



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014108588/04, 06.03.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.03.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.03.2014

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2015 Бюл. № 26

(45) Опубликовано: 20.10.2015 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Ikeda I. et. al. Anionic polymerization by tertiary amine/epoxide complex. Polymer International, 1991, v. 26, p. 115-119. SU 445309, A1, 07.10.1981. US 4,577,008, A1, 18.03.1986

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт академика Семенова, 1, ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Бадамшина Эльмира Рашатовна (RU),
Грищук Александр Алексеевич (RU),
Тарасов Александр Евгеньевич (RU),
Эстрин Яков Иосифович (RU),
Алдошин Сергей Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики российской академии наук (ИПХФ РАН) (RU)

(54) ИНИЦИИРУЮЩАЯ СИСТЕМА АНИОННОГО ТИПА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к иницирующей системе анионного типа, а также к способу получения волокнообразующего полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила с использованием иницирующей системы. Иницирующая система содержит в своем составе атомы углерода, водорода, азота и кислорода и состоит из окиси низшего олефина и бициклического третичного амина или диамина, в котором, по крайней мере, один третичный атом азота принадлежит обоим циклам и расположен в вершине бициклической структуры. Способ получения полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила заключается в том, что проводят

полимеризацию акрилонитрила или сополимеризацию акрилонитрила с кислородсодержащим мономером под действием вышеуказанной иницирующей системы. Процесс проводят в полярных апротонных растворителях. Изобретение позволяет регулировать в широких пределах значения молекулярной массы и параметры молекулярно-массового распределения полимеров, изменять время проведения реакции от нескольких часов до нескольких минут и получить полимеры, которые не содержат трудноудаляемые примеси. 2 н. и 5 з.п. ф-лы, 19 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014108588/04, 06.03.2014**(24) Effective date for property rights:
06.03.2014

Priority:

(22) Date of filing: **06.03.2014**(43) Application published: **20.09.2015** Bull. № **26**(45) Date of publication: **20.10.2015** Bull. № **29**

Mail address:

**142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akademika Semenova, 1, IPKhF RAN, akademiku
S.M. Aldoshinu**

(72) Inventor(s):

**Badamshina Ehl'mira Rashatovna (RU),
Grishchuk Aleksandr Alekseevich (RU),
Tarasov Aleksandr Evgen'evich (RU),
Ehstrin Jakov Iosifovich (RU),
Aldoshin Sergej Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki rossijskoj akademii nauk
(IPKhF RAN) (RU)**

(54) **ANIONIC INITIATING SYSTEM FOR POLYMERISATION AND COPOLYMERISATION OF ACRYLONITRILE AND METHOD OF PRODUCING POLYACRYLONITRILE AND ACRYLONITRILE COPOLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an anionic initiating system, as well as to a method of producing fibre-forming polyacrylonitrile and acrylonitrile copolymers using the initiating system. The initiating system contains carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen atoms and consists of a lower olefin oxide and a bicyclic tertiary amine or diamine, wherein at least one tertiary nitrogen atom belongs to both rings and is located at the vertex of the bicyclic structure. The method of producing polyacrylonitrile and acrylonitrile copolymers

includes polymerising acrylonitrile or copolymerising acrylonitrile with an oxygen-containing monomer under the effect of said initiating system. The process is carried out in polar aprotic solvents.

EFFECT: invention enables to control in a wide range molecular weight values and molecular weight distribution parameters of polymers, cut the reaction time from a few hours to a few minutes and obtain polymers which do not contain hard to remove impurities.

7 cl, 19 ex

Изобретение относится к области химии полимеров, в частности к способам получения волокнообразующих полимеров, а именно полиакрилонитрила (ПАН) и сополимеров акрилонитрила (СПАН).

Известны инициаторы и иницирующие системы анионного типа для полимеризации акрилонитрила и его сополимеризации с различными мономерами в растворах полярных органических растворителей а именно, триалкил(арил)фосфинов [16, 1, 2, 3, 4, 5], триалкилфосфитов и их комплексов с алкоксидами щелочных и щелочноземельных металлов [6, 7, 8], металлоорганических соединений, в том числе литийалканов и алкоксидов лития [9, 10, 11, 12, 13].

