УДК 541.64 : 547.398

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРЕ, ИНИЦИИРОВАННАЯ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ АЛКИЛБОРАНОВ

Шумный Л. В., Кузнецова Т. А., Коноваленко В. В., Иванчев С. С.

Основным способом получения полиакрилонитрила (**ПАН**) является полимеризация акрилонитрила (**АН**) в растворе. При этом стремятся получить ПАН возможно более высокой ММ, поскольку свойства изделий из ПАН, например волокон, существенно зависят от этого показателя [1]. Однако получение гомогенного раствора высокомолекулярного ПАН затруднено тем, что АН выступает в роли осадителя ПАН. Таким образом, в условиях, благоприятствующих образованию высокомолекулярного ПАН (низкая температура, высокая концентрация мономера), не получается гомогенного раствора, а в условиях, необходимых для получения раствора (низкая концентрация АН, повышенная температура), не удается получить ПАН высокой ММ.

Радикальным решением этой проблемы является проведение полимеризации при низких температурах (для снижения роли обрыва полимерной цепи за счет реакций передачи) и высоких концентрациях АН с выпадением полимера в осадок, с последующей гомогенизацией системы при повышенных температурах, с добавлением растворителя и отгонкой большей части остаточного мономера. Такая методика гомогенизации описана в работах [2, 3]. Однако даже специальные низкотемпературные азоинициаторы, позволяющие получать чистый ПАН, не обеспечивают снижения температуры полимеризации ниже 45—50° [3], а окислительно-восстановительные системы, активно инициирующие полимеризацию АН при низких температурах, содержат вещества, вызывающие потемнение раствора ПАН при повышенных температурах [4]. Общим недостатком всех инициирующих систем является также невозможность резкого прекращения инициирования перед гомогенизацией. Генерируя радикалы с большой скоростью при повышенных температурах, указанные инициирующие системы способствуют протеканию побочных реакций и образованию примесей низкомолекулярного ПАН.

Этих недостатков лишены инициирующие системы на основе алкилборанов, хорошо зарекомендовавшие себя при получении высокомолекулярного неразветвленного ПВА при пониженных температурах [5]. Высокая и легко регулируемая активность при низких температурах, безвредность продуктов окисления и возможность полного прекращения инициирования введением избытка кислорода делают их весьма перспективными для применения в низкотемпературной полимеризации.

Цель настоящей работы — изучение кинетических особенностей низкотемпературной полимеризации АН в растворе, инициированной системами алкилборан — окислитель, и возможности улучшения молекулярных характеристик ПАН на основе знания этих особенностей.

В качестве растворителя при полимеризации АН использовали ДМФ. Следует отметить, что в среде ДМФ труднее, чем в ДМАА и ДМСО, получить ПАН высокой ММ из-за большей величины константы передачи цепи на растворитель. В качестве компонентов инициирующих систем использовали тетра-(4-метилпентил)диборан, три-*н*-бутилборан, три-*изо*-бутилборан. В качестве окислителей использовали кислород, пероксид бензоила (**ПБ**) и гидропероксид третичного бутила (**ГПТБ**).

Полимеризацию проводили в дилатометре с магнитной мешалкой при 25°. Моделирование процесса получения технологического раствора ПАН в ДМФ осуществляли в реакторе емкостью 0,5 л с мешалкой. Полимеризацию проводили при 25°, затем добавляли избыток воздуха для уничтожения остатков алкилборана и суспензию нагревали до 95° при перемешивании с отгонкой части остаточного АН в токе инерт-

ного газа. Полученный раствор разбавляли ДМФ и высаждали в воду. ММ вычисляли по характеристической вязкости раствора ПАН в ДМФ при 20° (K=3,07·10^{-4}, α==0,761 [6]). Все реактивы и растворители тщательно очищали.

Наиболее важным фактором, влияющим на скорость полимеризации и ММ образующегося ПАН, является концентрация мономера, причем не столько как реагента, сколько как осадителя, определяющего фазовые характеристики системы полимер — раствор. Получение ПАН в присутствии инициирующей системы три-*изо*-бутилборан — кислород реально может быть осуществлено при содержании АН в исходной смеси от 30 до 60 об.%. При содержании АН меньше 30 об.% скорость полимериза-

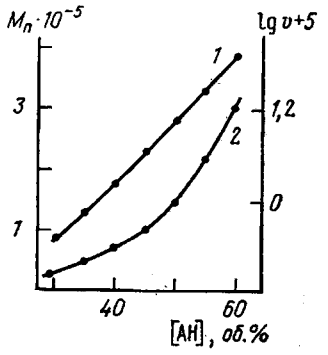

Рис. 1

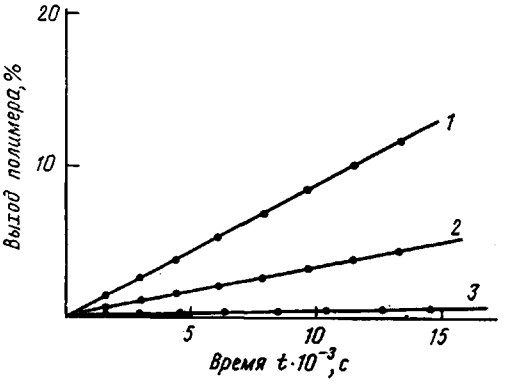

Рис. 2

Рис. 1. Зависимости скорости полимеризации АН при 25° (*1*) и молекулярной массы ПАН (*2*) от содержания АН в исходной смеси

