

УДК 541.64:546.72:547-304.7

НУЛЬ-ВАЛЕНТНОЕ ЖЕЛЕЗО В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА

© 2013 г.

Е.С. Котлова, Д.Ф. Гришин

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

grishin@ichem.unn.ru

Поступила в редакцию 01.02.2013

Порошок железа в сочетании с галогенорганическими соединениями был применен для проведения растворной полимеризации акрилонитрила. Исследовано влияние природы растворителя и координирующего лиганда на закономерности процесса синтеза полимера и молекулярно-массовые характеристики полиакрилонитрила.

Ключевые слова: нуль-валентное железо, акрилонитрил, полимеризация, молекулярно-массовые характеристики полиакрилонитрила.

Введение

Среди известных методов осуществления контроля над процессом радикальной полимеризации виниловых мономеров особое место занимает относительно новое направление – «живая» полимеризация посредством одноэлектронного переноса (в англоязычной транскрипции *Single Electron Transfer - Living Radical Polymerization, SET-LRP*) [1]. На сегодняшний день методика SET-LRP успешно применяется в синтезе высокомолекулярных соединений, позволяя получать полимеры с заданными параметрами молекулярной массы и относительно узким молекулярно-массовым распределением. Катализаторами процессов данного типа могут выступать различные металлосодержащие соединения, в том числе и металлы в нуль-валентном состоянии [2, 3]. В присутствии разнообразных лигандов и растворителей подобные системы активно используются в процессах «живой» радикальной полимеризации виниловых мономеров, включая (мет)акрилаты [4], винилхлорид [5] и стирол [6].

В последние годы значительный интерес вызывает разработка эффективных методов синтеза полиакрилонитрила (ПАН), который широко используется в промышленности, в частности как прекурсор для производства химических волокон [7]. При этом для получения качественной продукции должен применяться полимер строго определенной молекулярной массы (*ММ*). В недавно опубликованных работах [8–10] методика SET-LRP была впервые успешно использована для получения ПАН. В работах нашей группы [11, 12] показано, что циклопентадиенильные карбонилсодержащие комплексы железа также могут быть использованы для по-

лимеризации акрилонитрила (АН) в энергетически выгодных режимах и условиях.

С учетом изложенного выше, представляя несомненный интерес исследование закономерностей и оптимизация условий синтеза ПАН в присутствии иницирующих систем на основе нуль-валентного железа.

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) и диметилсульфоксид (ДМСО) очищали по общепринятым методикам. Этиленкарбонат (ЭК) перекристаллизовывали из горячего гексана. В качестве инициатора использовали широкий спектр галогенорганических производных: четыреххлористый углерод (CCl₄), хлороформ (CHCl₃), бромформ (CHBr₃), этил-2-бромизобутират (ЭБиБ), метиловый эфир хлоруксусной кислоты (МЭХУК) и метиловый эфир дихлоруксусной кислоты (МЭДХУК). Физико-химические константы растворителей и инициаторов соответствовали литературным данным [13].

Порошок железа представлял собой коммерческий продукт.

В качестве лигандов использовали: трифенилфосфин (PPh₃), дифенилфосфиноэтан (dppe), трифениламин (NPh₃), 2,2'-дипиридил (bpy), 1,1,4,7,7-пентаметилэтиленстриамин (PMETA), N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (TMEDA) и N,N,N',N'-тетраметил-1,4-бутандиамин (TMBDA) – коммерческие продукты фирмы «Acros Organics».

