

УДК 541(64+127) : 542.952

© 1990 г. И. Г. Красносельская, Л. Д. Туркова,
Б. Л. Ерусалимский

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СИСТЕМАХ
АКРИЛОНИТРИЛ — АНИОННЫЙ ИНИЦИATOR —
ЭЛЕКТРОНОДОНОР ПИРИДИНОВОГО РЯДА**

Характер влияния малых количеств электронодоноров пиридинового ряда на низкотемпературную полимеризацию акрилонитрила, инициированную трибутилдимагнийиодидом в толуоле, определяется природой выбранного донора. 2-Винилпиридин и 2-метил-5-винилпиридин существенно замедляют начальную стадию процесса, обеспечивая повышенную скорость полимеризации по сравнению с контрольным опытом лишь после некоторого индукционного периода. 4-Винилпиридин и незамещенный пиридин резко ускоряют полимеризацию акрилонитрила, приводя к более высокой предельной конверсии этого мономера по сравнению с процессом в отсутствие электроподоноров. Предложена интерпретация обнаруженных кинетических эффектов.

Согласно данным работы [1], 2-винилпиридин (2-ВП) оказывает сильное ингибирующее влияние на полимеризацию в системе акрилонитрил (АН) — трибутилдимагнийиодид (ТБМ) — толуол при -75° . Для выяснения природы этого эффекта мы предприняли более подробное изучение той же и родственных ей систем, включив в число объектов исследования другие электронодоноры (ЭД) пиридинового ряда, а именно 4-винилпиридин (4-ВП), 2-метил-5-винилпиридин (МВП) и незамещенный пиридин и в качестве дополнительного инициатора трет-бутоксид лития (БОЛ). Применение последнего представлялось целесообразным по той причине, что он в отличие от магнийорганических инициаторов не вызывает полимеризации винилпиридинов. Обнаруженная при этом существенная зависимость кинетических эффектов от природы перечисленных ЭД и температуры полимеризации составляет предмет настоящего сообщения.

Подготовка растворителей, АН, 2-ВП и 4-ВП описана в работе [2], пиридина — в работе [3], синтез ТБМ и БОЛ — в работах [4] и [5] соответственно. МВП перегоняли, сушили над CaH_2 и дважды переконденсировали на новую порцию CaH_2 . Полимеризацию проводили в ампулах под аргоном, реагенты вводили из сосудов Шленка. ЭД вводили в виде толуольных растворов, используя свежепереконденсированные реагенты. Реакционные смеси дезактивировали этанолом, подкисленным HCl . Полимеры высаждали в петролейный эфир. Характеристическую вязкость ПАН измеряли в ДМФА при 25° , ММ рассчитывали по формуле $[\eta] = 2.33 \cdot 10^{-4} M^{0.75}$ [6]. Эффективность инициирования определяли из отношения теоретического значения ММ к экспериментальному.

Полимеры анализировали методом пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) на хроматографе «Цвет-100» с пиролитической ячейкой, описанной в работе [7]. Продукты термической деструкции разделяли на колонке с 20% нитрилтринопионитрила на сферохроме-3 (температура термостата 110° , испарителя 190° , скорость подачи гелия 50 мл/мин) с пламенно-ионизационным детектором. Пиролиз проводили после удаления следов мономера (240°) при 510° . Оптимальные условия разложения и разделения конечных продуктов предварительно подбирали.

Система АН — 2-ВП — БОЛ — ДМФА. Полимеризация АН под действием БОЛ в ДМФА отличается высокой эффективностью. В частности, при концентрации АН и БОЛ 0,3 и 0,005 моль/л соответственно 100%-ная конверсия мономера достигается при -40° за доли секунды [8]. По нашим данным, ни гомополимеризация 2-ВП, ни его сополимеризация с АН не имеют места в этой системе. В использованных нами концентрацион-