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации АН, инициированной системой ПБ (2,27·10^{-2} моль/л) — три-*изо*-бутилборан (2,19·10^{-3} моль/л); [АН]=50 (*1*), 40 (*2*) и 30 об.% (*3*)

ции и ММ получаемого ПАН невелики. При содержании АН больше 60 об.% реакция выходит из-под контроля. При прочих равных условиях отношение скоростей полимеризации в смесях, содержащих 60 и 30 об.% АН, превышает 100. Несмотря на столь резкое увеличение скорости процесса, молекулярная масса ПАН также быстро растет с увеличением содержания АН в исходной смеси (рис. 1) и в том же диапазоне концентраций мономера изменяется примерно на порядок.

Согласно существующим представлениям, инициирование полимеризации осуществляется радикалами, образующимися в результате S_H2-реакции триалкилборана и молекулы кислорода [7]

$$R_3B + {}^{\cdot}O{-}O^{\cdot} \rightarrow R_2BOO^{\cdot} + R^{\cdot} \qquad (1)$$

Инициирование протекает с тем большей скоростью, чем выше концентрация кислорода в системе. Однако кислород одновременно участвует в обрыве цепи по реакции

$$\sim\!\!\sim CH_2{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}{}^{\cdot} + {}^{\cdot}O{-}O^{\cdot} \rightarrow \sim\!\!\sim CH_2{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}{-}OO^{\cdot},$$

что ограничивает возможности инициирующих систем, содержащих кислород. Увеличение содержания кислорода в системе приводит к возрастанию скорости полимеризации и снижению молекулярной массы ПАН. Так, при содержании АН 40 об.% и скорости полимеризации 2,2·10^{-6} моль/л·с был получен полимер с M=130 500, а при скорости 7,4·10^{-5} моль/л·с — с M=79 800. Молекулярная масса ПАН, образующегося при скоростях полимеризации менее 1·10^{-5} моль/л·с, определяется, очевидно, передачей цепи на растворитель.

Для инициирования возможно использование три-*н*-бутилборана, который также очень активен. Большой интерес представляло использование таких борорганических соединений, которые медленнее, чем триалкилбораны, взаимодействуют с окислителями. Из литературы известно, что такими соединениями могут быть вещества общей формулы R_2BX, где R — алкил, X — галоген, окси- или алкоксирадикал [8]. Нами была предпринята попытка инициирования полимеризации этими веществами, получаемыми in situ из компонентов полимеризационной смеси и тетра-(4-метилпентил)диборана (**ТМБ**). При введении ТМБ в смесь ДМФ и АН получалось лишь незначительное количество ПАН. Таким образом, продукт реакции ТМБ с ДМФ настолько менее реакционноспособен по от-

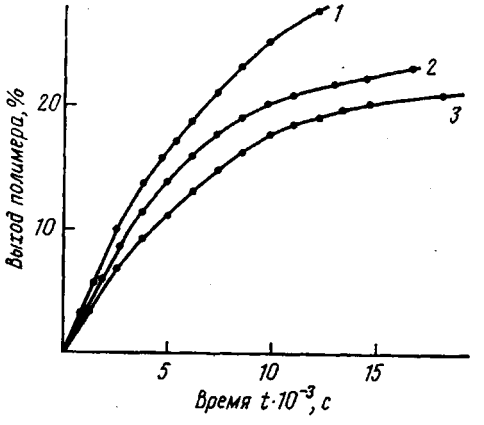

Рис. 3

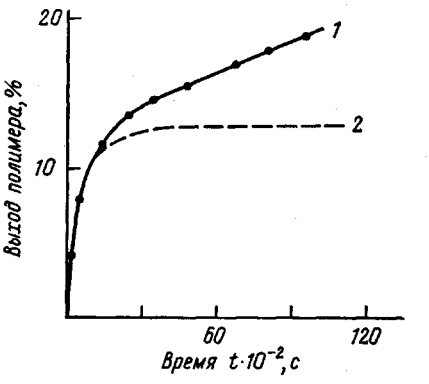

Рис. 4

Рис.3. Кинетические кривые полимеризации АН (30 об.%) в ДМФ при 25°, инициированной системой три-*изо*-бутилборан – ГПТБ различного соотношения: *1* – $[R_3B]=1{,}75 \cdot 10^{-3}$, $[ГПТБ]=1{,}95 \cdot 10^{-3}$ моль/л; *2* – $[R_3B]=1{,}06 \cdot 10^{-3}$, $[ГПТБ]=1{,}98 \cdot 10^{-3}$ моль/л, *3* – $[R_3B]=0{,}73 \cdot 10^{-3}$, $[ГПТБ]=1{,}93 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 4. Экспериментальная (*1*) и расчетная (*2*) кривые полимеризации АН в ДМФ, инициированной системой три-*изо*-бутилборан – ГПТБ; $[R_3B]=1{,}42 \cdot 10^{-3}$, $[ГПТБ]=10{,}8 \cdot 10^{-3}$ моль/л

ношению к кислороду, что использование его в качестве компонента инициирующих систем при низких температурах невозможно.

