

УДК 541.64:546.725:547.339.2

**СИНТЕЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕРА
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИКАРБОНИЛЖЕЛЕЗА**

© 2012 г.

Е.С. Котлова, Д.Ф. Гришин

НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

kotlena@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 25.01.2012

Показано, что композиция на основе димера циклопентадиенилдикарбонилжелеза $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ и четыреххлористого углерода является эффективным инициатором полимеризации акрилонитрила и позволяет модифицировать молекулярно-массовые характеристики полиакрилонитрила, синтезируемого в условиях радикального инициирования. Установлено, что выбор растворителя и его концентрация играют определяющую роль в формировании полимера определенной молекулярной массы.

Ключевые слова: циклопентадиенилдикарбонилжелеза, полимеризация, полиакрилонитрил, молекулярно-массовые характеристики.

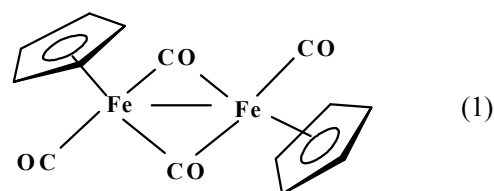
Введение

Коммерческий успех и востребованность полиакрилонитрила (ПАН) на мировом рынке связаны с уникальным балансом таких его свойств как долговечность, прочность, устойчивость к действию растворителей и т.п. В настоящее время наиболее распространенные виды промышленно освоенных карбоцепных синтетических и углеродных волокон изготавливаются именно на основе ПАН. При их получении основным компонентом является полимер акрилонитрила относительно высокой молекулярной массы, который в дальнейшем обеспечивает получение качественного продукта с наилучшими физико-механическими свойствами [1].

Среди методов, позволяющих эффективно контролировать протекание радикальной полимеризации и получать полимеры заданной молекулярной массы и с узким молекулярно-массовым распределением, особое место занимает радикальная полимеризация по механизму с переносом атома (в англоязычной терминологии Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP). Главные преимущества метода ATRP – достаточно высокие скорости процесса, возможность синтеза блок-сополимеров, умеренные интервалы рабочих температур, толерантность к растворителям и т.п. [2, 3]. К настоящему времени в качестве катализаторов процессов ATRP предложено использовать различные комплексы переходных металлов, немаловажную роль в активности которых оказывает лигандное окружение [3, 4].

Среди металлокомплексов, используемых для проведения контролируемого синтеза макромолекул, наиболее широко используются соединения меди, рутения и железа [5–7]. Причем комплексы железа занимают особое место среди катализаторов процесса ATRP в свете удачного сочетания низкой себестоимости и высокой эффективности. В частности, циклопентадиенильные производные железа нашли применение в процессах полимеризации метилметакрилата и стирола [7]. Кроме того, полуметаллоценовые комплексы, содержащие карбонильные группы, исследуются в процессах контролируемой полимеризации несопряженных мономеров (винилацетата и неполярных олефинов) в органических средах и водных суспензиях [6, 8, 9], а также некоторых функциональных мономеров, например акриламида и его аналогов [10]. Однако влияние металлокомплексных катализаторов процессов ATRP на процесс гомо- и сополимеризации акрилонитрила (АН) до настоящего времени остается малоизученным. Следует отметить, что осуществление контролируемой радикальной полимеризации АН является сложной задачей из-за высокой реакционной способности мономера и низкой растворимости образующегося полимера.

В этой связи представляло несомненный интерес исследовать особенности полимеризации АН в присутствии комплекса циклопентадиенилдикарбонилжелеза $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (I):



Экспериментальная часть

Акрилонитрил сушили над гидридом кальция и перегоняли при атмосферном давлении, собирая фракцию с температурой кипения 77–78°C. При проведении экспериментов использовали свежеперегнанный мономер. Органические растворители диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) очищали по общепринятым методикам. В качестве инициатора использовали четыреххлористый углерод и этил-2-бромизобутират. Этиленкарбонат (ЭК) перекристаллизовывали из горячего гексана. Комплекс железа $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ представляет коммерческий продукт, его перекристаллизацию проводили из гексана. Физико-химические константы растворителей и металлокомплекса соответствовали литературным данным [11].