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики ПАН, синтезируемого в растворе ДМСО в присутствии Fe(0) (1 мол.%) и различных галогенорганических инициаторов (10 мол.%), [АН] = 6М, T = 70°C

Инициатор	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	PDI****
CCl ₄	6	10	-	-
CCl ₄ *		23	43.9	7.1
CCl ₄ **		81	10.7	2.2
CCl ₄ ***		6	-	-
CHBr ₃	13	9	73.6	5.1
CHCl ₃		1	-	-
ЭБиБ		3	21.5	3.7
МЭХУК		2	44.3	3.1
МЭДХУК		1	-	-

* Концентрация CCl₄ = 25 мол.%,

** при добавлении PPh₃ = 0.5 мол.%,

*** при добавлении NPh₃ = 0.5 мол.%,

**** PDI – индекс полидисперсности.

Подготовку образцов для полимеризации проводили следующим образом: точные количества железного порошка, мономера, галогенсодержащего инициатора, лиганда 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 70°C.

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, в качестве осадителя использовали воду. Затем образцы фильтровали на стеклянном фильтре, промывали водой и сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Конверсию полимера определяли гравиметрически.

Молекулярную массу и коэффициенты молекулярно-массового распределения (ММР) ПАН определяли методом гель-проникающей хроматографии на установке «Кнауер» 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 Детектор К-2301. Элюентом служил ДМФА, содержащий 10 ммоль LiBr. Расчет ММ ПАН проводили с помощью узкодисперсных стандартов на основе ПММА, с использованием известных из литературы коэффициентов Марка-Куна-Хаувинка для ПАН и ПММА [14], 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

Среди различных переходных металлов, применяемых в качестве катализаторов полимеризационных процессов, железо представляет особый интерес ввиду высокой каталитической активности, низкой себестоимости, биосовместимости и прочих характеристик [15, 16]. Не случайно нуль-валентное железо и его производные активно используются в системах, позволяющих проводить синтез полимеров в режиме «живых» цепей [1–3, 15–18].

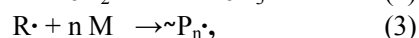
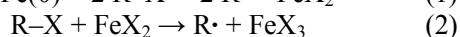
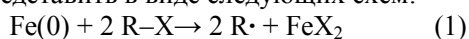
В данной работе проведено исследование особенностей полимеризации АН в присутствии порошка нуль-валентного железа Fe(0) и широкого спектра галогенорганических соединений, которые потенциально способны выступать в качестве эффективных инициаторов полимеризационных процессов с участием металлов и комплексов на их основе.

В результате проведенных экспериментов установлено, что наиболее эффективным галогенорганическим инициатором в системе [Fe(0) + R–Hal] является четыреххлористый углерод (табл.1). Причем дополнительное увеличение концентрации CCl₄ относительно Fe(0) приводит к повышению числа активных центров полимеризации, что позволяет проводить синтез ПАН с более высокой скоростью и при этом

получать растворимый полимер меньшей молекулярной массы.

В то же время хлороформ и бромформ не дают ожидаемого эффекта в иницировании процесса по сравнению с введением CCl_4 . Использование галогенсодержащих эфиров карбоновых кислот также не приводит к высокому выходу полимера. Кроме того, синтезированный в данных условиях ПАН характеризуется достаточно высокой MM и относительно широким MMP (> 2.0) (табл. 1).

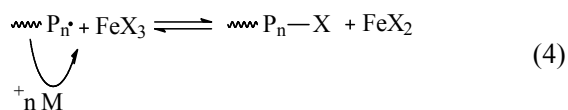
Иницирование полимеризации и последующий синтез ПАН в присутствии исследуемых систем на основе нуль-валентного железа можно представить в виде следующих схем:



где M – мономер, $\sim \text{P}_n\cdot$ – растущий макрорадикал, R-X – галогенсодержащий инициатор.

В соответствии с литературными данными [17], в результате взаимодействия алкилгалогенида с металлическим железом в системе возможно образование углеродцентрированных радикалов и галогидных производных железа в степени окисления (II) и (III). Образовавшиеся углеродцентрированные радикалы ($\text{R}\cdot$) способны взаимодействовать с мономером, иницируя процесс полимеризации (уравнение 3).

