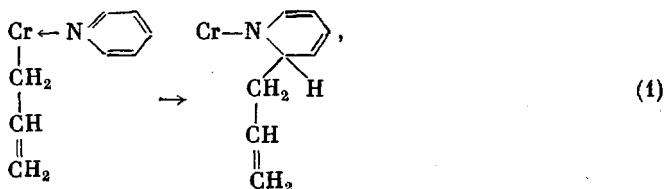
Таблица 3

Зависимость выхода и ММ ПАН от концентрации инициатора $\text{CrA}_3\text{-Ру}$
(Растворитель ДМФ (65–70 об. %), 20°; время полимеризации 10 мин)

Опыт, №	[$\text{CrA}_3 \cdot 10^3$	[Ру]	[АН]	Выход, %	$M \cdot 10^{-3}$
	моль/л				
14	4	0,6	1	40	36
15	6	0,8	1	78	46
16	8	1,0	1	100	50
17	8	1,0	2	100	70

Следует отметить, что результаты с предварительным выдерживанием инициатора в ДМФ были трудно воспроизводимы, поэтому в дальнейшем мы использовали систему $\text{CrA}_3\text{-Ру}$, вводя в нее мономер одновременно с ДМФ.

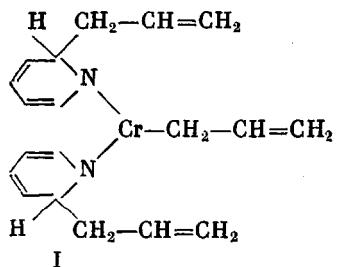
В опытах 14–16 (табл. 3) было обнаружено, что ММ растет с повышением концентрации инициатора. Сопоставляя условия полимеризации, мы обратили внимание на то, что более высокие ММ достигаются при более высокой концентрации пиридина в полимеризующейся смеси. Это побудило нас исследовать роль пиридина в процессе формирования активных центров и в ходе полимеризации. Ранее [3] было установлено, что при взаимодействии CrA_3 с пиридином происходит переход аллильных групп от Cr на координированный с ним пиридин



здесь Cr — эквивалент хрома.

Исходя из того, что при гидролизе аллильные группы, связанные с хромом, присоединяя протон, образуют пропилен, мы использовали ГЖХ для определения числа групп, переходящих на пиридин при разных соотношениях пиридина и CrA_3 за время их совместного выдерживания (рисунок).

Мы установили, что в интервале соотношений от 10:1 до 300:1 реакция (1) доходит до своего предела, отвечающего переходу двух аллильных групп из трех. Это дает основание полагать, что выдерживание CrA_3 с Ру независимо от их соотношения приводит к одному и тому же соединению, содержащему одну аллильную и две циклоалкениламидные группы, связанные с хромом

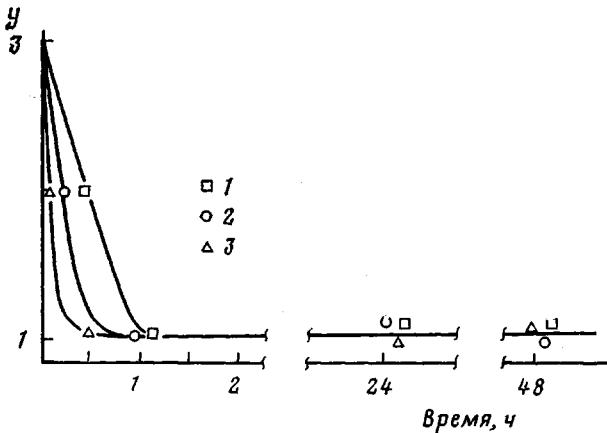


Соединение I было условно (без учета нейтральных лигандов в координационной сфере) принято за активный центр реакции инициирования.

Для выяснения, по какой связи ($\text{Cr}-\text{C}$ или $\text{Cr}-\text{N}$) идет внедрение мономера и рост цепи, были проведены опыты по полимеризации, в которых

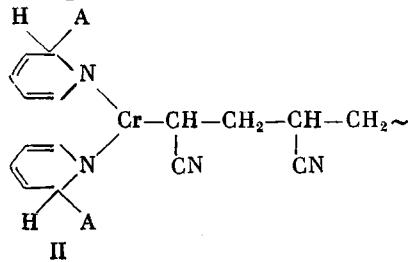
процесс прерывали спустя 5 с после начала, вводя раствор кислоты в ДМФ. Продукты реакции исследовали с помощью ГЖХ на содержание пропилена.