Подготовку образцов для полимеризации проводили следующим образом: точные количества металлокомплекса, мономера, инициатора и растворителя помещали в стеклянные ампулы, освобождали от кислорода, трижды дегазируя замороженную в жидком азоте реакционную смесь до остаточного давления <1.3 Па, и проводили синтез полимеров при строго определенной температуре.

Контроль кинетики полимеризации осуществляли в изотермических условиях весовым методом. Ампулу помещали в термостат на определенное время. По окончании полимеризации ампулу вынимали и замораживали в жидком азоте для прерывания полимеризации, вскрывали, при необходимости разбавляли ДМФА и высаживали в воду. Затем образцы фильтровали на стеклянном фильтре, промывали водой и сушили в вакууме до постоянной массы. Конверсию полимера определяли гравиметрически.

Молекулярную массу (M) и молекулярно-массовое распределение (MMP) ПАН определяли методом гель-проникающей хроматографии на установке (Knauer) с линейной колонкой с пределом разделения 2×10^6 Да (Phenomenex, Nucleogel GPCM-10, США) при температуре 40°C. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр RI Detektor K – 2301. Элюентом служил ДМФА, содержащий 10 ммоль LiBr. Расчет M ПАН проводили с помощью узкодисперсных стандартов на основе ПММА, с использованием известных из литературы коэффициентов Марка–Куна–Хаувинка для ПАН и ПММА [12], по формуле:

$$\log M_{\text{ПАН}} = \frac{1 + \alpha_{\text{ПММА}}}{1 + \alpha_{\text{ПАН}}} \log M_{\text{ПММА}} + \frac{1}{1 + \alpha_{\text{ПАН}}} \log \frac{K_{\text{ПММА}}}{K_{\text{ПАН}}}$$

Хроматографические данные интерпретировали с помощью программы ChomGate.

Результаты и их обсуждение

Карбонильные комплексы переходных металлов, в частности металлокомплексы, существующие в виде димеров, в комбинации с галогенорганическими производными находят широкое применение в синтезе полимеров с заданным комплексом свойств и характеристик [13, 14], в том числе в качестве инициаторов и регуляторов роста полимерной цепи при проведении процессов АТРР, позволяя осуществлять пофрагментарный рост полимерной цепи. Процессы этого типа достаточно подробно изучены в случае метилметакрилата, стирола и винилацетата, однако полимеризация акрилонитрила с участием указанных соединений практически не исследована.

В данной работе экспериментально проанализированы основные закономерности синтеза полиакрилонитрила в присутствии биядерного карбонильного комплекса железа $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ в массе и в среде различных полярных растворителей.

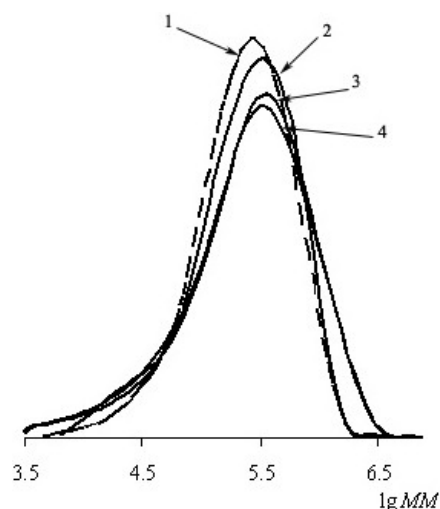
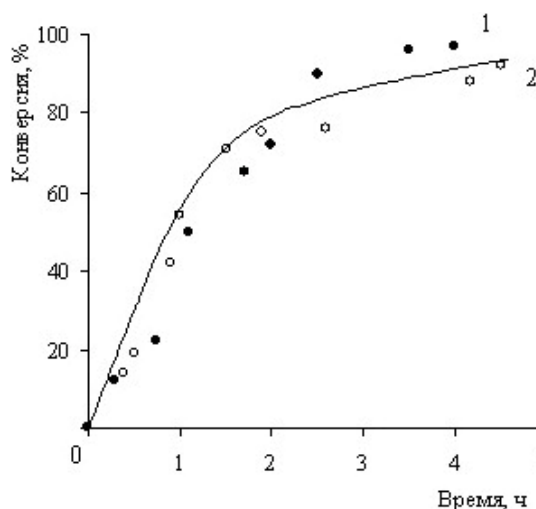
Полимеризация акрилонитрила в массе. В результате проведенных исследований установлено, что система на основе биядерного комплекса железа **I** в сочетании с четыреххлористым углеродом (CCl_4) проявляет высокую активность в иницировании полимеризации АН. Так, при проведении процесса при температуре 50–70°C предельная конверсия мономера достигается в течение 4–5 часов (табл. 1), при отсутствии в системе автоускорения (рис. 1). Следует отметить, что этил-2-бромизобутират (ЭБиБ), используемый в качестве галогенорганического инициатора, не уступает в эффективности CCl_4 . Время достижения глубокой конверсии мономера и характер кинетических кривых при полимеризации в присутствии как хлор- (CCl_4), так и бромсодержащего инициатора (ЭБиБ) практически не отличаются между собой (рис. 1 кривая 1, 2).