Кроме того имеются сведения о полимеризации АН под действием солей металлов: цианида натрия (NaCN) [14] или иодида самария SmI_2 [15] и, соответственно, способы получения ПАН и СПАН путем полимеризации акрилонитрила и его сополимеризации с различными мономерами в растворах полярных органических растворителей под действием вышеописанных инициаторов и иницирующих систем анионного типа.

Недостатки известных инициаторов и иницирующих систем анионного типа и способов получения ПАН и СПАН путем анионной полимеризации связаны с тем, что во всех известных случаях используются соединения фосфора, к которым для активации добавляются соединения, содержащие металлы, либо металлоорганические соединения, либо соли металлов. Соответственно, получаемые полимеры также могут содержать трудноудаляемые примеси фосфора и/или металлов.

При использовании ПАН и СПАН для получения углеволокон наличие примесей "посторонних" элементов приводит в процессе карбонизации и графитизации волокон к образованию дефектов, следствием чего является пониженные механические характеристики углеволокон.

Известны также способы получения ПАН и СПАН путем радикальной полимеризации акрилонитрила и его сополимеризации с различными мономерами в растворах полярных органических растворителей, в водных растворах солей, а также в водной суспензии в присутствии окислительно-восстановительных иницирующих систем [16, 17], которые являются основой современных коммерческих технологий промышленного производства ПАН.

Недостатками способов получения ПАН и СПАН путем радикальной полимеризации в присутствии азоинициаторов является длительность процесса, проводимого при повышенной температуре. При использовании окислительно-восстановительных иницирующих систем радикального типа на основе персульфатов и сульфитов металлов, перманганата калия и других солей в полимере могут оставаться трудноудаляемые примеси солей металлов.

Наиболее близким аналогом предлагаемого изобретения является работа [18], в которой описана полимеризация акрилонитрила с образованием жидких или воскообразных олигомеров с молекулярной массой не выше 14000 под действием иницирующей системы на основе 2,2-диазабициклооктана (ДАБКО) и ряда глицидиловых эфиров, а также эпихлоргидрина. Описанная технология имеет те же недостатки, что и в указанных выше источниках информации.

Задачей изобретения является новая иницирующая система анионного типа для полимеризации и сополимеризации акрилонитрила, не привносящая в полимеры трудноудаляемые примеси и новый более технологичный способ полимеризации и сополимеризации акрилонитрила.

Задача решается предлагаемой иницирующей системой анионного типа для полимеризации и сополимеризации акрилонитрила, которая содержит в своем составе

исключительно атомы углерода, водорода, азота и кислорода, а именно окиси низших олефинов - окись этилена (ОЭ) или окись пропилена (ОП) в сочетании с бициклическим третичным амином или диамином, в котором по крайней мере один третичный атом азота принадлежит обоим циклам (находится в вершине бициклической структуры), в частности, ДАБКО, 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундецен-7 (ДАБУ), 1,5-диазабицикло-[4.3.0]-нонен-5 (ДАБН).

Также задача решается новым способом получения высокомолекулярных ПАН и СПАН путем полимеризации акрилонитрила и его сополимеризации с различными мономерами, под действием вышеописанных иницирующих систем анионного типа, причем полимеризацию проводят в среде апротонного полярного органического растворителя, выбранного из группы тетрагидрофуран (ТГФ), диметилсульфоксид (ДМСО), или в смеси этих растворителей при температурах от -20 до +80°C.

Согласно изобретению изменение природы растворителя или состава смеси растворителей, а также температуры проведения процесса позволяет в широких пределах регулировать значения молекулярной массы (ММ) и параметры молекулярно-массового распределения (ММР) получаемых ПАН и СПАН, изменять время проведения реакции от нескольких часов до нескольких минут. Введение в реакционную смесь кислородсодержащих мономеров, способных к анионной полимеризации, а именно алкилакрилатов или эпоксидов, позволяет получать сополимеры акрилонитрила, содержащих до 9 мольн. % второго сомономера.

Осуществимость предлагаемого способа иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. К раствору 8 г АН и 0,1 г ДАБКО в 17 мл ТГФ при охлаждении до -80°C добавляют 0,1 мл ОЭ, температуру реакционной смеси при перемешивании доводят до комнатной. Через 0,5 часа смесь начинает мутнеть, затем появляется белый осадок полимера, а через 16 часов осадок занимает весь объем реакционной смеси. Реакционную смесь разбавляют водой, осадок отфильтровывают, промывают водой и спиртом. После высушивания получают 6,1 г светло-желтого порошкообразного продукта (выход 76%), растворимого в ДМСО, ДМФА, N-метилпирролидоне (МП). По данным эксклюзионной хроматографии с детектором по светорассеянию (ЭХ-СР) $M_n=480\,000$, $M_w=740\,000$, $M_w/M_n=1,55$.

