

УДК 541.64:547 (39+253.4)

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИАТОРОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛПИРИДИНА**

*Красносельская И. Г., Туркова Л. Д., Штейнбрехер К.,
Ерсалямский Б. Л.*

Изучена полимеризация акрилонитрила под действием модифицированного диметилформамидом литийорганического инициатора на основе живущего поливинилпиридина. Данный инициатор позволяет получать полиакрилонитрил с ММ от 200 000 и выше и регулируемым содержанием связанного винилпиридина.

Известно, что при использовании бутиллития (БЛ) для иницирования полимеризации акрилонитрила (АН) степень использования инициатора и предел достижимой конверсии невысоки. Обе эти величины могут быть существенно повышены при переходе от БЛ к живущему поливинилпиридину, полученному иницированием бутиллитием полимеризации винилпиридина (ПВП*) [1]. Однако низкая устойчивость ПВП* при обычных температурах ограничивает его использование. Устранить этот недостаток оказалось возможным модификацией ПВП* с помощью ДМФ. Некоторые результаты, касающиеся систем с участием такого модифицированного инициатора, составляют предмет настоящей статьи.

Способы очистки и контроля чистоты толуола, АН, 2- и 4-винилпиридина (2-ВП и 4-ВП), стирола и ДМФ указаны в работах [1-4]. БЛ получали из металлического лития и хлористого бутула в растворе гексана по обычной методике [4]. Используемые реагенты имели следующие характеристики. АН: т. кип. 77,5°, d_4^{20} 0,797, n_D^{20} 1,3920; 2-ВП: т. кип. 60° (2,1 кПа), d_4^{20} 0,976, n_D^{20} 1,5492; 4-ВП: т. кип. 69° (2,35 кПа), d_4^{20} 0,980, n_D^{20} 1,5449; стирол: т. кип. 33° (1,33 кПа), d_4^{20} 0,906, n_D^{20} 1,5461; ДМФ: т. кип. 153°, d_4^{25} 0,945, n_D^{25} 1,4269; толуол: т. кип. 110,5°, d_4^{20} 0,870, n_D^{20} 1,4968.

Опыты по гомо- и сополимеризации проводили под аргоном при интенсивном перемешивании в ампулах с помощью шприцевой методики [1, 2] или в колбах [4]. Полимеризацию 2- и 4-ВП (получение живущего ПВП*) проводили в две стадии: 30 мин при -50° и 5 мин при -20° с целью достижения 100%-ной конверсии. ДМФ вводили при температуре не выше -20° для предотвращения гибели ПВП*. Степень использования ПВП на образование цепей ПАН определяли из отношения количества связанного ВП к взятому в реакцию. Для оценки относительного содержания АН и ВП в полимерах использовали анализ на азот (содержание N в индивидуальных компонентах АН 26,4%, ВП 13,3%).

ПАН, содержащий связанный ВП, выделяли обработкой реакционной смеси спиртом (ПВП растворим в спирте) с последующей фильтрацией и сушкой твердого продукта, как это указано в работе [1]. Полноту отделения ПВП от продукта реакции проверяли аналитически на некоторых образцах блок-сополимера: выделенный твердый продукт реакции (ПАН, содержащий связанный ВП) повторно экстрагировался спиртом. Спирт при повторной экстракции не содержал ПВП.

Анализ состава сополимеров проводили методом пиролизической газовой хроматографии (ПГХ) на хроматографе «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором и пиролизической ячейкой печного типа [5]. Для разделения продуктов пиролиза использовали колонку 120×0,3 см, заполненную сферохромом 3 (20% нитрилотрипропионитрила); температура колонки 110°, пиролизера 600°, скорость газа-носителя (гелия) 100 мл/мин. Образец наносили на платиновую иглу из 2,5%-ного раствора его в ДМФ. Для АН, ВП и стирола предварительно находили калибровочные коэффициенты, учитывающие выход мономера и различную чувствительность детектора.