Выявлено, что уменьшение концентрации металлокомплекса вдвое (до 0.0625 мол.%) в аналогичных условиях синтеза практически не оказывает влияния на скорость процесса и выход полимера. При проведении полимеризации в течение 4 часов также наблюдается максимальная конверсия акрилонитрила. В то же время наличие в системе избытка четыреххлористого углерода относительно комплекса **I** приводит к увеличению доли низкомолекулярного полимера в продуктах синтеза, что связано с высокой активностью CCl_4 как передатчика цепи [15], и, как следствие, способствует уменьшению M полимера (рис. 2, кривая 1).

Таблица 1

Полимеризация АН в присутствии $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ (0.0625 мол.%) и CCl_4 (0.25 мол.%), $T = 70^\circ\text{C}$

[АН], М	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
Полимеризация в массе мономера				
	4	94	134.9	2.4
Полимеризация в ДМФА				
4	0.75	6	14.7	2.5
	11.5	58	18.5	2.3
	25	66	17.9	2.1
6	6	43	23.8	2.4
	10	64	23.4	2.5
	26	88	23.9	2.3
Полимеризация в ДМСО				
4	1.5	27	30.1	3.9
	13.5	64	40.3	2.6
	26	83	35.7	3.1
6	0.33	12	58.1	2.9
	1	38	55.7	3.4
	2.5	88	59.9	3.3

Рис. 1. Полимеризация акрилонитрила в присутствии I (0.125 мол.%) и галогенорганических соединений (0.25 мол.%): 1 – CCl_4 , 2 – ЭБнБ, $T = 50^\circ\text{C}$ Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения ПАН, синтезированного в присутствии I (0.125 мол.%) и CCl_4 (0.25 мол.%): Конверсия, %: 1 – 94*; 2 – 50, 3 – 72, 4 – 96. $T = 50^\circ\text{C}$.* – образец ПАН, синтезированный в присутствии I (0.0625 мол.%) и CCl_4 (0.25 мол.%)

Для всех синтезированных образцов ПАН не наблюдается заметного изменения молекулярной массы с увеличением конверсии. При этом полимеры характеризуются относительно широкой полидисперсностью (рис. 2). Данный факт, очевидно, связан с рядом процессов, происходящих на стадии иницирования, и особенностями блочной полимеризации АН. Полимеризация АН в отсутствие растворителя протекает гетерогенно, и рост полимерных цепей происходит как в фазе выпадающего в осадок полимера, так и в фазе свободного мономера, на границе раздела фаз полимера и мономера и подчиняется достаточно сложным закономерностям [16].

Полимеризация акрилонитрила в полярных растворителях. Существенные ограничения синтеза ПАН в массе, связанные с гетерогенностью и избыточным тепловыделением, позволяет снять полимеризация в растворе («лаковая» полимеризация), при проведении которой преимущественно используются растворители, в которых растворим как сам мономер, так и получаемый полимер. Из большого числа соединений, в которых растворяется ПАН, наибольшее практическое применение нашли органические растворители – диметилформамид, диметилсульфоксид и этиленкарбонат [16].

Введение растворителя в иницирующую систему заметно снижает скорость процесса.

