

УДК 541.64:542.952

ЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ АНИОННЫХ ИНИЦИATOROV

© 1993 г. А. В. Новоселова, В. Н. Згонник, Т. Н. Спирина,
Г. В. Любимова, Г. А. Орлова, Н. Н. Шулагина

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

Поступила в редакцию 10.09.92 г.

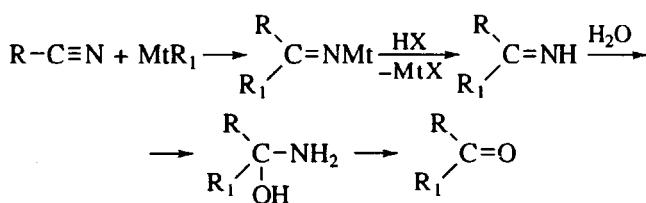
Методом ИК-спектроскопии и элементного анализа изучена кинетика реакции циклизации ПАН в присутствии металлоорганических соединений. Определена роль реакции циклизации в процессах анионной полимеризации акрилонитрила в присутствии тех же инициаторов.

Использование ПАН для получения разнородных полимерных материалов с широким спектром свойств (электропроводность, термостойкость, гидрофильность) обусловлена возможностями превращения нитрильных групп под влиянием термического [1] или химического [2] воздействия. В предлагаемой работе изучена реакция превращения нитрильных групп ПАН в присутствии алкилов и аллоксидов щелочных металлов и определена ее роль в процессах анионной полимеризации акрилонитрила.

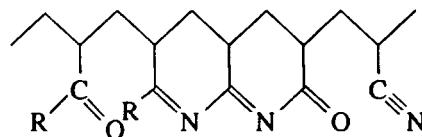
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие ПАН с металлоорганическими соединениями осуществляли в среде ДМФА в атмосфере инертного газа в интервале температур 0 - 40°C. Для реакции использовали гексановый раствор бутиллития и диметилформамидные растворы *трет*-бутоксида лития (БОЛ) и амиата натрия (АМН), а также водный раствор гидроксида натрия (NaOH). Процесс прекращали добавлением раствора уксусной кислоты в ДМФА. Реакционную смесь фильтровали и выделяли из нее полимер осаждением в воду. После промывания водой продукт сушили на воздухе при 60°C. Характеристическую вязкость измеряли в ДМФА при 25°C. Полные ИК-спектры образцов получали на приборе UR-20, в таблетках с KBr, для некоторых (область 2000 - 3000 см⁻¹) - в растворе ДМФА. Содержание азота определяли на CHN-анализаторе фирмы "Hewlett Packard".

Взаимодействие нитрилсодержащих соединений с металлалкилами хорошо изучено и используется обычно для синтеза кетонов [4]



В случае полимерных нитрилов наряду с указанными превращениями протекает также олигомеризация нитрильных групп, приводящая к появлению циклических структур с хромофорными сопряженными связями [5, 6]. Наряду с нитрильными в полимере появляются иминные и карбонильные функциональные группы и гомополимер акрилонитрила превращается в сополимер (мультиблоксополимер) с "жесткими" и "гибкими" фрагментами:



Такое превращение сопровождается понижением характеристической вязкости модифицированного полимера по сравнению с исходным, но не связано с изменением молекулярной массы [7 - 9]. Эффект компактизации макромолекул (переход статистического клубка в глобулу [7]) обусловлен внутримолекулярным взаимодействием, вызванным присутствием в модифицированном ПАН иминогрупп, весьма склонных к образованию солеподобных комплексов с протоно-донорами, каковым, в частности, является и сам модифицированный ПАН, имеющий α-Н атомы в основной цепи.