Характеристическую вязкость полимеров определяли в ДМФ при 25° для ПС и 30° для ПАН, в ДМФ с добавлением хлористого лития при 25° для поли-2-ВП и 92%-ном этиловом спирте при 25° для поли-4-ВП. ММ рассчитывали по формулам: для ПАН $[\eta]=2,33 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,75}$ [6], для поли-2-ВП $[\eta]=4,467 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,57} + 0,1 M LiCl$ [7], для ПС $[\eta]=3,32 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,6}$ [8], для поли-4-ВП $[\eta]=1,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,73}$ [9].

**Полимеризация в системе АН – ПВП* – толуол при -50° в отсутствие
и в присутствии ДМФ**
([АН]=1 моль/л, длительность полимеризации 5 мин)

Опыт. №	Синтез инициатора					Полимеризация АН					
	синтез ПВП*			обработка ДМФ		[ВЛ], моль/л	[ДМФ], об. %	конвер- сия АН, %	М·10 ⁻³	содержа- ние ВП, %	степень исполь- зования ПВП, %
	ВП	ВЛ: моли	М·10 ⁻³	Т°	длитель- ность						
1	2-ВП	20	10	—	—	—	—	—	—	—	—
2	2-ВП	70	17	—	—	—	—	—	—	—	—
3	4-ВП	50	10	—	—	—	—	—	—	—	—
4	2-ВП	30	10	—	—	0,010	—	68	53	32	60
5	2-ВП	70	17	—	—	0,010	—	86	60	48	63
6	2-ВП	20	10	-50	10 мин	0,005	30	100	70	8	44
7	2-ВП	20	10	-50	30 мин	0,005	30	100	112	6	37
8	2-ВП	20	10	20	1 ч	0,007	37	100	180	2	10
9	2-ВП	20	10	20	1 ч	0,007	37	100	215	3	15
10	2-ВП	20	10	20	24 ч	0,007	37	100	235	3-4	15-20
11	2-ВП	20	10	20	24 ч	0,001	93	100	220	2	50
12	4-ВП	50	10	20	24 ч	0,001	90	100	200	2	50

Низкие значения $[\eta]$ ПВП, использованного для иницирования полимеризации АН, позволили пренебречь вкладом винилпиридиновой части цепи полимера при определении $[\eta]$ ПАН, содержащего связанный ВП. Вязкость блок-сополимеров (БСП) определяли в ДМФ при 25° и $[\eta]$ рассчитывали по разности $[\eta]_{\text{ПАН}} = [\eta]_{\text{БСП}} - [\eta]_{\text{ПС}}$. Вкладом винилпиридиновой части БСП пренебрегали вследствие крайне низкого значения $[\eta]$ для ПВП соответствующей ММ. Правомерность такого расчета вытекает из аддитивности свойств БСП по сравнению с ПС и ПАН [10].

В работе использован ПВП*, полученный полимеризацией 2- или 4-ВП под действием БЛ в условиях достижения 100%-ной конверсии, при которых образуется живущий ПВП при полном использовании БЛ на реакцию иницирования [11, 12]. ПВП* получали при разных отношениях ВП : БЛ с целью регулирования содержания связанного ВП в конечном продукте. Соотношения ВП : БЛ в проведенных опытах были малыми. Поэтому значения молекулярных масс ПВП, оценивавшиеся по $[\eta]$, являются приближенными (таблица, опыты 1–3).