Ни в одном из опытов пропилен обнаружен не был, что свидетельствует об отсутствии аллильных групп, остающихся связанными с хромом и о том, что внедрение мономера происходит по связи Cr—C. Таким образом, для активного центра реакции роста цепи можно принять структуру II, в ко-



Количество аллильных групп y , остающихся связанными с хромом ($A-Cr$), при соотношениях $[Ru]$:
 $[Cr]=10:1$ (1), $60:1$ (2), $300:1$ (3) и $[CrA_3]=1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л

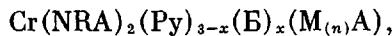
торой с Cr связана полимерная цепь



В следующей серии опытов выясняли, на какой стадии процесса и в чем именно проявляется активирующее влияние пиридина. Для этого полимеризацию проводили с инициатором, полученным при разных соотношениях $[Ru]:[Cr]$ с добавлением и без добавления Ру (табл. 4).

Несмотря на то что во всех случаях после первого выдерживания CrA_3 с Ру образуется одно и то же соединение I, при концентрации $Ru \sim 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (отвечающей $[Ru]:[Cr]=10:1$) полимеризация практически не идет. При более высокой концентрации Ру полимеризация идет, причем выход и ММ не зависят от того, вводился ли весь пиридин сразу или по частям. Решающее значение имеет достаточно высокая концентрация Ру во времени введения мономера, т. е. на стадии инициирования и роста. Сопоставление опытов с $[Ru]=1$ и 2 показывает, что повышение концентрации Ру оказывает влияние не на значение эффективности инициирования f , а на величину ММ.

Учитывая, что для Cr(III) характерно координационное число 6, мы можем представить активный центр реакции роста следующим образом:



где NRA — циклоалкениламидная группа, B — ДМФ, а $M_{(n)}A$ — конец растущей цепи. Соединение III находится в динамическом равновесии с на-

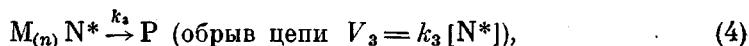
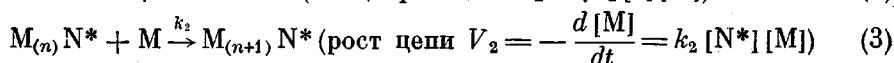
Таблица 4

Влияние способа введения пиридина и его концентрации на полимеризацию АН
([CrA₃]=1,7·10⁻³; [АН]=1 моль/л; ДМФ 60 об.%; 20°, время 10 мин)

Опыт, №	Выдерживание CrA ₃ с Ру				[Ру] при полимеризации, моль/л	Выход полимера, %	M·10 ⁻³	f				
	первое выдерживание		повторное выдерживание									
	время, ч	[CrA ₃] : [Ру]	время, ч	[CrA ₃] : [Ру]								
48	24	4 : 10	0	0	1,7·10 ⁻²	Следы	—	—				
49	24	1 : 10	2	1 : 590	1	30	34	0,27				
20	24	4 : 10	24	1 : 590	1	30	36	0,26				
21	24	1 : 590	0	0	1	30	33	0,28				
22	24	1 : 590	0	0	1	30	34	0,27				
23	24	1 : 590	2	1 : 1180	2	59	65	0,28				
24	24	1 : 590	24	1 : 1180	2	69	69	0,30				

ходящимися в растворе Ру и ДМФ, конкурирующими за места в координационной сфере. Скорость обрыва тем выше, чем больше ДМФ проникает в координационную сферу. Повышение [Ру] в растворе смешает равновесие в сторону образования смешанных комплексов с более низким содержанием ДМФ, что понижает скорость реакции обрыва.

Приведенные соображения могут быть обоснованы кинетически, так как данные по предельным конверсиям и ММ позволяют рассчитать основные кинетические параметры процесса, из которых видна их зависимость от концентрации пиридина. Процесс полимеризации можно представить следующей общей схемой:



где f определяет долю от количества инициатора, которая идет на образование активных центров. Суммарная скорость расходования инициатора описывается уравнением