В табл. 1 и 2 приведены результаты изучения кинетики химической олигомеризации нитрильных групп ПАН под влиянием щелочных агентов различной природы. За глубиной реакции наблюдали по изменению содержания азота в продукте и по убыли поглощения нитрильной группы (2245 см⁻¹) в ИК-спектрах. В спектрах модифицированного ПАН (рис. 1) присутствует нехарактерное для обычного ПАН широкое и интенсивное поглощение в области 1600 - 1800 см⁻¹, принадлежащее свободным и сопряженным иминным и карбонильным группам, а также полоса

Таблица 1. Циклизация ПАН ($[\eta] = 1 - 2 \text{ дL/g}$; $N = 26.4 \text{ мас. \%}$; $T = 20^\circ\text{C}$)

Опыт, №	Инициатор	[Акрилонитрил] : [металл]	Время, мин	$[\eta]$, дL/g	N, %	D_{2245} , %	Количество звеньев (мол. %), содержащих группы		\bar{P}	F, %
							$\geq \text{C}=\text{N}-$	$\geq \text{C}=\text{O}$		
1	Бутиллитий	10	10	0.1	22.85	62	36	7	5.1	70
2	»	10	60	0.1	22.03	62	35	8	4.4	80
3	»	5	4	0.1	22.41	50	46	8	5.7	40
4	»	5	60	0.1	21.06	37	57	10	5.7	50
5	БОЛ	25	5	0.2	25.41	60	39	2	19.5	100
6	»	5	2	0.1	24.07	39	58	4	15	20
7	»	5	60	0.1	20.83	25	68	10	6.8	50
8	АМН	25	5	0.2	26.3	19	19	1	19	25
9	АМН*	25	5	0.2	24.3	27	26	4	6.5	100
10	АМН	5	5	0.1	21.3	48	47	10	4.7	50
11	NaOH	10	15	0.2	24.17	82	17	5	3.4	50
12	»	10	30	0.2	24.25	81	18	5	3.6	50

* Инициатор в растворе амилового спирта.

поглощения при 2210 см^{-1} , не имеющая в литературе однозначного отнесения. Прямая зависимость интенсивности этой полосы от концентрации БЛ и степени циклизации, зафиксированная в работе [8], позволяет предполагать, что она при-

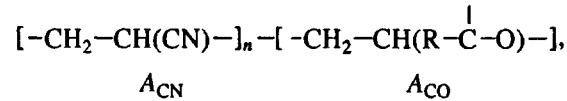
надлежит ониевому иону $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C}=\text{N}^+ \\ | \\ \text{R} \end{array}$ [10].

Таблица 2. Кинетика циклизации ПАН ($[\text{Акрилонитрил}] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{БОЛ}] = 0.1 \text{ моль/л}$)

Время, мин	$T, ^\circ\text{C}$	Количество звеньев (мол. %), содержащих группы		\bar{P}	F, %
		$\geq \text{C}=\text{N}-$	$\geq \text{C}=\text{O}$		
4	0	46	5.0	9	50
10	0	46	5.5	8	55
60	0	47	6.5	7	65
300	0	52	6.5	8	65
24 ч	0	61	7.5	8	75
4	20	51	5.5	10	55
10	20	52	7.0	8	70
60	20	53	7.5	7	75
300	20	55	8.0	7	80
24 ч	20	65	8.0	8	80
4	40	52	9.0	6	95
10	40	53	10.0	5	100
60	40	57	9.5	6	95
300	40	61	8.0	8	80
24 ч	40	65	8.0	8	80

Анализ полученных результатов показал, что алкилы и алcoxиды щелочных металлов в использованных условиях осуществляют модификацию ПАН уже в первые несколько минут до больших глубин, что существенно отличает их от примененных с этой же целью водных растворов NaOH (табл. 1). Однако полного исчерпания нитрильных групп не наблюдается даже при самых благоприятных условиях (высокие концентрации инициатора и многочасовое выдерживание реакционной смеси). Этот факт нельзя объяснить особенностями стереоотруктуры ПАН, поскольку взаимодействие агента циклизации с CN-группой не обязательно должно сопровождаться образованием циклов. Причинами неполного превращения нитрильных групп, вероятнее всего, являются процессы внутри- и межцепной ассоциации, протекающие столь же быстро, как и циклизация, и затрудняющие проникновение LiR к непрореагировавшим группам.