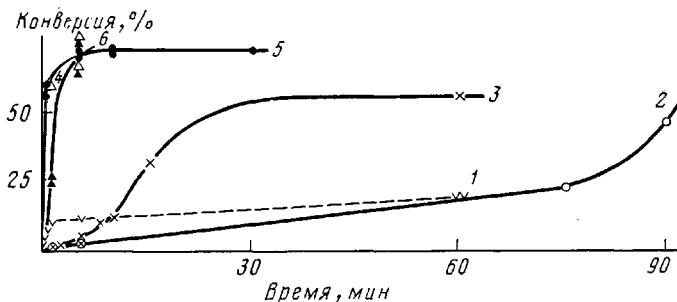


Рис. 1. Влияние пиридиновых соединений на полимеризацию АН под действием ТБМ в отсутствие (1) и в присутствии ЭД (2-5): 2 - МВП, 3 - 2-ВП, 4 - 4-ВП, 5 - пиридин, 6 - 2-ВП : 4-ВП = 1 : 1. Растворитель — толуол; -75° . Здесь и на рис. 2 концентрация мономера 1,5 моль/л, инициатора 0,01 экв/л, пиридиновых электронодоноров 0,05 моль/л

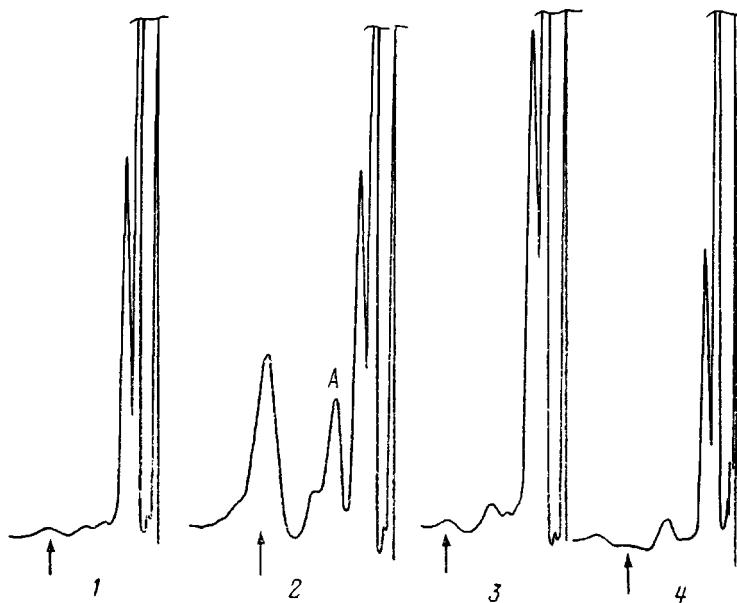


Рис. 2. Пирограммы ПАН, синтезированного в присутствии (1-3) и в отсутствие ЭД (4): 1-2-ВП + 4-ВП, 2-3 - 2-ВП. Конверсия АН 26 (1), 11 (2) и 45 (3). Места выхода содержащегося в ПАН связанного 2-ВП обозначены стрелкой

ных условиях ($[АН]=1$ и $[БОЛ]=0,01$ моль/л) полная конверсия мономера при -75° требовала нескольких секунд.

Для оценки влияния 2-ВП на скорость полимеризации АН в обсуждаемой системе было выбрано мольное отношение АН : 2-ВП = 1. В этих условиях при той же температуре конверсия АН за 5 мин составила лишь 9 %. Однако в случае проведения полимеризации при -30° для 100 %-ной конверсии АН оказалось достаточным нескольких секунд как и в присутствии 2-ВП.

Пассивность 2-ВП как полимеризующегося мономера в данной системе приводит к выводу, что его действие, проявляющееся при -75° , обусловлено образованием прочного при этой температуре комплекса БОЛ-2-ВП, в котором 2-ВП выполняет функцию бидентатного ЭД, экранирующего инициатор и затрудняющего его взаимодействие с АН. Такое представление согласуется с установленным ранее фактом протекания полимеризации АН под действием ТБМ в толуоле через стадию комплексообразования мономера с инициатором [9], а также с результатами, следующими далее.

Системы АН — ТБМ — толуол — ЭД. В плане оценки действия катализических количеств ЭД на анионную полимеризацию АН эти системы