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_1[M][I] \quad (5)$$

В первом приближении $k_1[M]$ принимается нами за постоянную. Это не создает серьезных погрешностей для вывода уравнения предельной конверсии, поскольку $k_1[M]$ в него не входит. Кроме того, как отмечалось выше, в опытах по полимеризации, которые прерывались через 5 с после начала, не было обнаружено аллильных групп, связанных с хромом, что свидетельствует о быстром инициировании, в ходе которого $[M]$ не успевает сильно измениться по сравнению с $[M]_0$. При этом допущении концентрация $[N^*]$ выразится уравнением

$$[N^*] = \frac{fk_1[I]_0[M]}{(k_1[M] - k_3)} (e^{-k_3 t} - e^{-k_1[M]t}) \quad (6)$$

После подстановки $[N^*]$ в уравнение (3), интегрирования и преобразования получаем следующее уравнение для конверсии:

$$\frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = x = 1 - e^a,$$

где

$$a = -\frac{fk_1 k_2 [M][I]_0}{k_1[M]-k_3} \left(\frac{1-e^{-k_3 t}}{k_3} - \frac{1-e^{-k_1[M]t}}{k_1[M]} \right) \quad (7)$$

При достижении предела, соответствующего $t \rightarrow \infty$, уравнение (7) преобразуется в

$$x_\infty = 1 - e^{-\frac{fk_2[I]_0}{k_3}} \quad (8)$$

По уравнению (8) и экспериментальным данным (опыты 6, 7, 19–22) были рассчитаны значения относительных констант k_2/k_3 при $[Py]=1$ и 2 моль/л.

$(k_2/k_3) \cdot 10^{-2}$, л/моль	$7,7 \pm 0,2$	$25,3 \pm 1,7$
[Py], моль/л	1	2

Отметим, что в том же интервале [Py] и [M] значение параметра f составляет $0,26 \pm 0,015$.

Для предельной степени полимеризации \bar{P}_∞ , в соответствии с уравнением (8), справедливо уравнение

$$\bar{P}_\infty = \frac{[M]_0 \left(1 - e^{-\frac{fk_2[I]_0}{k_3}} \right)}{f[I]_0} \quad (9)$$

Ниже приведены экспериментальные данные для опыта 25, полученные в тех же условиях, что и в опытах 6 и 7, но при $[I]_0 = 4,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $x_\infty = 98(94)\%$; $M_\infty = 10^5$ ($0,9 \cdot 10^5$). В скобках указаны величины, рассчитанные по уравнениям (8) и (9) и найденным параметрам k_2/k_3 и f .

Как видно, кинетическая трактовка согласуется с развитыми выше представлениями о механизме процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ballard D. G. H., Janes W. H., Medinger T. Polymerization of vinyl monomers by transition-metal allyl compounds. — J. Chem. Soc. B, 1968, № 10, p. 1168.
2. Shirokov N. A., Mazurek V. V. Polymerization of methyl methacrylate with tris(π -allyl)chromium-pyridine system. — Polymer J., 1975, v. 7, № 5, p. 523.
3. Широков Н. А., Мазурек В. В. Система трис- π -аллилхром – пиридин как инициатор полимеризации метилметакрилата. — Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2687.
4. Cleland R. L., Stockmeyer W. H. An intrinsic viscosity – molecular weight relation for polyacrylonitrile. — J. Polymer Sci., 1955, v. 17, № 86, p. 473.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VI.1980

SYSTEMS ON THE BASIS OF *tris*- π -ALLYL CHROME AS INITIATORS OF ACRYLONITRILE POLYMERIZATION

Fedorova L. A., Mazurek V. V., Shirokov N. A.,
Turkova L. D.

Summary

Under the action of *tris*- π -allyl chrome (CrA_3) and complex initiator CrA_3 /pyridine (Py) the rapid polymerization of acrylonitrile in dimethylformamide at -60 – 0° (CrA_3) and -20 – 40° (CrA_3 /Py) is observed. The polymerization is accompanied by chain termination, the contribution of this process is increased with the temperature resulting in lowering of the yield and molecular mass of a polymer. The preliminary allowing of CrA_3 with Py at room temperature leads to the formation of initiator being more stable regarding to the chain termination. The formation of allyl-*bis*-allylcycloalkenylamide compound being an active center of the initiation reaction as a result of the interaction of CrA_3 with Py was shown by gas-liquid chromatography method. A monomer is incorporated by Cr-C bond. For effective polymerization an excess of Py is necessary depressing the chain termination reaction. The structure of active center is proposed and confirmed. The kinetic scheme of the polymerization is proposed and equations for the limit conversion and molecular mass are derived being in agreement with experimental data.