Для оценки изменений в химической структуре полимера в процессе циклизации по упрощенной модели был рассчитан весовой и молярный состав его при различном содержании азота



где $n \geq 1$; $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{OC}_4\text{H}_9, \text{OC}_5\text{H}_{11}$ и OH , A_{CN} и A_{CO} – количество азот- и кислородсодержащих звеньев в мол. % или мас. % соответственно; $\text{A}_{\text{CN}} = \text{A}_{\text{C}=\text{N}} + \text{A}_{\text{C}=\text{N}}(\text{A}_{\text{C}=\text{N}}$ и $\text{A}_{\text{C}=\text{N}}$ – количество нитриль- и иминсодержащих звеньев в мол. % или мас. % соответственно).

По интенсивности поглощения при 2245 см^{-1} в ИК-спектрах определяли долю нитрилсодержащих звеньев $\text{A}_{\text{C}=\text{N}}$, не участвовавших во взаимодей-

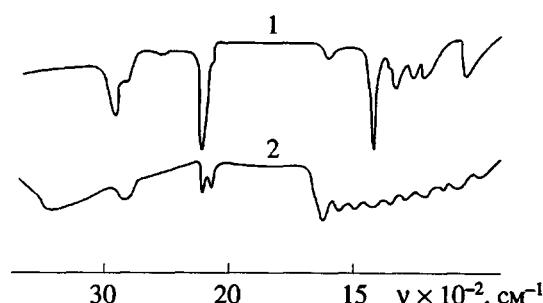


Рис. 1. ИК-спектры ПАН (1) и модифицированного ПАН (2).

ствии. По разности $(100 - A_{\text{CO}} - A_{\text{C}\equiv\text{N}})$ находили содержание звеньев в циклических последовательностях ($A_{\text{C}\equiv\text{N}}$). Из отношения $A_{\text{C}\equiv\text{N}}/A_{\text{C}=\text{O}}$ (в мол. %) получали среднестатистическую длину циклических последовательностей \bar{P} , а по величине A_{CO} — расход инициатора на реакцию с CN-группой F . Использованный нами подход к установлению химического строения модифицированного ПАН получил подтверждение при анализе полимера методом ЯМР. Так, в образце 7 (табл. 1) по данным ЯМР ^{14}C содержание $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ групп составляет 5, 29.4 и 8.8 мас. %, что означает следующее: в модифицированном ПАН имеется 11.0; 68.5 и 20.4 мол. % соответствующих звеньев. В этом опыте из 10 среднестатистических мономерных звеньев акрилонитрила два остались без изменения, а семь звеньев образовали циклическую последовательность, завершившуюся звеном с карбонильной группой. Невысокие значения степени олигомеризации, характерные для всех образцов модифицированного ПАН, очевидно, являются следствием понижения реакционноспособности связи $=\text{NLi}$ из-за делокализации заряда по мере роста цепи сопряжения. Кроме того, участие в циклизации семи и более звеньев акрилонитрила (табл. 1) означает, что конформационные

особенности макромолекул ПАН не играют определяющей роли в данном процессе, но могут быть одной из причин, влияющих на скорость реакции олигомеризации. Возможно, этим и обусловлены различия в скорости циклизации полимеров акрилонитрила, полученных под влиянием радикальных и анионных инициаторов (табл. 3). При отношении [акрилонитрил] : [бутиллитий] = 30 наиболее интенсивно циклизация протекает в ПАН, синтезированном в толуоле под влиянием алкохсида лития. По данным ЯМР именно указанные полимеры наряду с повышенной стереоблокностью характеризуются некоторым преимуществом в количестве изотактических структур [11].