В дальнейшем в системе возможно протекание процесса полимеризации в режиме «живых» цепей в результате установления динамического равновесия между галогенпроизводными железа в степени окисления (II) и (III):



Как известно [19–21], лигандное окружение атома переходного металла играет существенную роль в регулирующей способности систем, в присутствии которых возможно осуществление контролируемой радикальной полимеризации. В этой связи на примере трифенилфосфина и трифениламина нами было изучено влияние введения электронодонорных добавок, способных к комплексообразованию с атомом железа, на процесс полимеризации АН в присутствии нуль-валентного железа.

Установлено, что введение трифенилфосфина и трифениламина не приводит к получению узкодисперсных образцов при проведении процесса синтеза ПАН в растворе ДМСО (табл. 1). Однако при участии фосфиновых лигандов скорость процесса значительно увеличивается и конверсия мономера достигает высоких значе-

ний (более 80% за 6 часов), в то время как трифениламин не оказывает существенного влияния на процесс синтеза ПАН и его молекулярно-массовые характеристики.

Данные особенности характерны для полимеризационных процессов, протекающих в присутствии соединений железа в растворе ДМСО – растворителя, который способен выступать в качестве сильнокоординирующего лиганда [19]. Такое взаимодействие может приводить к понижению каталитической активности используемой системы в условиях эксперимента и отсутствию должного контроля молекулярно-массовых характеристик синтезируемого ПАН.

Напротив, использование в растворяющей полимеризации АН систем $[\text{Fe}(0)+\text{CCl}_4+\text{PPh}_3]$ и $[\text{Fe}(0)+\text{CCl}_4+\text{dppe}]$ ДМФА или ЭК в аналогичных условиях позволяет синтезировать образцы ПАН с относительно низкой полидисперсностью 1.5–1.7 (рис. 1а,б; кривые 1, 2).

При этом наличие трифенилфосфинового лиганда в иницирующей системе приводит к значительному повышению скорости процесса, который протекает без гелеобразования (рис. 2). Необходимо отметить, что в растворе ЭК скорость полимеризации АН и степень превращения мономера за аналогичный период времени выше, чем при использовании ДМФА в качестве растворителя. Причем образующийся в данных условиях ПАН характеризуется более низкой MM относительно образцов, синтезированных в присутствии системы $[\text{Fe}(0)+\text{CCl}_4]$ без введения фосфинового лиганда.

Как и в рассмотренном ранее случае полимеризации АН в растворе ДМСО при участии иницирующей системы $[\text{Fe}(0)+\text{CCl}_4]$ без введения дополнительных лигандов, применение в качестве растворителей ДМФА или ЭК не позволяет получать образцы с узким MMP (рис. 1а,б; кривая 4). Необходимо также отметить отсутствие влияния как на скорость процесса, так и на молекулярно-массовые характеристики синтезируемого ПАН азотсодержащего лиганда – трифениламина, вне зависимости от используемого в процессе полимеризации растворителя.

Дальнейшее исследование влияния вводимых лигандов на полимеризацию АН в органических растворителях и молекулярно-массовые характеристики синтезируемого полимера было проведено на примере системы $[\text{Fe}(0)+\text{CCl}_4]$ и аминов различного строения.

Установлено, что при проведении процесса в растворе ДМФА введение аминов в полимеризат позволяет снизить полидисперсность синтезируемого ПАН (табл. 2).