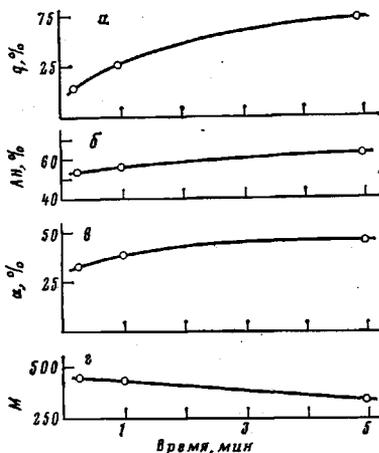
Использование ПВП* (полученного при разных соотношениях ВП : БЛ) в качестве инициатора полимеризации АН показывает, что содержание связанного ВП возрастает с увеличением соотношения ВП : БЛ при сохранении постоянства степени использования ПВП* (таблица, опыты 4 и 5).

Помимо непосредственного применения ПВП* для иницирования полимеризации АН нами был использован модифицированный «посев», т. е. продукт взаимодействия ПВП* с ДМФ. Соответствующие живущие цепи, обозначаемые ПВП* : ДМФ, являются алкоксидной формой данного высокомолекулярного инициатора [4]. Опыты 6–9 (таблица) показывают, что реакция ПВП* с ДМФ протекает при комнатной температуре и для завершения требует не менее часа. Это следует из увеличения ММ образующегося ПАН. Инициатор ПВП* : ДМФ обеспечивает более высокие значения молекулярных масс ПАН по сравнению с ПВП*. Это может быть следствием различий либо в соответствующих константах скоростей элементарных актов (роста и обрыва), либо в степени использования инициатора для сопоставляемых живущих цепей ПВП. Оценка степени использования инициатора из результатов проведенных опытов не представляется возможной: данные опытов 11 и 12 в сопоставлении с опытами 6–10 позволяют лишь заключить, что неполное расходование ПВП* : ДМФ свидетельствует не только о гибели инициатора, но и об относительно малой скорости иницирования.

Проследить за изменением степени использования живущего ПВП с конверсией не удалось из-за чрезвычайно высокой скорости процесса. Даже в среде толуола (опыты 4 и 5) реакция протекает практически мгновенно. Снизить скорость полимеризации для выяснения того, существует ли такая зависимость, оказалось возможным при использовании двух-

блочного высокомолекулярного инициатора на основе стирола и 4-ВП и проведении процесса в смешанном растворителе толуол : ДМФ. Полимеризация стирола под действием БЛ протекает без побочных реакций, позволяет достигать 100%-ной конверсии и получать живущий ПС [13]. Известна также полимеризация ВП на живущих полистирольных цепях [14]. Исходя из этого был приготовлен живущий БСП стирол — 4-ВП, модифицированный далее с помощью ДМФ; он был использован для полимеризации АН. Условия приготовления высокомолекулярного инициатора на основе БСП стирол — 4-ВП и ДМФ (ПС : ПВП : БЛ : ДМФ*) были следующими.

Изменение конверсии АН (а), содержания АН в конечном продукте (б), степени использования стирола (в) и ММ акрилонитрильной части БСП (г) во времени при полимеризации в системе АН — ПС : ПВП : ЛБ : ДМФ* — толуол : ДМФ при -50° ; [инициатор] = $=0,0017$, [мономер] = $=1$ моль/л



Стадия I: стирол — БЛ — толуол (мольное соотношение стирол : БЛ = $=250$); температура полимеризации 50° , длительность 30 мин; ММ полистирола 50 000. Стадия II: 4-ВП — ПС : БЛ — толуол (мольное соотношение 4-ВП : ПС : БЛ = 150); температура полимеризации -50 и -20° , длительность 30 и 5 мин соответственно; содержание связанного ВП в продукте 34 вес.%. Стадия III: ПС : ПВП : БЛ — толуол — ДМФ (концентрация ДМФ 20 об.%, температура ввода ДМФ -20°); температура реакции комнатная, длительность 1 сут.