Реакция олигомеризации нитрильных групп в присутствии металлоорганических соединений протекает с уменьшением степени олигомеризации и увеличением эффективности инициирования во времени (табл. 1 и 2). Это свидетельствует о том, что первоначальное взаимодействие инициатора с нитрильной группой протекает медленнее, чем присоединение следующей нитрильной группы к образовавшемуся активному центру. Подобные же изменения в величинах \bar{P} и F могут быть обусловлены реакциями передачи цепи, например, через растворитель. Взаимодействие активного центра с растворителем в рассматриваемой системе и последующее участие продукта взаимодействия в инициированной новой олигомерной цепи привело бы к вхождению фрагмента растворителя в полимер. Последнее не дало бы возможности наблюдать соответствующие циклизации изменения в количестве азота в модифицированном ПАН. Отмеченное ранее совпадение расчетных структурных параметров с величинами, полученными методом ЯМР, позволяет считать, что в процессе циклизации реакция передачи цепи через растворитель не имеет существенного значения. С этим согласуется и тот факт, что основные изменения в ПАН под влиянием LiR завершаются в первые минуты циклизации. К тому же величина F ни в одном эксперименте не превышала 100%.

Реакции передачи цепи не были обнаружены и в тех опытах, где в качестве инициатора использовали водные растворы гидроксида натрия. Процесс циклизации прекращался в первые же минуты при малом превращении нитрильных групп (табл. 1). При введении в реакционную смесь ПАН-АМН-ДМФА амилового спирта (табл. 1, опыт 9) было получено некоторое увеличение величины F . Это дает возможность предполагать, что реакция передачи цепи в определенных условиях может иметь место.

Кинетические результаты в начальный период реакции (4 - 5 мин) были использованы для расчета порядков суммарной скорости реакции, ско-

Таблица 3. Циклизация ПАН (20°C, 1 ч) различного способа синтеза

Условия синтеза ПАН	[Акрилонитрил] : [Бутиллитий]	Количество звеньев (мол. %), содержащих группы	
		$>\text{C}=\text{N}-$	$>\text{C}=\text{O}$
Радикальный	5	53	7
Алcoxид Li-ДМФА (-50°C)	5	56	10
	30	11	3
Алcoxид Li-толуол (-30°C)	5	58	7
	30	19	3
Радикальный	30	3	1

Таблица 4. Полимеризация акрилонитрила в условиях реакции циклизации

[АН], моль/л	Инициатор I	[I], моль/л	Раство-ритель	Температура, °С		Время, мин	[η], дл/г	N, %	>C=N-, мол. %	>C=O, мол. %
				начальная	конечная					
1.5	БЛ	0.03	Толуол	20	50	0.3	0.16	25.4	—	
1.0	»	0.03	»	20	50	0.3	0.14	24.8	—	3
0.15	»	0.15	»	-70	-50	5	0.10	23.4	—	6
0.15	»	0.15	ДМФА	-70	-50	5	0.20	20.9	—	10
0.8	»	0.8	»	20	60	1	0.05	17.3	47	20
0.5	»	0.25	»	20	50	15	0.05	23.0	44	7
1.6	БОЛ	0.16	»	-50	20	5	0.13	24.7	49	3
1.0	»	0.05	»	-50	2	1	1.5	25.8	27	2
0.5	»	0.001	»	-50	-30	1	3.0	26.4	0	0

ростей инициирования и роста: n_1 (по $A_{C=N}$), n_2 (по $A_{C=O}$) и n_3 (по $A_{C=C}$) соответственно.

Порядок реакции	n_1	n_2	n_3
БЛ	0.95	1.4	0.80
БОЛ	0.47	1.0	0.14

Проведенная оценка порядков величин позволяет считать, что в инициировании циклизации бутоксид лития участвует в ассоциированной форме. Аналогичные выводы об особенностях этого инициатора были сделаны при изучении полимеризации акрилонитрила [3].