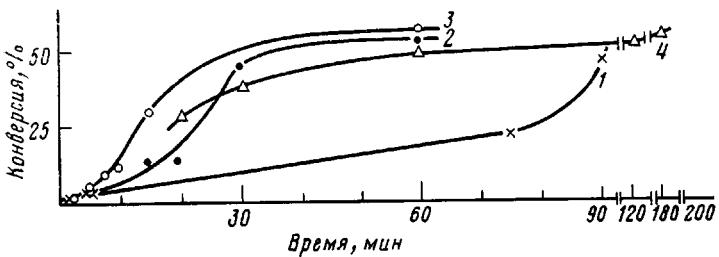


Рис. 3

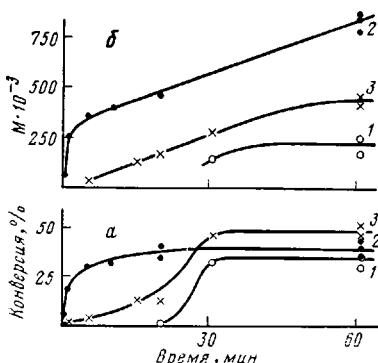


Рис. 4

Рис. 3. Влияние порядка смешения реагентов на полимеризацию в системах АН - ТБМ - ЭД - толуол: 1, 4 - МВП; 2, 3 - 2-ВП. [АН] = 1,5 моль/л; [ТБМ] = 0,01 экв/л; [ЭД] = 0,05 моль/л. Порядок смешения реагентов по способу А (1, 3) и Б (2, 4); -75°

Рис. 4. Изменение конверсии АН (а) и ММ полиакрилонитрила (б) при полимеризации АН в толуоле в присутствии 2-ВП при -75°. [АН] = 0,75 (1), 3,0 (2) и 1,5 моль/л (3). [ТБМ] = 0,01 экв/л; [2-ВП] = 0,05 моль/л

изучены наиболее подробно. На примерах ДМФА, ДМСО, гексаметилфосфортриамида [10], тетраметилэтилендиамина (ТМД) [11] и тетраглима [11] было установлено сильное ускоряющее влияние малых порций ЭД и существенное повышение предельной конверсии $x_{\text{пр}}$ мономера (от 15–20% в отсутствие ЭД до 70–80% в присутствии) в случаях полимеризации АН при -75°.

При обращении к ЭД пиридинового ряда мы обнаружили качественно сходные эффекты для соединений, способных к образованию с инициатором только монодентатных комплексов (пиридин и 4-ВП). Напротив, ЭД, которые могут действовать как бидентатные лиганды (2-ВП и МВП), оказались агентами, вызывающими появление четко выраженного индукционного периода, предшествующего возрастанию скорости полимеризации, постепенно достигающей более высокого уровня, чем в отсутствие ЭД (рис. 1).

Анализ причин такой специфики сопоставленных ЭД требует учета следующих обстоятельств. При -75° винилпиридины проявляют лишь малую способность к полимеризации под действием ТБМ. Так, даже при концентрации 2-ВП 1,5 моль/л и ТБМ 0,01 экв/л конверсия мономера составляет ~1% за 30 мин, для 4-ВП в тех же условиях 4% за 90 мин, а МВП образует только незначительное количество олигомера ($\leq 0,5\%$ за 4 ч). Тем не менее, по данным ПГХ, ПАН, полученный в присутствии этих ЭД, содержит небольшие количества связанных винилпиридинов. Отдельные примеры программ приведены на рис. 2.

При -50° и прочих равных условиях присутствие 2-ВП не отражается на полимеризации АН; как и в его отсутствие, конверсия АН составляет здесь 10% за 1 мин и ~30% за 30 мин.

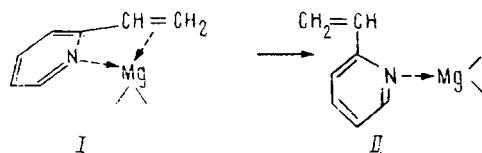
Кинетические эффекты, вызываемые 2-ВП и МВП, заметно зависят от порядка смешения реагентов и от природы ЭД, что обнаружено при сравнении результатов, полученных после введения АН в раствор инициатора и ЭД (способ А) и введения инициатора в раствор, содержащий АН и ЭД (способ Б). Как показано на рис. 3, данные, относящиеся к 2-ВП и к МВП, имеют качественно противоположный характер.

Согласно работе [12], ТБМ существует в углеводородных растворах в сильно ассоциированном состоянии. Поэтому необходимо считаться

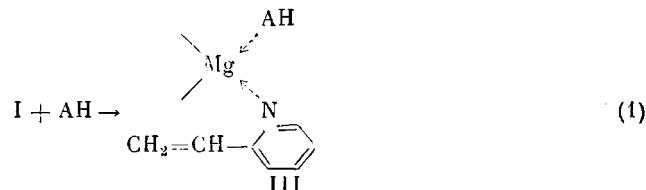
с зависимостью явлений, наблюдавшихся в присутствии разных ЭД, от их дезагрегирующего влияния на исходный инициатор.