Пример 2. К раствору 8 г АН и 0,1 г ДАБКО в 17 мл ТГФ добавляют 0,1 мл ОП, реакционную смесь нагревают до 50°C. Через 3 часа образовавшийся осадок желтого цвета обрабатывают аналогично примеру 1. Получено 4 г полимера (50%), по данным ЭХ-СР $M_n=25\,000$, $M_w=47\,000$, $M_w/M_n=1,85$.

Пример 3. К 0,1 г ДАБКО в 5 мл ДМСО добавляют 0,1 мл ОЭ, смесь выдерживают 30 мин, затем добавляют 15 мл ДМСО и 8 г АН. Реакционную смесь при перемешивании прогревают до 50°C, в течение 10 мин. Полимер высаживают в дистиллированную воду, отфильтровывают и сушат в вакууме. Получено 7,6 г (94%) коричнево-красного порошка. По данным ЭХ-СР $M_n=38\,000$, $M_w=130\,000$, $M_w/M_n=3,42$.

Пример 4. К 0,1 г ДАБКО в 5 мл ДМСО добавляют 0,1 мл ОЭ, смесь выдерживают 30 мин, затем добавляют 15 мл ДМСО и 8 г АН. Реакционную смесь при перемешивании выдерживают 20 мин при 25°C, затем высаживают в воду, отфильтровывают и сушат. Получено 7,2 г (90%) зеленовато-желтого полимера, $M_n=163\,000$, $M_w=465\,000$, $M_w/M_n=2,85$.

Пример 5. К раствору 8 г АН в 15 мл ДМСО при температуре 25°C прибавляют раствор 0,1 г ДАБКО, 0,1 мл ОЭ и 0,27 г тетрабутиламмонийбромид (ТБАБ) в 5 мл ДМСО. Перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 20 часов. Полимер высаживают в воду, промывают и сушат. Получено 7,1 г (89%) светло-желтого

полимера, $M_n=57600$, $M_w=189000$, $M_w/M_n=3,28$.

Пример 6. К раствору 8 г АН в смеси 10 мл ДМСО и 5 мл ТГФ при температуре 25°C добавляют раствор 0,1 г ДАБКО и 0,1 мл ОЭ в 5 мл ДМСО. Реакционную смесь перемешивают 20 мин, обрабатывают аналогично примеру 3. Получено 6,5 г (81%)

5 светло-желтого полимера, $M_n=76900$, $M_w=226000$, $M_w/M_n=2,94$.

Пример 7. К раствору 16 г АН в смеси 20 мл ДМСО и 10 мл ТГФ при температуре 20°C добавляют раствор 0,2 г ДАБКО и 0,2 мл ОЭ в 10 мл ДМСО. Реакционную смесь перемешивают 30 мин, обрабатывают аналогично примеру 3. Получено 12,3 г (76%)

белого полимера, $M_n=55400$, $M_w=198000$, $M_w/M_n=3,6$.

10 Пример 8. К 40 мл ТГФ, содержащего 0,2 г ДАБКО и 0,2 мл ОЭ, при температуре 20°C добавляют 16 г АН. Реакционную смесь перемешивают 24 часа, образовавшийся белый порошкообразный полимер отфильтровывают, промывают спиртом. После высушивания получено 11,4 г (75%) белого полимера, $M_n=38000$, $M_w=121000$, $M_w/M_n=3,2$.

15 Пример 9. К раствору 16 г АН в смеси 20 мл ДМСО и 10 мл ТГФ при температуре 0°C добавляют раствор 0,2 г ДАБКО и 0,2 мл ОЭ в 10 мл ДМСО. Реакционную смесь перемешивают 4 мин, обрабатывают аналогично примеру 3. Получено 8,3 г (52%) белого полимера, $M_n=87300$, $M_w=266000$, $M_w/M_n=3,0$.

