

УДК 541.64+678.746

СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА

Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин*

Существующие методы синтеза блок-сополимеров по реакции цепной полимеризации связаны со значительными экспериментальными трудностями. Кроме того, как правило, в результате блок-сополимеризации образуется смесь трех продуктов: гомополимер А, гомополимер Б и блок-сополимер.

Ранее нами сообщалось о разработке нового метода синтеза блок-сополимеров, применимого к мономерам, полимеризующимся по свободно-радикальному механизму [1].

Ниже излагаются результаты, полученные при синтезе по предложенной схеме блок-сополимеров 2-метил-5-винилпиридина (МВП).

Было синтезировано три типа блок-сополимеров МВП: 1) блок-сополимер МВП и акрилонитрила (АН) — с целью синтеза модифицированного полиакрилонитрила; 2) блок-сополимер МВП и метакриловой кислоты (МК) — с целью синтеза полиамфолита нового типа; 3) блок-сополимер МВП и стирола — с целью получения нового типа поверхностно-активного вещества.

В соответствии с предложенной схемой [1] синтез блок-сополимеров МВП осуществляли по следующим стадиям: 1) полимеризация МВП, инициированная солью диазония *n*-аминоацетанилида, — с целью получения ПМВП с концевыми ацетамидными группами; 2) омыление концевых ацетамидных групп ПМВП; 3) diazотирование концевых аминогрупп ПМВП; 4) полимеризация акрилонитрила, метакриловой кислоты или стирола, инициированная diaзогруппами, расположенными на концах макромолекул ПМВП.

Для получения ПМВП с концевыми ацетамидными группами полимеризацию МВП инициировали солью диазония, полученной diaзотированием *n*-аминоацетанилида, по одному из следующих двух способов: 1) в спиртовом растворе при пропускании через раствор газообразных окислов азота, образующихся при взаимодействии нитрита натрия и концентрированной серной кислоты; 2) в растворе в ледяной уксусной кислоте в присутствии эфира азотистой кислоты, например, пропилинитрита. Твердую соль диазония выделяли добавлением диэтилового эфира.

Оба метода diaзотирования дали совпадающие результаты. Продукты diaзотирования полностью растворялись в воде. Раствор полученного diaзосоединения добавляли к водному раствору фосфорнокислой соли МВП, содержащему сульфат двухвалентного железа. Реакцию проводили при 60°. Образовавшийся полимер осаждали добавлением водного раствора аммиака.

Для омыления концевых ацетамидных групп 5 %-ный раствор ПМВП в 30 %-ной серной кислоте кипятили в течение нескольких часов. Затем

* В экспериментальной части работы принимал участие М. Я. Ролев.

полимер осаждали добавлением раствора аммиака, промывали водой и сушили.

Для определения содержания концевых ароматических аминогрупп в полученному полимере был использован метод титрования ароматических аминов азотистой кислотой в присутствии бромида щелочного металла. Однако известная методика анализа [2] была нами значительно изменена с целью повышения точности анализа. Определение концевых ароматических аминогрупп в ПМВП нами производилось следующим образом: к раствору ПМВП в соляной кислоте, содержащему бромистый калий, добавляли по каплям раствор нитрита натрия концентрации не более 0,1 н. и измеряли оптическую плотность раствора фотоколориметром. Точку эквивалентности определяли по перегибу на кривой зависимости оптической плотности раствора от количества прибавленного раствора нитрита. Контрольными опытами с ароматическими аминами было показано, что присутствие ПМВП не влияет на результаты анализа. Как правило, содержание ароматических аминогрупп в ПМВП после омыления составляло не более 0,035 мол. %.

Была исследована зависимость содержания в полимере концевых аминогрупп от времени омыления ацетамидных групп. Полученные результаты показали, что омыление заканчивается в течение часа.

По содержанию концевых аминогрупп вычисляли среднечисленный молекулярный вес полученного ПМВП. Кроме того, молекулярный вес полимера определяли вискозиметрически в растворе ПМВП в диметилформамиде [3]. Результаты определения молекулярного веса двух образцов ПМВП, содержащего концевые ароматические аминогруппы, приведены ниже.

Диазотирование концевых аминогрупп ПМВП проводили в гомогенной среде одним из способов, упомянутых выше при описании диазотирования *n*-аминоацетанилида.

Содержание инициатора при полимеризации, мол. % от веса МВП	1,0	2,0
Характеристическая вязкость ПМВП в ди- метилформамиде, дл/г	0,291	0,137
Содержание концевых аминогрупп в ПМВП, мол. %	0,011	0,022
Молекулярный вес ПМВП:		
по данным измерения вязкости	16500	10000
по содержанию концевых групп	8000	4000

Примечание. Концентрация МВП в растворе 10%, температура 60°, продолжительность реакции 6 час.