Как отсюда следует, 2-ВП и МВП, существенно уступающие АН по способности к полимеризации, имеют перед ним значительное преимущество как электронодоноры, образующие более прочные комплексы с инициатором. Менее очевидны причины ингибирующего действия этих ЭД, которое может быть связано как с бидентатностью указанных лигандов, так и с их вхождением в состав полимерных цепей.

Остановившись сначала на следствиях образования бидентатных комплексов, напомним, что для системы АН – БОЛ – 2-ВП – ДМФА интерпретация ингибирующего действия 2-ВП представлялась однозначной. При попытке распространения той же интерпретации на полимеризацию в рассматриваемой системе возникает необходимость в объяснении всего хода конверсионных кривых 2 и 3 на рис. 1. Одно из возможных допущений состоит в спонтанном или индуцированном переходе первоначально возникших бидентатных комплексов в монодентатные, как показано ниже на примере 2-ВП.

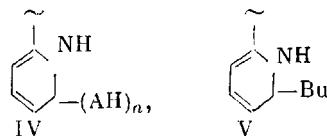


С таким допущением согласуется показанная на рис. 4 зависимость хода кинетических кривых для системы АН–ТБМ–2-ВП–толуол от концентрации АН при постоянном соотношении 2-ВП : ТБМ. Ее можно принять за следствие индуцированного превращения монолигандного бидентатного комплекса I в билигандный комплекс III

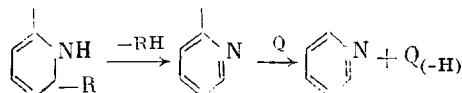


Вместе с тем нельзя оставлять без внимания приведенные на рис. 4 данные для ММ поликарилонитрила, из которых следует, что после прекращения полимеризации АН протекает прививка «живущих» АН-цепей к макромолекулам. Исходя из работы [13], этот эффект следует приписать взаимодействию указанных цепей со звеньями 2-ВП, содержащимися в ПАН.

Подтверждением этого служит наличие в пирограмме ПАН, содержащего связанный 2-ВП, дополнительного пика (рис. 2, пирограмма 2, пик A), отсутствующего у гомополимеров АН и 2-ВП. Для отнесения этого пика были использованы пирограммы привитого полимера с АН-ветвлениями на цепи П-2-ВП (его синтез описан в работе [13]) и гидролизата модельного соединения, образующегося в системе ТБМ – П-2-ВП, содержащих фрагменты



В обоих случаях обнаружены пики, совпадающие с пиком A, который оказался отвечающим пиридину. По-видимому, дигидропиридиновые циклы фрагментов IV и V связаны с П-2-ВП менееочно, чем пиридиновые, причем их отщеплению сопутствуют вторичные реакции, регенерирующие пиридиновый цикл.



Здесь Q — некоторый Н-содержащий субстрат. В пользу этого допущения свидетельствует отсутствие пиридина в продуктах прополиза гомополимеров 2-ВП.

Участие 2-ВП в образовании обсуждаемых макромолекул примечательно в связи с заведомой пассивностью «живущих» АН-цепей к 2-ВП как к полимеризующему мономеру [14]. Это делает однозначным вывод о входении 2-ВП в состав полимерных цепей до начала полимеризации АН. Поэтому необходимо считаться не только с бидентатностью 2-ВП как с причиной его ингибитирующего действия на полимеризацию АН, но и с необратимым взаимодействием 2-ВП с ТБМ, предшествующим полимеризации АН.

Для оценки относительной роли каждого из этих факторов привлечены результаты опытов, проведенных при одновременном присутствии 2-и 4-ВП (1 : 1), соотношении (2-ВП + 4-ВП) : магний = 10 и прочих равных условиях (рис. 1). Конверсия здесь составила 25% за 1 мин. В сопоставлении с другими данными рис. 1 это указывает на параллельное действие обоих ЭД как комплексообразующих агентов, вызывающих противоположные кинетические эффекты. Достижение x_{pp} , практически совпадающей с установленной для системы АН — ТБМ — 4-ВП (порядка 70%), требует большей продолжительности полимеризации — 3 мин. Допустимо, что до введения АН в системе присутствуют бидентатный комплекс I и монодентатный комплекс ТБМ·4-ВП, а также билигандный комплекс П·4-ВП (обозначим его VI). Образование комплекса VI, менее выгодного чем комплекс I в энтропийном отношении, имеет перед ним значительное энергетическое преимущество, поэтому такая вероятность не исключена.