Для процессов циклизации ПАН под влиянием БОЛ по тангенсу угла наклона зависимости величин $A_{C=O}$ и $A_{C=N}$ (мол. %) от обратной температуры получены оценочные значения энергии активации реакции инициирования и роста: 11.7 и 2.5 (кДж/моль) соответственно. Следует отметить, что изотермические условия реакции не всегда обеспечивались достаточно полно из-за высоких скоростей циклизации.

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что в присутствии алкилов и алко-ксидов щелочных металлов циклизация ПАН в растворе ДМФА при $T \geq 0^\circ\text{C}$ протекает с высокой скоростью, приводя к образованию хорошо растворимого сополимера, состав которого определяется концентрационными условиями, а молекулярная масса, как было обнаружено в работах [8, 9], соответствует ММ исходного полимера. Особенности строения модифицированного ПАН придают ему повышенную склонность к внутри- и межмолекулярному взаимодействию, что отражается на термодинамических параметрах его макромолекул в растворе. При этом благодаря самоупорядочению циклизованных фрагментов сополимера его растворы характеризуются высокой степенью микроанизотропии, увеличивающейся во времени [12].

В свете полученных данных становится очевидной необходимость учета возможности осуществления реакции циклизации при полимеризации акрилонитрила под влиянием металлоорганических соединений, тем более, если процесс осуществляется при температурах, близких к 0°C . Однако нельзя исключить протекание циклизации и в условиях низкотемпературной полимеризации. В присутствии высокоактивных инициирующих агентов, каковыми являются все рассмотренные в этой работе металлоорганические соединения, полимеризация акрилонитрила полностью завершается за время не более нескольких секунд даже при -60°C . В результате теплового эффекта полимеризации температура в реакционной смеси мгновенно поднимается на 40°C в расчете на концентрацию мономера 1 моль/л [3]. Высокие концентрации мономера и инициатора, недостаточное термостатирование и несвоевременное прекращение полимеризации могут способствовать протеканию взаимодействия MtR с нитрильными группами полимера, о чем можно судить по образованию окрашенных образцов с аномальными молекулярными массами. Качественная оценка глубины реакции циклизации в некоторых опытах по полимеризации акрилонитрила была сделана нами на основе элементного и в некоторых случаях спектрального анализа (табл. 4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974.
- Зильберман Е.Н. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 1. С. 62.
- Erussalimsky B.L., Novoselova A.V. // Faserforsch und Textiltechn., 1975. B. 26. S. 293.
- Кочетков К.А., Талалаева Т.В. // Синтетические методы в области металлоорганических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Вып. 1. Ч. 1 - 5. С. 140.

5. *Beevers R.B. // Macromol. Revs.* 1968. V. 3. P. 113.
6. *Берлин А.А., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э., Каргин В.А. Химия полисопряженных систем.* М.: 1972.
7. *Агранова С.А., Малис М.Я., Баранов В.Г. // Хим. физика.* 1982. № 9. С. 1244.
8. *Jones F.R., Sinner A.M. IUPAC Makro. 26 Intern. Macromolec. Symp. Mainz, 1979. V. 1. P. 546.*
9. *Киннер А.И., Новоселова А.В., Згонник В.Н., Кленин В.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 85.*
10. *Гордон А., Форд Р. Спутник химика.* М.: Мир. 1976. С. 210.
11. *Хачатуров А.С., Абраменко Е.Л., Новоселова А.В., Федорова Л.А., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 891.*
12. *Силинская И.Г., Спирина Т.Н., Новоселова А.В., Каллистов О.В., Сидорович А.В., Сазанов Ю.Н., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1617.*

Cyclization of Poly(acrylonitrile) under the Influence of Anionic Initiators

**A. V. Novoselova, V. N. Zgonnik, T. N. Spirina, G. V. Lyubimova,
G. A. Orlova, and N. N. Shulagina**

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

Abstract – The kinetics of cyclization of poly(acrylonitrile) in the presence of organometallic compounds was studied using IR spectroscopy and elemental analysis. The role of cyclization in the processes of the anionic polymerization of acrylonitrile in the presence of the same initiators was determined.