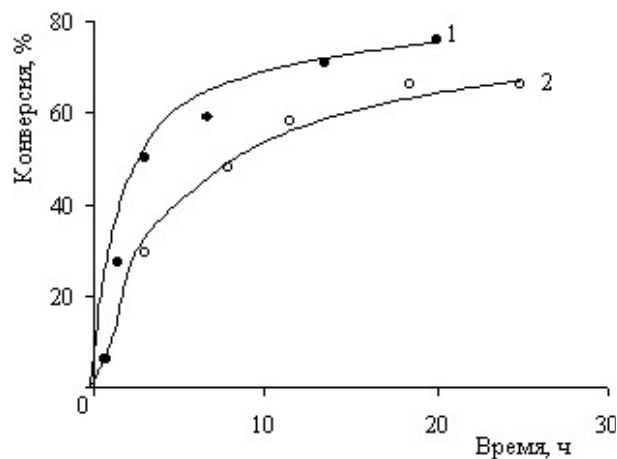


Рис. 3. Полимеризация акрилонитрила в присутствии I (0.0625 мол.%) и CCl_4 (0.25 мол.%), $[\text{АН}] = 4\text{М}$: 1 – ДМСО, 2 – ДМФА, $T = 70^\circ\text{C}$

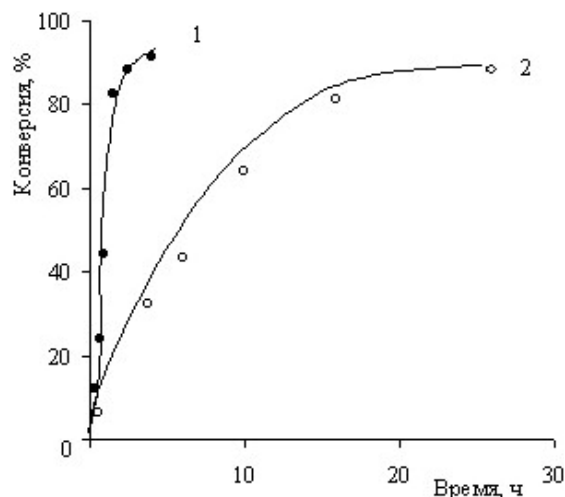


Рис. 4. Полимеризация акрилонитрила в присутствии I (0.0625 мол.%) и CCl_4 (0.25 мол.%), $[\text{АН}] = 6\text{М}$: 1 – ДМСО, 2 – ДМФА, $T = 70^\circ\text{C}$

Показано, что при полимеризации АН в присутствии иницирующей системы $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2 + \text{CCl}_4$ использование в качестве растворителя ДМСО более предпочтительно, т.к. для достижения предельных конверсий мономера требуется меньшее время по сравнению с процессом полимеризации, протекающим в ДМФА (рис. 3, кривые 1, 2). Более низкая скорость процесса в ДМФА может быть объяснена его высокой активностью в реакции передачи цепи и последующем ингибировании процесса радикальной полимеризации. Кроме того, не исключено, что полимеризация АН чувствительна к полярности растворителя [17]. В то же время ДМФА отличается высокой растворяющей способностью (характеризуется минимальной вязкостью эквивалентных концентрированных растворов ПАН) по сравнению с другими органическими растворителями ПАН [18].

Отметим, что при уменьшении концентрации растворителя относительно мономера (рис. 4, кривые 1, 2) влияние растворителя проявляется наиболее сильно. В целом следует отметить увеличение скорости протекания процесса и максимальной степени превращения мономера в аналогичных условиях. Закономерности, характерные для радикальных процессов, наблюдаются в исследуемой системе при дальнейшем разбавлении растворителем. Так, при уменьшении концентрации мономера в системе образуется полимер с меньшей MM , чем при проведении синтеза ПАН в массе или более концентрированном растворе.

В то же время анализ молекулярно-массовых характеристик образцов ПАН, синтезированных в ДМФА и ДМСО, показал, что изменяя концентрацию мономера в диапазоне от 4 до 6

М, можно синтезировать полимер акрилонитрила строго определенной MM (табл. 1), которая не изменяется с конверсией.