Синтез блок-сополимера МВП и АН. После диазотирования ПМВП растворяли в 7%-ном водном растворе АН и добавляли 0,5% сульфата железа. Реакцию проводили при 60° в течение часа в атмосфере аргона. В результате реакции происходило застудневание раствора. Продукт промывали водой для удаления не вступившего в реакцию мономера, затем 30%-ной уксусной кислотой экстрагировали из продукта не вступившего в реакцию ПМВП, а 50%-ным водным раствором роданистого аммония — гомополимер АН (ПАН), который мог образоваться при блок-сополимеризации. ПМВП осаждали из раствора в уксусной кислоте добавлением раствора аммиака. При разбавлении водой раствора роданида, применявшегося для экстракции, не наблюдалось выделения ПАН. Оставшийся продукт промывали раствором аммиака и водой. Таким образом продукт реакции был разделен на две фракции, отличающиеся по растворимости. В каждой фракции определяли содержание азота по Дюма и содержание ПМВП потенциометрическим титрованием соляной кислотой в среде диметилформамида. Результаты анализа фракций приведены в табл. 1.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что фракция, не растворимая в уксусной кислоте, представляет собой блок-сополимер, содержащий 30% ПМВП и 70% ПАН. В противоположность ПАН, блок-сополимер не растворим в растворе роданида и, в отличие от ПМВП, не растворяется, а только набухает в спиртах (метаноле, этиловом спирте) и ацетоне.

Синтез блок-сополимера МВП и МК. ПМВП, содержащий концевые диазогруппы, растворяли в 30%-ном водном растворе МК и в смесь добавляли 0,5% сульфата железа. Полученный раствор выдерживали в течение часа в атмосфере

Таблица 1

Характеристика продукта блок-сополимеризации МВП и АН

Продукт	Содержание N (по Дюма), %	Содержание, %		Растворимость ***		
		ПМВП *	ПАН	ДМФ	спирт	50%-ный раствор NH ₄ CNS
Исходный ПМВП	11,7	100	0	P	P	H
Полиакрилонитрил	26,4	0	100	P	H	P
Продукт блок-сополимеризации:						
фракция, не растворимая в 30%-ной CH ₃ COOH **	22,2	29	61	P	Hб	H
фракция, растворимая в 30%-ной CH ₃ COOH	12,2	97	3	P	P	H

* Определяли методом потенциометрического титрования. ** Содержание этой фракции в продукте составляло 76%. *** ДМФ—диметилформамид. P — растворяется, H — не растворяется, Hб — набухает.

аргона при 60°. В результате реакции получали твердый продукт белого цвета. Не вступивший в реакцию ПМВП экстрагировали из продукта 98%-ной уксусной кислотой, в которой не растворяется гомополимер метакриловой кислоты (ПМК). ПМК, которая могла образоваться во время реакции, экстрагировали из продукта 20%-ным раствором NaOH, в котором не растворим ПМВП. Однако в результате экстракции не было выделено заметных количеств ПМК.

Таким образом, как и в предыдущем случае, продукт блок-сополимеризации был разделен на 2 фракции, каждую из которых анализировали на содержание азота по Дюма и содержание ПМВП и ПМК методом потенциометрического титрования. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика продукта блок-сополимеризации МВП и МК

Продукт	Содержание N (по Дюма), %	Содержание, %		Растворимость ***			
		ПМВП *	ПМК *	спирт	0,1 н. NaOH	0,1 н. HCl	бензол
Исходный ПМВП	11,7	100	0	P	H	P	P
ПМК	0	0	100	P	P	P	H
Смесь ПМВП и ПМК		33	67	H	H	P	H
Продукт блок-сополимеризации:							
фракция, не растворимая в 98%-ной CH ₃ COOH **	3,28	28	72	H	P	P	H
фракция, растворимая в 98%-ной CH ₃ COOH	11,7	100	0	P	H	P	P

* Определяли потенциометрическим титрованием. ** Содержание этой фракции в продукте составляло 97%. *** Обозначения см. табл. 1.

Блок-сополимер МВП и МК не растворяется в органических растворителях, растворяющих ПМВП и ПМК. Этот факт объясняется, по-видимому, образованием солевых связей между элементарными звеньями МВП и МК в макромолекулах блок-сополимера. Смесь ПМВП с ПМК, полученная путем смешения растворов этих полимеров в метаноле, также не растворяется в органических растворителях. Однако блок-сополимер отличается по растворимости от смеси исходных полимеров. Так, блок-сополимер растворим в разбавленных растворах щелочи, в то время как при обработке растворами щелочей смеси двух полимеров происходит растворение только ПМК, а ПМВП остается в осадке. Это подтверждает образование ковалентной связи между ПМВП и ПМК в процессе синтеза блок-сополимера по разработанной схеме.