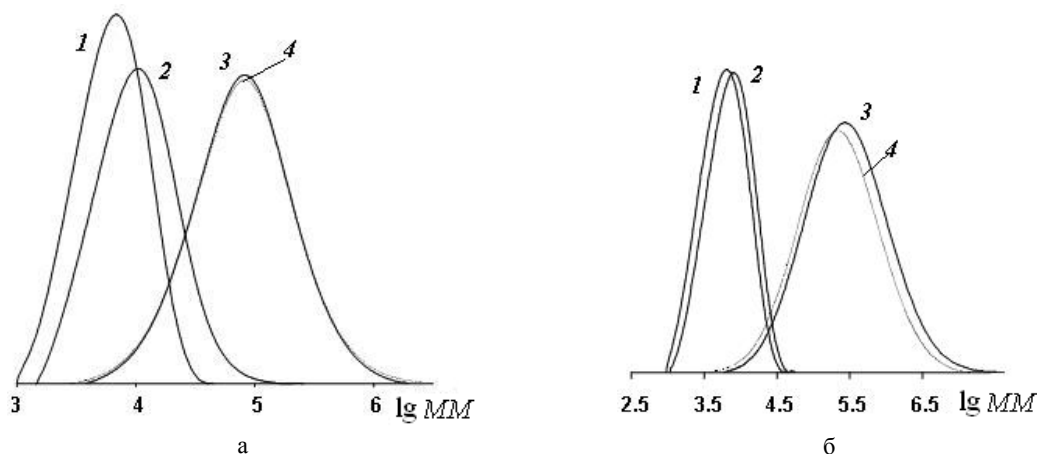


Рис. 1. Кривые молекулярно-массового распределения ПАН, синтезированного при участии Fe(0) (1 мол.%) и CCl_4 (10 мол.%), в присутствии лигандов (0.5 мол.%): 1 – dppe, 2 – PPh_3 , 3 – NPh_3 , 4 – без лиганда; $T = 70^\circ\text{C}$. Полимер выделен на конверсии, %: а – в ДМФА, $[\text{АН}] = 6 \text{ M}$, 1 – 60, 2 – 40, 3 – 5, 4 – 4; б – в ЭК, $[\text{АН}] = 5.2 \text{ M}$, 1 – 90, 2 – 70, 3 – 9, 4 – 9

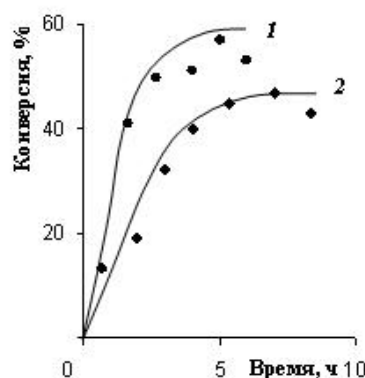


Рис. 2. Зависимость конверсии АН от времени полимеризации в присутствии системы $[\text{Fe}(0) (1 \text{ мол.}\%) + \text{CCl}_4 (10 \text{ мол.}\%) + \text{PPh}_3 (0.5 \text{ мол.}\%)]$, $T = 70^\circ\text{C}$; 1 – в ЭК, 2 – в ДМФА

Как следует из представленных в табл. 2 данных, значение MM полимера определяется не только строением вводимой в систему азотсодержащей добавки, но и в значительной степени природой используемого растворителя, включая его активность в реакциях передачи цепи [22], что оказывает непосредственное влияние как на скорость полимеризации АН, так и выход полимера (рис. 2).

Применение ЭК в растворяющей полимеризации АН позволяет увеличить скорость процесса при дополнительном введении координирующих лигандов в систему $[\text{Fe}(0) + \text{CCl}_4]$. Необходимо отметить, что добавки аминов в систему дают возможность синтезировать образцы ПАН определенной молекулярной массы и относительно узкой полидисперсности (< 2.0) (табл. 2). Причем строение амина в значительной степени определяет выход полимера и его молекулярно-массовые характеристики. Данные особенности очевидно связаны с различными электронными

и стерическими эффектами, которые обусловлены молекулярной структурой амина и его агрегатным состоянием [9].

Таким образом, использование ЭК в качестве растворителя при полимеризации АН в присутствии порошка нуль-валентного железа в комбинации с четыреххлористым углеродом и электронодонорной добавкой наиболее перспективно в плане синтеза ПАН с относительно невысоким значением коэффициента полидисперсности.