Пример 10. К раствору 16 г АН в смеси 20 мл ДМСО и 10 мл ТГФ при температуре 20 0°C добавляют 1 мл раствора 0,02 г ДАБКО и 0,02 мл ОЭ в ДМСО. Реакционную смесь перемешивают 6 мин, добавляют такое же количество раствора инициатора, через 5 мин обрабатывают аналогично примеру 3. Получено 6,9 г (43%) белого порошкообразного полимера, $M_n=726000$, $M_w=1470000$, $M_w/M_n=2,0$.

Пример 11. К раствору 8 г АН в смеси 14 мл ДМСО и 5 мл ТГФ при температуре 25 0°C добавляют 5 мл раствора 0,1 г ДАБКО и 0,1 мл ОЭ в ДМСО. Реакционную смесь перемешивают 55 мин, обрабатывают аналогично примеру 3. Получено 2,4 г (30%) желтоватого порошка. $M_n=372000$, $M_w=873000$, $M_w/M_n=2,35$.

Пример 12. К раствору 8 г АН в смеси 10 мл ДМСО и 5 мл ТГФ при температуре 0°C добавляют 5 мл раствора 0,1 г ДАБН и 0,2 мл ОЭ в ДМСО. Реакционную смесь 30 перемешивают 1 час, обрабатывают аналогично примеру 3. Получено 5,6 г (70%) белого порошка. $M_n=57000$, $M_w=316000$, $M_w/M_n=5,5$.

Пример 13. Реакция проведена аналогично примеру 12, но вместо ДАБН использован ДАБУ, продолжительность реакции 2,5 часа. Выход белого полимера составил 4,6 г (58%), $M_n=422000$, $M_w=757000$, $M_w/M_n=1,8$.

35 Пример 14. К раствору 10 мл АН в 20 мл ДМСО добавлено 0,1 г ДАБКО, через 0,5 часа в раствор при комнатной температуре введено 0,2 мл ОЭ. После перемешивания реакционной смеси в течение 105 мин выделено 5,3 г (66%) белого порошка. $M_n=188000$, $M_w=496000$, $M_w/M_n=2,6$.

Возможность получения сополимеров АН с кислородсодержащими мономерами 40 показана на следующих примерах:

Пример 15. К раствору 5 мл АН в 10 мл ТГФ добавлено 0,05 г ДАБКО и 1,6 мл ОЭ. После перемешивания реакционной смеси при температуре 23°C в течение 5 часов получено 1,96 г (49%) сополимера, содержащего ~9 мольн. % звеньев ОЭ, $M_n=28300$, $M_w=40600$, $M_w/M_n=1,44$.

45 Пример 16. К раствору 10 мл АЗН в 20 мл ТГФ и 1 мл метилакрилата (МА) добавлено 0,1 г ДАБКО и 0,2 мл ОЭ. После выдержки реакционной смеси в течение 2 суток при комнатной температуре получено 5,35 г сополимера с содержанием 1,7 мольн.% звеньев МА, $M_n=21800$, $M_w=51600$, $M_w/M_n=2,36$.

Пример 17. К раствору 10 мл АН и 2 мл этилакрилата (ЭА) в 20 мл ДМСО добавлено 5 мл раствора 0,1 г ДАБКО и 0,2 мл ОЭ, реакционная смесь перемешивалась при температуре ~20°C в течение 5 часов. Получено 4,4 г (55%) сополимера, содержащего 2,8 мольн. % звеньев ЭА, $M_n=33000$, $M_w=94000$, $M_w/M_n=2,8$.

5 Пример 18. К раствору 10 мл АН и 0,3 мл диметилитаконата (ДМИ) в 20 мл ДМСО добавлено 0,1 г ДАБКО и 1 мл ОЭ. Через 24 часа при температуре 20°C получено 2,38 г (30%) сополимера, содержащего 3,6 мольн. % звеньев ДМИ, $M_n=28000$, $M_w=42500$, $M_w/M_n=1,5$.

10 Пример 19. К раствору 14 мл АН и 1 мл N-изопропилакриламида (НИПА) в 20 мл ТГФ добавлено 0,1 г ДАБКО и 0,2 мл ОЭ, реакционная смесь перемешивалась при температуре 23°C в течение 20 час. Получено 2,5 г (32%) сополимера, содержащего 1,0 мольн. % звеньев НИПА, $M_n=6\ 430$, $M_w=7\ 550$, $M_w/M_n=1,17$.