Как было указано выше, полимеризация АН при малых его концентрациях протекает медленно. Интенсифицировать этот процесс при использовании системы алкилборан — кислород не представляется возможным, поскольку введение в систему значительных количеств кислорода приводит к ингибированию полимеризации. В этой связи для инициирования полимеризации АН при низкой его концентрации в растворе нами были использованы в качестве окислителей ПБ и ГПТБ.

На рис. 2 приведены кинетические кривые полимеризации АН в присутствии ПБ и три-*изо*-бутилборана. Видно, что ПБ — недостаточно энергичный окислитель три-*изо*-бутилборана и полимеризация протекает с низкими скоростями даже при значительных концентрациях окислителя. При концентрации АН 30 об.% инициирующая система с ПБ неприменима.

На рис. 3 приведены кинетические кривые полимеризации АН в присутствии три-*изо*-бутилборана и ГПТБ. Эта система очень активна и может быть рекомендована для получения ПАН при низких концентрациях АН. Порядок реакции по компонентам инициирующей системы близок к 0,5. Вместе с тем инициирующая система три-*изо*-бутилборан — ГПТБ обнаруживает существенное отличие от обычных окислительно-восстановительных систем, состоящее в том, что при больших избытках окисли-

теля и высоких начальных скоростях инициирования не происходит резкого исчерпания активности системы. На рис. 4 приведена кинетическая кривая полимеризации АН, соответствующая данному случаю, и теоретическая кривая для случая инициирования обычной двухкомпонентной системой. Имеющиеся различия связаны, по-видимому, с тем, что триалкилбораны окисляются гидропероксидом по первой и второй боруглеродным связям с существенно различающимися скоростями. Таким образом, триалкилборан ведет себя как полифункциональное соединение с инициирующими группами различной реакционной способности.

Особый интерес в прикладном аспекте представляло моделирование процесса получения технологического раствора ПАН в ДМФ в переменном температурном режиме. При содержании АН 50 об.% и концентрации три-*изо*-бутилборана $1{,}35 \cdot 10^{-3}$ моль/л был получен ПАН с выходом 38% и $M=156\,900$; при концентрации три-*изо*-бутилборана $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ моль/л был получен ПАН с выходом 53% и $M=113\,700$. В обоих случаях при нагревании, частичной отгонке АН и добавлении ДМФ образовывался прозрачный раствор, пригодный для изготовления волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Добрецов С. Л., Ломоносова Н. В., Стельмах В. Р.* Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 10, с. 782.
2. *Кимура Томиаки, Омура Ясухиро.* Пат. 57-43035 (Япония).— Опубл. в РЖХим., 1980, 1С403П.
3. *Кимура Томиаки, Омура Ясухиро, Мукаи Сэйити.* Пат. 57-43036 (Япония).— Опубл. в РЖХим., 1980, 1С402П.
4. *Canterino P. J.* Пат. 4216301 (США).— Опубл. в РЖХим, 1980, 6С336П.
5. *Иванчев С. С., Шумный Л. В., Коноваленко В. В.* Высокомолек. соед. А., 1980, т. 22, № 12, с. 2735.
6. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Грищенко Т. М., Веселовский Р. А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 536.
7. *Миловская Е. Б., Замойская Л. В., Копп Е. А.* Успехи химии, 1969, т. 38, № 5, с. 928.
8. *Midland M. M., Brown H. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 93, № 6, p. 1506.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию 22.IX.1982

УДК 541.64 : 539.199

О ХАРАКТЕРЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ЛОКАЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ГУСТОСШИТЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Смирнов Ю. Н., Штейнберг В. Г., Миронова Т. А., Иржак В. И., Розенберг Б. А.

Известно [1, 2], что низкотемпературная релаксация (β-переход) в эпоксидных полимерах связана с движением оксиэфирных фрагментов $-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-O-$. При введении в эти полимеры низкомолекулярных жидкостей, проявляющих пластифицирующее или антипластифицирующее действие, происходит существенное понижение интенсивности β-релаксационного перехода [3, 4].

Подавление интенсивности локального движения в присутствии низкомолекулярных жидкостей характерно также для целого ряда линейных полимеров [5—9], тогда как крупномасштабная подвижность сегментального типа при этом возрастает. Этот эффект обычно объясняют ограничением подвижности соответствующих структурных единиц, обусловленным