Синтез блок-сополимера МВП и стирола. Для синтеза блок-сополимера МВП и стирола ПМВП, содержащий на конце макромолекулы диазогруппу,

Таблица 3

Характеристика продукта блок-сополимеризации МВП и стирола

Продукт	Содержание N (по Дюма), %	Содержание, %		Растворимость ***		
		ПМВП	полистирол	бензол	спирт, ДМФ, ацетон	конц. HCl
Исходный ПМВП	11,7	100	0	P	P	P
Полистирол	0	0	100	P	H	H
Продукт блок-сополимеризации:						
фракция, нерастворимая в 30%-ной H_2SO_4 и бензоле*	3,8	33	67	P	Hб	Hб
фракция, растворимая в бензоле после обработки 30%-ной H_2SO_4 **	0	0	100	P	H	H
фракция, растворимая в 30%-ной H_2SO_4	11,7	100	0	P	P	P

* Содержание этой фракции в продукте составляло 53%. ** Содержание этой фракции в продукте составляло 43%. *** Обозначения см. табл. 1.

вводили в эмульсию стирола в воде, содержащую 0,5% сульфата железа. Для приготовления эмульсии использовали эмульгатор ОС-20 (3% от веса воды). Содержание стирола в эмульсии составляло 30%. Реакцию проводили в атмосфере аргона при 60° в течение 4 час. По окончании процесса эмульсию разрушали добавлением раствора аммиака. Выпавший осадок отмывали от эмульгатора и не вступившего в реакцию стирола горячей водой и метанолом, после чего экстрагировали не вступивший в реакцию ПМВП 30%-ной H_2SO_4 . При этом одновременно происходило образование сорнокислой соли ПМВП, входящего в состав блок-сополимера. Эта соль не растворима в органических растворителях, поэтому для удаления из продукта реакции гомополимера стирола продукт после обработки серной кислотой промывали метанолом и затем подвергали экстракции бензолом. Для перевода ПМВП, химически связанный с полистиролом, из солевой формы в форму свободного основания продукт промывали 5%-ным раствором NaOH в смеси воды с этанолом (1 : 1) до удаления сульфат-иона и затем водно-спиртовой смесью для удаления щелочи.

Продукт блок-сополимеризации МВП со стиролом был разделен на 3 фракции: исходный ПМВП, гомополимер стирола и блок-сополимер. Результаты анализа и исследования растворимости отдельных фракций приведены в табл. 3.

Как видно из полученных данных, продукт реакции содержал 13% полистирола. Контрольные опыты показали, что такое же количество полистирола образуется при выдерживании эмульсии стирола в условиях проведения синтеза блок-сополимера, но в присутствии ПМВП, не подвергавшегося диазотированию и, следовательно, не содержащего диазогруппы.

Полученный блок-сополимер МВП и стирола обладал эмульгирующими свойствами в кислой среде. Например, в присутствии блок-сополимера стирол образовывал эмульсию в воде при pH = 5, не расслаивающуюся в течение нескольких часов.

Выводы

1. Получен поли-2-метил-5-винилпиридин, содержащий концевые ароматические аминогруппы, и осуществлена реакция блок-сополимеризации полученного полимера с акрилонитрилом, метакриловой кислотой и стиролом.

2. Показано, что синтез блок-сополимеров по предложенной схеме протекает без образования гомополимера.

3. Показано, что полученные блок-сополимеры отличаются по растворимости от соответствующих гомополимеров.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
25 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. К ря ж е в, З. А. Р о г о в и н, Высокомолек. соед., 4, 783, 1962.
2. Р. П. Л а с т о в с к и й, Ю. И. В ай н штейн, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, М., 1960, стр. 151.
3. Н. S a t o , T. Y a m a m o t o , Nippon kagaku Zasshi, 80, 1393, 1959.

SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMERS OF 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE

Yu. G. Kryazhev, Z. A. Rogovin

S u m m a r y

Poly-2-methyl-5-vinylpyridine containing aromatic amino end groups has been synthesized and its block copolymerization with acrylonitrile, methacrylic acid and styrene has been achieved by a scheme for block copolymerization of carbochain polymers, previously proposed by the authors. Synthesis according to this scheme was not accompanied by homopolymer formation. The block copolymers differ in solubility from the corresponding homopolymers.