Список литературы

1. Энциклопедия полимеров, Т. 1, 1973, стр. 46.
- 15 2. Chen Hou, O. Rongin, Zh. Wenying, J. Chunnuan, S. Changmei. China Patent 200710103690 (2007).
3. L. Homer, H. Jurgeleit, K. Klüpfel. (1955), Zur anionotropen Polymerisationsauslösung bei Olefinen Tertiäre Phosphine III. Liebigs. Ann. Chem. 591, S. 108.
4. Е.В. Кочетов, Ал.Ал. Берлин, Н.С. Ениколопан. (1966), Анионная полимеризация акрилонитрила на триэтилфосфине. Высокомолек. Соед. Т. 8. С. 1018.
- 20 5. Е.В. Кочетов, Ал.Ал. Берлин, Н.С. Ениколопан. (1966), Анионная полимеризация акрилонитрила на триэтилфосфине. Высокомолек. Соед. Т. 8. С. 1027.
6. Jaaks, V., Eisenbach, C.D. and Kem, W. Makromol. Chem., 1972. 161. P. 139.
7. S. Raynel. Europ. Polym. J., 1986, 22, 559.
- 25 8. Ogawa, T. and Quintana, P. (1975), Effects of Trivalent Phosphorus Compounds on Vinyl Polymerizations. III. Anionic Polymerization of Acrylonitrile Initiated with Triethylphosphite. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 13: 2517.
9. Ogawa, T. and Romero, J. (1975), Effects of Trivalent Phosphorus Compounds on Vinyl Polymerizations. V. Effects of Solvents and Tetraethylammonium Bromide on the Anionic
- 30 10. Terán, N., Estrada, M.R., Ogawa, T.. J. Macromolec. Sci., Part A: Pure and Appl. Chem. 2005. 42, P.1679.
11. Коротков А.А., Красулина В.Н., Новоселова А.В., авт.св. 274356, СССР. Б.И. 1970. №21. С.88.
- 35 12. A.V. Novosselova, G. Orlova, B.L. Erussalimsky, H.-J. Adler, W. Berger. Acta Polymerica. 1985. Volume 36, Issue 11, pages 599-602.
13. B.L. Erussalimsky, W. Berger, Acta Polymerica. 1988. Vol 39. Issue 11 P.632.
14. Новоселова А.В., Згонник В.Н., Сазанов Ю.Н., Любимова Г.В., Орлова Г.А., Широков Н.А. Высокомолек. Соед. 1992. Т. 34. №3. С. 59.
- 40 15. Новоселова А.В., Шаманин В.В., Виноградова. Высокомолек. соед. Сер. Б. 2009. Т. 51. №7. С. 1189.
16. Серенсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров. Под ред. Рафикова С.Р. М.: - ИЛ. 1963. С. 245.
17. Zhang T., Jiang L., Sun W., Shen Z. Ma S. European Polymer Journal, 38, No 11, 2002, P. 2329.
- 45 18. I. Ikeda, S. Mitsumoto, Y. Yamada, K. Suzuki. Polymer Int. 1991. V. 26. P. 115.

Формула изобретения

1. Иницирующая система анионного типа для полимеризации и сополимеризации акрилонитрила, содержащая в своем составе исключительно атомы углерода, водорода, азота и кислорода, а именно окиси низших олефинов в сочетании с бициклическим третичным амином или диамином, в котором по крайней мере один третичный атом азота принадлежит обоим циклам и расположен в вершине бициклической структуры.

2. Иницирующая система по п. 1, отличающаяся тем, что в качестве окиси низшего олефина берут окись этилена или окись пропилена.

3. Иницирующая система по п. 1, отличающаяся тем, что в качестве бициклического третичного диамина берут соединения, выбранные из группы: 2,2-диазабициклооктан, 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундец-7-ен, 1,5-диазабицикло-[4.3.0]-нон-5-ен.

4. Способ получения полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила с кислородсодержащими мономерами, отличающийся тем, что полимеризацию или сополимеризацию проводят под действием иницирующей системы по п.1, причем процесс проводят в полярных апротонных растворителях.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что в качестве полярного апротонного растворителя используют или тетрагидрофуран, или диметилсульфоксид, или их смесь.

6. Способ по п. 4, отличающийся тем, что полимеризацию акрилонитрила проводят при температурах от -20°C до 80°C.

7. Способ п. 4, отличающийся тем, что в качестве кислородсодержащих мономеров используют окись этилена, метилакрилат, этилакрилат, N-изопропилакриламид, диметилитаконат.