Состав БСП стирол — ВП соответствует полному использованию стирола и ВП, взятых в реакцию. Полимеризацию в системе АН — ПС : ПВП : БЛ : ДМФ* — толуол : ДМФ проводили при -50° , концентрации инициатора 0,0017 и мономера 1 моль/л и ДМФ 20 об.%. Наличие звеньев всех трех мономеров в продукте подтверждено методом ИК-спектроскопии¹. Для этой цели использованы следующие полосы поглощения: стирол — 757 и 1030 см^{-1} ; 4-ВП — 822 , 1418 , 1562 и 1603 см^{-1} ; АН — 2250 см^{-1} . Отсутствие гомополимеров стирола и ВП гарантируется отмывкой этиловым спиртом (ПВП растворим в спирте) и толуолом (ПС растворим в толуоле). Состав БСП стирол — ВП — АН определяли методом ПГХ. Необходимость применения этого метода обусловлена невозможностью определить состав БСП по содержанию азота вследствие наличия звеньев стирола. Надежность метода ПГХ применительно к нашим продуктам подтверждается совпадением величин содержания ВП в блок-сополимере ВП — АН, определенных этим методом и аналитически для образцов различного состава.

Содержание ВП по азоту, вес.%	19,0	19,0	21,0	26,0	45,0	48,0
Содержание ВП по ПГХ, вес.%	17,0	18,5	21,5	26,5	46,5	49,0

Результаты по полимеризации в системе АН — ПС : ПВП : БЛ : ДМФ* — ДМФ : толуол свидетельствуют о постепенном возрастании степени расходования использованного двухблочного высокомолекулярного инициатора с конверсией (рисунок).

¹ Авторы благодарят Г. В. Любимову за получение данных ИК-спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штейнбрехер К., Бергер В., Красносельская И., Ерусалимский Б., Адлер Х. *Acta Polymerica*, 1983, В. 34, № 7, с. 396.
2. Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л. *Высокомолек. соед. Б*, 1972, т. 14, № 7, с. 550.
3. Красносельская И. Г., Ганкина Э. С., Бельский Б. Г., Ерусалимский Б. Л. *Высокомолек. соед. А*, 1977, т. 19, № 5, с. 999.
4. Ерусалимский Б. Л., Новоселова А. В. *Faserforsch. und Textiltech.*, 1975, В. 26, № 6, S. 293.
5. Туркова Л. Д., Бельский Б. Г., Новикова Е. М. В кн.: Тр. 15 научн. конф. «Синтез, структура и свойства полимеров». Л.: Наука, 1970, с. 80.
6. Cleland R., Stockmayer W. J. *Polymer Sci.*, 1955, v. 17, № 90, p. 473.
7. Loucheux C., Czlonkowska Z. *J. Polymer Sci. C*, 1968, v. 16, № 7, p. 4001.
8. Нестеров В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В., Туркова Л. Д., Ганкина Э. С., Бельский Б. Г. *Высокомолек. соед. А*, 1978, т. 20, № 10, с. 2320.
9. Boyes A. G., Strauss U. P. *J. Polymer Sci.*, 1956, v. 22, № 102, p. 463.
10. Шварц М. *Анионная полимеризация*. М.: Мир, 1971, с. 89.
11. Fontanille M., Sigwalt P. *Bull. Soc. Chim. France*, 1967, № 11, p. 4083.
12. Spiegelmann P. P., Parravano G. *J. Polymer Sci. A*, 1964, v. 2, № 5, p. 2245.
13. *Энциклопедия полимеров*. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 157.
14. Smid J., Swarc M. *J. Polymer Sci.*, 1962, v. 61, № 171, p. 31.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6.IX.1982

POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE UNDER THE ACTION OF ORGANOLITHIUM INITIATORS ON THE BASIS OF POLYVINYL PYRIDINE

*Krasnosel'skaya I. G., Turkova L. D., Shteindrecher K.,
Yerusalimskii B. L.*

Summary

Polymerization of acrylonitrile under the action of organolithium initiator on the basis of polyvinyl pyridine - dimethylformamide system has been studied. This initiator permits to obtain polyacrylonitrile with MM above 200 000 and regulated content of binded vinyl pyridine.