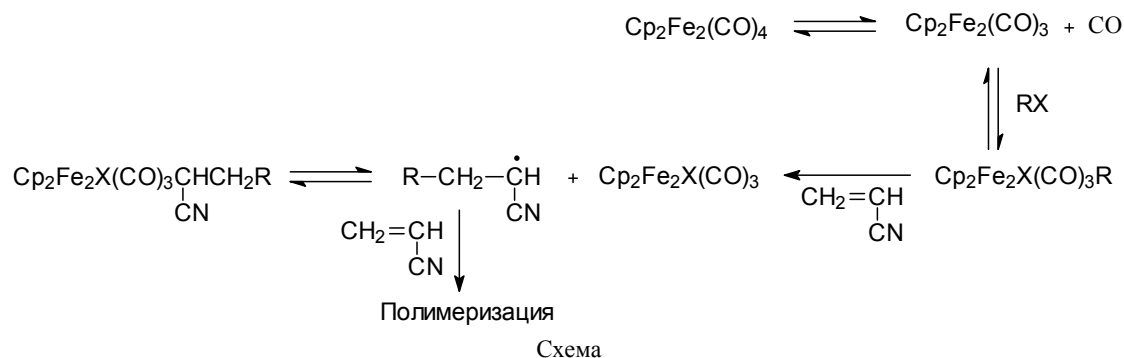
При полимеризации АН в ДМСО с использованием комплекса железа I образуется полимер с MM практически в два раза большей, чем при проведении синтеза в ДМФА (табл. 1). При повышении концентрации мономера MM полимера также увеличивается вне зависимости от природы растворителя. Несмотря на то, что образцы ПАН характеризуются унимодальным ММР, оно остается достаточно широким. Вместе с тем синтезированный ПАН обладает хорошей растворимостью в ДМФА, что подтверждает невысокую молекулярную массу полимера и отсутствие сшивки полимерных молекул.

Известно [8, 14], что $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ способен не только иницировать, но и контролировать радикальную полимеризацию винилацетата и стирола, направлено регулируя молекулярно-массовые характеристики синтезированных в его присутствии полимеров. Вместе с тем, полученные нами данные по синтезу ПАН с его участием однозначно свидетельствуют о том, что исследуемый комплекс железа I в случае полимеризации АН выступает лишь как компонент бинарной иницирующей системы, а не регулятор роста и обрыва цепи. Отсутствие достаточной степени контроля изучаемой металлокомплексной системы над молекулярно-массовыми характеристиками ПАН, очевидно, связано с использованием сильнополярных сред и возможностью образования комплексных соединений железа с нитрильными группами мономера, а также полярными группами растворителя [19]. В результате комплекс железа $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ не способен в условиях экспери-

Таблица 2

Полимеризация АН в ЭК в присутствии $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (0.0625 мол.%) и CCl_4 (0.25 мол.%), $[\text{АН}] = 5.2\text{М}$, $T = 70^\circ\text{C}$

Время, ч	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
0.3	17	30.8	3.6
1.5	39	34.6	2.8
2.5	73	30.6	2.6



мента обратимо взаимодействовать с галогенорганическим инициатором и проявляет активность только в иницировании полимеризации АН.

В отличие от ДМФА и ДМСО, использование этиленкарбоната в качестве растворителя не оказывает значительного влияния на полимеризацию АН в присутствии исследуемого комплекса железа по сравнению с полимеризацией в массе (табл. 2). Таким образом, главным преимуществом использования ЭК в качестве растворителя является высокая скорость протекания процесса. Образцы ПАН, синтезированные в ЭК, характеризуются широким ММР. С увеличением конверсии АН полидисперсность снижается, хотя и остается достаточно высокой ($M_w/M_n \geq 2.0$), однако характерный для процессов контролируемой радикальной полимеризации [2–4] линейный рост ММ полимера с увеличением конверсии не наблюдается.

Таким образом, полимеризация АН в присутствии предложенных нами иницирующих систем $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2 + \text{CCl}_4$ и $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2 + (\text{ЭБиБ})$ при температурах $50\text{--}70^\circ\text{C}$ характеризуется высокими скоростями и достаточно глубокой (близкой к предельной) конверсией мономера. Присутствие галогенорганического производного является необходимым условием для иницирования процесса полимеризации.