Распределение 4-ВП между двумя комплексами приводит к понижению скорости полимеризации в «двудонорной» системе по сравнению с процессом, описываемым кривой 4 на рис. 1. Следовательно, лишь некоторая доля 4-ВП участвует в образовании комплексов ТБМ·4-ВП, активирующих полимеризацию АН. Другая его доля входит в комплекс VI, являющийся в известном смысле аналогом комплекса I, т. е. агентом, тормозящим полимеризацию АН.

Сложность интерпретации явлений, обнаруженных в рассматриваемой системе, обусловлена образованием и в этом случае ПАН, содержащего звенья 2-ВП. Под вопросом здесь остается существование связи между необратимым расходованием 2-ВП и характером дальнейшего хода полимеризации АН. Ответ на него затруднителен из-за противоречивости некоторых из фактов, сумму которых отражают рис. 1, 3, 4. В частности, данные рис. 4 можно принять за иллюстрацию решающей роли превращения по реакции (1) как причине, ответственной за индукционный период при полимеризации АН в присутствии 2-ВП. С другой стороны, временной ход ММ поликарилонитрила, приведенный на рис. 4, свидетельствует о входении 2-ВП в состав растущей цепи даже при практическом отсутствии индукционного периода (при концентрации АН = 3,0 моль/л). Это следует из значительного возрастания ММ, обусловленного прививкой живущих цепей к звеньям 2-ВП, содержащимся в ПАН, после достижения x_{pp} .

Таким образом, с учетом всех особенностей действия 2-ВП и МВП можно прийти к заключению о влиянии каждого из рассматриваемых факторов на общее течение полимеризации АН. Значение при этом может иметь и понижение концентрации указанных ЭД при необратимом расходовании, уменьшающее их участие в конкурентном комплексообразовании с АН в качестве бидентатных лигандов. По-видимому, функция монодентатных лигандов за ними сохраняется, чем можно объяснить повышенную эффективность процессов в присутствии 2-ВП и МВП по сравнению с контрольным опытом (рис. 1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krasnoselskaya I. G., Erussalimsky B. L.* // *Europ. Polymer J.* 1977. V. 13. № 9. P. 775.
2. *Красносельская И. Г., Туркова Л. Д., Штейнбрехер К., Ерусалимский Б. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1009.
3. *Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 5.
4. *Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1961.
5. *Artamonova I. L., Novoselova A. V., Vinogradova S. I., Budanova L. M., Korshavina L. N., Erussalimsky B. L.* // *Acta Polymerica*. 1984. В. 35. № 1. S. 65.
6. *Cleland R., Stockmayer W.* // *J. Polymer Sci.* 1955. V. 17. P. 473.
7. *Туркова Л. Д., Беленький Б. Г., Новикова Е. М.* // Синтез, структура и свойства полимеров / Под ред. Котона М. М. Л., 1970. С. 80.
8. *Berger W., Adler H.* // *Makromolek. Chem.* Makromolek. Symp. 1986. В. 3. S. 301.
9. *Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 10. С. 2233.
10. *Erussalimsky B. L., Krasnoselskaya I. G.* // *Makromolek. Chem.* 1969. В. 123. S. 80.
11. *Красносельская И. Г., Денисов В. М., Кольцов А. И., Ерусалимский Б. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1098.
12. *Bryce-Smyth D.* // *Bul. Soc. Chim. France*. 1963. № 7. Р. 1418.
13. *Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 442.
14. *Steinbrecher Ch.* // *Dissertation*. Dresden: Technische Universität, 1983. 135 S.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.08.88

I. G. Krasnosel'skaya, L. D. Turkova, B. L. Yerusalimskii
**KINETIC EFFECTS IN ACRYLONITRILE — ANIONIC
INITIATOR — ELECTRONODONOR OF THE PYRIDINIUM
RANGE SYSTEMS**

Summary

The character of the influence of small amounts of electronodonors of the pyridinium range on low-temperature polymerization of acrylonitrile initiated with tri-n-butylmagnesium iodide in toluene depends on the nature of an electronodonor. 2-Vinylpyridine and 2-methyl-5-vinylpyridine retard essentially the initial stage of the process providing the elevated rate of polymerization comparing with the control experiment only after some induction time. 4-Vinylpyridine and unsubstituted pyridine sharply accelerate the polymerization of acrylonitrile resulting in higher limiting conversion comparing with the process without electronodonors. The interpretation of observed kinetic effects is proposed.