

УДК 541.64:542.952:547.257.6

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ АКРИЛОНИТРИЛ-*трис-π-АЛЛИЛХРОМ*-ДИМЕТИЛФОРМАМИД

© 1993 г. Л. А. Федорова*, М. Бек**, В. Бергер**, Б. Л. Ерусалимский*

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Институт макромолекулярной химии Дрезденского технического университета

Поступила в редакцию 18.05.92 г.

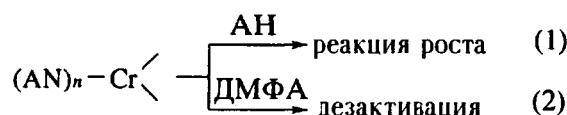
Приведены данные об изменении степени конверсии и характеристической вязкости полимера в ходе полимеризации акрилонитрила, инициированной *трис-π-аллилхромом* в диметилформамиде, и некоторые структурные характеристики поликарилонитрила. Обсуждены факторы, определяющие относительную роль реакций дезактивации растущих цепей в изученном процессе.

Первые данные о полимеризации акрилонитрила (АН) под действием *трис-π-аллилхрома* (ТПХ) в ДМФА ограничивались оценкой выхода ПАН за определенный период времени (10 мин) [1]. Согласно полученным результатам, полная конверсия АН достигается при -60°C и концентрациях мономера и инициатора 1 и 1.4×10^{-3} моль/л соответственно.

В настоящей работе прослежено изменение конверсии АН по ходу полимеризации и получены некоторые характеристики синтезированного ПАН.

Синтез ТПХ описан в работе [2], АН и ДМФА готовили по обычной методике (перегонка над CaH_2 , хранение под аргоном). Характеристическую вязкость ПАН определяли в ДМФА при 20°C .

Полученные кинетические данные приведены на рис. 1 и 2. Следует подчеркнуть, что заметное падение скорости процесса, наблюдающееся после достижения конверсии АН около 50%, обусловлено не только уменьшением концентрации мономера. За это явление ответственна и конкуренция реакций



О значительной роли реакции (2) свидетельствуют данные работы [1], в которой показано, что эффективная полимеризация АН происходит только при введении ТПХ в раствор АН-ДМФА. Предварительно приготовленный раствор ТПХ в ДМФА после выдерживания в течение 1 мин вызывает образование лишь следов ПАН.

Сходным образом следует рассматривать результаты, касающиеся температурной зависимости $[\eta]$ ПАН (рис. 3). Основной причиной уменьшения вязкости ПАН при повышении температуры является возрастание относительной роли реакции (2) при полимеризации АН.

“Вымораживание” реакций обрыва при понижении температуры характерно для анионной полимеризации полярных мономеров [3].

Заметим также, что наряду с реакцией (2) протекает и спонтанная дезактивация растущих цепей. На это указывает наличие в полимерах короткоцепных ветвлений (КЦВ), установленных на основании данных ЯМР ^{13}C ; отнесение соответствующих сигналов приведено в работе [4].

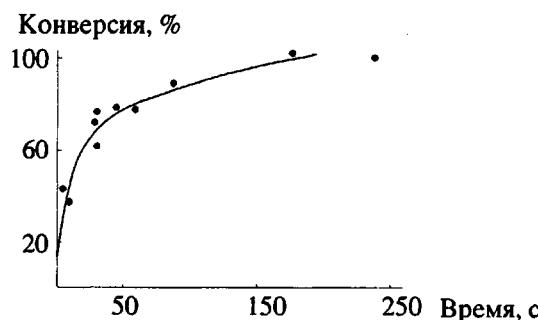


Рис. 1. Кинетика полимеризации акрилонитрила под действием *трис-π-аллилхрома* в ДМФА при 0°C . Концентрация мономера и инициатора 1.0 и 1.3×10^{-3} моль/л соответственно.

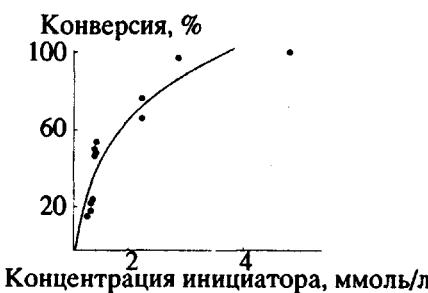
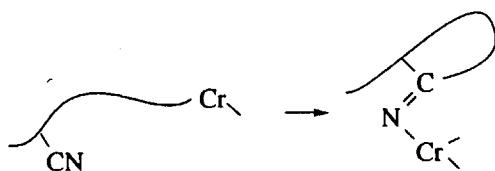


Рис. 2. Зависимость конверсии мономера от концентрации инициатора в системе АН-ТПХ-ДМФА при постоянной продолжительности опытов (180 с). Концентрация мономера 1 моль/л. Температура 0°C .