На основании проведенных исследований и литературных данных по реакционной способности димерного комплекса железа $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ [8] можно предложить следующую схему иницирования полимеризации АН с участием металлокомплекса и галогенсодержащего инициатора (R–X) (схема).

Таким образом, в результате проведенных исследований нами разработаны новые высокоэффективные бинарные иницирующие систе-

мы на основе комплекса циклопентадиенилдикарбонилжелеза и галогенпроизводных, которые позволяют синтезировать полиакрилонитрил с высокой конверсией в диапазоне температур $50\text{--}70^\circ\text{C}$, соответствующем режимам проведения полимеризации в промышленных условиях. Оценено влияние природы органического растворителя на синтез полимера и его молекулярно-массовые характеристики.

Выводы

Показано, что димер циклопентадиенилдикарбонилжелеза $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ является компонентом высокоэффективной иницирующей системы для полимеризации АН в массе и сильнополярных средах. Наряду с иницированием, предложенные бинарные инициаторы оказывают непосредственное влияние на молекулярно-массовые характеристики ПАН, синтезируемого в условиях радикального иницирования в полярных растворителях, обеспечивая синтез полимера акрилонитрила определенной молекулярной массы, соответствующей требованиям, предъявляемых промышленностью к углеродному волокну на основе ПАН.

Авторы выражают признательность к.х.н. Гришину И.Д. и Гераскиной Е.В. за помощь в разработке методики и проведении анализа молекулярно-массового распределения полимеров, а также полезное обсуждение результатов эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00074) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Список литературы

1. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3 ed. / Ed. J.I. Kroschwitz. Hoboken: Wiley, 2003. 3005 p.
2. Ouchi M., Terashima T., Sawamoto M. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 4963–5050.
3. Lena F., Matyjaszewski K. // Progress in Polymer Science. 2010. V. 35. P. 959–1021.
4. Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 672–689.
5. Barboiu B., Percec V. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 8626–8636.
6. Hou C., Qu R., Sun C., Ji C., Wang C., Ying L., Jiang N., Xiu F., Chen L. // Polymer. 2008. V. 49. P. 3424–3427.
7. Ishio M., Terashima T., Ouchi M., Sawamoto M. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 920–926.
8. Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 3543–3549.
9. Onishi I., Baek K.-Y., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M. // J. Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. 2002. V. 40. P. 1929–2097.
10. Kamigaito M., Onishi I., Kimura S., Kotani Y., Sawamoto M. // Chem. Commun. 2002. P. 2694–2695.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. // Органические растворители. М.: Иностранная литература, 1958. С. 520.
12. Polymer Handbook // Eds. J. Brandrup, Е.Н. Immergut, Е.А. Crulue. New York: Wiley, 1999.
13. Gilbert B.C., Harrison R.J., Lindsay C.I., McGrail P.T., Parsons A.F., Southward R., Irvine D.J. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 9020–9023.
14. Wakioka M., Baek K.-Y., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 330–333.
15. Иванчев С.С. // Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. С. 280.
16. Роговин З.А. // Основы химии и технологии химических волокон. М.: Химия, 1974. Т. 2. С. 344.
17. Zong G., Chen H., Wang C., Liu D., Hao Z. // J. Macromolecular Science. Part A: Pure and Applied Chemistry. 2010. V. 47. P. 804–808.
18. Юркевич В.В., Пакшвер А.Б. // Технология производств химических волокон. М.: Химия, 1987. С. 304.
19. Torriero A.A.J., Shiddiky M.J.A., Bullock J.P., Boas J.F., MacFarlane D.R., Bond A.M. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 2502–2511.

SYNTHESIS OF POLYACRYLONITRILE IN THE PRESENCE OF CYCLOPENTADIENYLDICARBONYLIRON DIMER*E.S. Kotlova, D.F. Grishin*

The composition of cyclopentadienyldicarbonyliron dimer $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ and carbon tetrachloride has been shown to be an active initiator of radical polymerization of acrylonitrile which allows modifying molecular weight characteristics of synthesized polyacrylonitrile. The choice of solvent and its concentration have been found to play a decisive role in the formation of polymers with a certain molecular weight.

Keywords: cyclopentadienyldicarbonyliron dimer, polymerization, polyacrylonitrile, molecular weight characteristics.