Выводы

Изучены особенности полимеризации АН в присутствии иницирующих систем на основе нуль-валентного железа и галогенорганических соединений различного строения в органических растворителях при температуре 70°C . Оценено влияние природы используемого растворителя и компонентного состава иници-

Таблица 2

Влияние природы растворителя и вводимого амина на молекулярно-массовые характеристики ПАН, синтезируемого в присутствии Fe(0) (1 мол.%) и CCl₄ (10 мол.%), [АН] = 6 М, T = 70°C

Амин, 0.5 мол.%	Время, ч	Конверсия, %	M _n ×10 ⁻³	PDI
ДМФА				
-	14	4	42.3	2.6
bpy	6	5	49.7	1.8
PMETA		9	32.5	1.7
TMEDA	9	1	39.2	1.7
TMBDA		9	34.1	1.8
ЭК				
-	6	10	79.0	3.5
bpy		25	61.5	1.9
PMETA		51	34.4	1.7
TMEDA	9	98	21.8	1.9
TMBDA		64	33.7	1.9

рующей системы, включая фосфор- и азотсодержащие координирующие добавки, на процесс синтеза ПАН. Исследованы молекулярно-массовые характеристики синтезируемого полимера, определяющие возможность его использования в качестве прекурсора для производства углеволокна.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

Список литературы

- Rosen B.M., Percec V. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 5069–5119.
- Zhang Y., Wang Y., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 683–685.
- Hao Z., Chen H., Liu D., Fan L. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2012. V. 50. P. 4995–4999.
- Nguyen N.H., Rosen B.M., Lligadas G., Percec V. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 2379–2386.
- Percec V., Guliashvili T., Ladislaw J.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 14156–14165.
- Kim H.-J. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 305–316.
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology / 3 ed., Ed. J.I. Kroschwitz. Hoboken: Wiley, 2003. 1208 p.
- Chen H., Zong G., Chen L., Zhang M., Wang C., Qu R. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2011. V. 49. P. 2924–2930.
- Ma J., Chen H., Zhang M., Chen L. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2011. V. 49. P. 2588–2593.
- Liu D., Chen H., Yin P., Ji N., Zong G., Qu R. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2011. V. 49. P. 2916–2923.
- Котлова Е.С., Гришин Д.Ф. // Вестник Нижегородского университета. 2012. Т. 7. № 3. С. 95–104.
- Гришин Д.Ф., Котлова Е.С., Гришин И.Д. // Высокомолек. соед. В. 2013. Т. 55. № 8. С. 1115–1121.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. // Органические растворители. М.: Иностранная литература, 1958. 520 с.
- Polymer Handbook // Eds. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Crulue. New-York: Wiley, 1999.
- Chiefari J., Chong Y. K., Ercole F. et al. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 5559–5562.
- Zhang Z., Wang W., Cheng Z., Zhu J., Zhou N., Yang Y., Tu Y., Zhu X. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 7979–7984.
- Asaandei A.D., Percec V.J. // Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2001. V. 39. P. 3392–3418.
- Xue Z.G., He D., Noh S.K., Lyoo W.S. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 2949–2957.
- Wang Y., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2010. V. 43. P. 4003–4005.
- Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 12. С. 1937–1945.
- Гришин И.Д., Гришин Д.Ф. // Усп. химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 692–689.
- Zong G., Chen H., Wang C., Liu D., Hao Z. // J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Applied Chem. 2010. V. 47. P. 804–808.

ZERO-VALENT IRON IN THE POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE

E.S. Kotlova, D.F. Grishin

Iron powder in combination with organohalogen compounds was used for the solution polymerization of acrylonitrile. The influence of the nature of solvent and coordinating ligand on the regularities of processes and molecular-weight characteristics of the synthesized polyacrylonitrile were investigated.

Keywords: zero-valent iron, acrylonitrile, polymerization, molecular weight characteristics of polyacrylonitrile.