Таблица 1. Структурные характеристики ПАН (Данные ЯМР ^{13}C , полученные на приборе "Брукер-360")

Температура полимеризации, °C	Продолжительность опыта, с	Содержание КЦВ с числом звеньев, %		Триады, %		
		1	2, 3	изотактические	гетероциклические	синдиотактические
-70	240	0.60	0.5	26.9	45.6	27.5
0	30	0	0.7	28.5	45.5	25.9
0	240	0.60	2.0	27.4	45.4	27.2
10	180	0.15	2.2	27.6	45.2	27.2

Возникновение КЦВ в обсуждаемом случае кратко поясняет схема



Зависимость содержания КЦВ и ПАН от температуры полимеризации приведена в табл. 1; наименьшее содержание КЦВ наблюдается при полимеризации АН при -70°C . Это еще одно свидетельство в пользу понижения температуры полимеризации как фактора, уменьшающего вклад реакций обрыва в суммарный процесс. В то же время микротактичность ПАН почти не испытывает влияния температуры, что следует из данных той

же табл. 1. Причины крайне малой чувствительности микроструктуры ПАН к условиям полимеризации подробно обсуждены в работе [5].

Подчеркнем, что невысокое содержание КЦВ в полимерах, полученных в настоящей работе, в значительной мере обусловлено природой использованного инициатора. Это становится особенно очевидным при привлечении результатов, характеризующих полимеры АН, синтезированные под действием *трет*-бутоксида лития в ДМФА при 0°C [6]. Согласно ЯМР ^{13}C -характеристикам, полученным для этих полимеров в работе [4], суммарное содержание в них одно- и двузвенных КЦВ составляет около 20%. Этот факт примечателен как иллюстрация определенного преимущества ТПХ перед обычными анионными инициаторами, используемыми для синтеза ПАН.

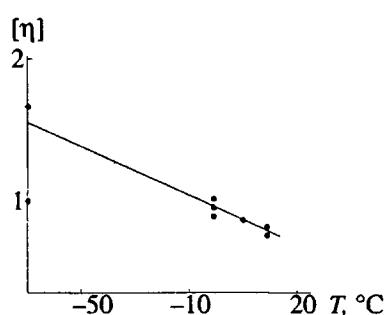


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости ПАН от температуры при полной конверсии мономера в системе АН-ТПХ-ДМФА. Концентрация АН и ТПХ 1.0 и 1.3×10^{-3} моль/л соответственно. Продолжительность опытов 180 с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedorova L.A., Mazurek V.V., Shirokov N.A., Turkova L.D. // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 15. N. 3. P. 361.
2. Федорова Л.А., Мазурек В.В., Широков Н.А., Туркова Л.Д. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1749.
3. Erussalimsky B.L., Berger W. // Acta Polymerica. 1988. B. 39. N. 11. S. 632.
4. Scheller D., Krippner W., Grossmann G., Berger W. // Acta Polymerica. 1982. B. 33. N. 11. S. 632.
5. Хачатуров А.С., Абраменко Е.Л., Новоселова А.В., Федорова Л.А., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 891.
6. Malsch G., Dautzenberg H., Krippner W., Scheller D., Fritzsche P., Berger W. // Acta Polymerica. 1982. B. 33. N. 11. S. 626.

Polymerization in Acrylonitrile-tris- π -Allylchromium-Dimethylformamide System

L. A. Fedorova*, M. Bek**, B. Berger**, and B. L. Erusalimskii*

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Institute of Macromolecular Chemistry, Dresden Technical University, Dresden, Germany

Abstract – Data are presented on the variation of the conversion and of the intrinsic viscosity of the polymer in the course of acrylonitrile polymerization initiated by tris- π -allylchromium in dimethylformamide. Some structural characteristics of polyacrylonitrile are also presented. The factors determining the relative role of deactivation of growing chains in the process studied are discussed.