

РЕАКЦИЯ ПРИВИВКИ «ЖИВОГО» ПОЛИСТИРОЛА К ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛУ

Г. А. Андреева, С. П. Миценгендлер, А. А. Коротков

Данная работа является продолжением исследования прививки «живого» полистирола (ПС*) к полярным полимерам. При реакции ПС* с полиалкилметакрилатами, протекающей практически количественно с образованием привитых сополимеров, обнаружены закономерности прививки, связанные с влиянием природы растворителя, «хребта», концентрации прививаемых цепей и их молекулярного веса [1, 2].

Реакция ПС* с полиакрилонитрилом предвещает интерес не только с точки зрения получения нового сополимера, но и выяснения закономерностей прививки в условиях плохого растворителя для хребта.

Полимеризация акрилонитрила (АН) бутиллитием. Трудность исследования реакции прививки ПС* к полиакрилонитрилу (ПАН) и получение соответствующих привитых сополимеров связана с нерастворимостью ПАН в углеводородах. Попытка привить ПС* на поверхности ПАН, взятого в виде порошка или волокна, дала отрицательные результаты. Поэтому для прививки использовали ПАН в виде очень тонкой взвеси, полученной полимеризацией АН в толуоле при -50 — -78° . В качестве инициатора использовали бутиллитий. В интервале температур -50 — -80° можно получить 100%-ный выход почти неокрашенного полимера при полимеризации АН в течение 3—4 час., начальной концентрации катализатора 0,03—0,05 и мономера 0,57—1,5 моль/л. Было отмечено, что добавление необходимого количества бутиллития несколькими порциями значительно повышает молекулярный вес образующегося полимера. По окончании полимеризации отбирали пробу для определения выхода и рассчитываемого по $[\eta]$ [3] молекулярного веса образующегося ПАН.

Приготовление ПС* см. [4].

Синтез и выделение отдельных фракций привитого сополимера. К раствору свежеполученного ПАН при -50 — -78° быстро приливали в токе аргона при энергичном перемешивании раствор ПС* в толуоле. При этом наблюдали изменение окраски от желтовато-коричневой до черно-зеленой, и реакционная масса становилась гомогенной.

Полимер высаживали непосредственно в реакционной колбе добавлением охлажденного до -78° подкисленного метанола. Выделившийся осадок промывали метанолом, водой и сушили до постоянного веса. Продукт реакции ПАН и ПС*, взятых в соотношении 1 : 10 (по весу), в отличие от ПАН полностью растворялся как в бензоле, так и в диэтиловом эфире.

Обработку полученного полимера проводили следующим образом. Дробной экстракцией диэтиловым эфиром извлекали фракции, обогащенные звеньями стирола на 80—90% (фракция 1). Бензолом извлекали фракции, содержащие, примерно, одинаковое количество обоих компонентов (фракция 2). Обработка остатка 60%-ным раствором хлористого цинка позволяла извлечь вначале непрореагировавший ПАН, а затем привитый сополимер, обогащенный звеньями ПАН до 85—65% (фракция 3). Остаток после обработки раствором хлористого цинка содержал фракцию, неизвлеченную бензолом (фракция 4).

Все фракции, экстрагированные диэтиловым эфиром, представляли собой мутные нестабильные растворы, окрашенные в желтый или оранжевый цвета. При стоянии выпадал осадок — привитый сополимер. Холостой опыт отличался тем, что до смешения взаимодействующих полимеров ПС* дезактивировали добавлением метилового спирта и, следовательно, исклю-

полимера (фракция 1). Содержание звеньев ПАН в этой фракции колеблется от 6 до 9%, что отвечает (при данных молекулярных весах исходных полимеров) примерно одной прививке на каждые 3—4 звена хребта ($[C\equiv N] / [ПС] = 3-4$). Вместе с тем, 63% полимера содержит привитых макромолекул ПС меньше, чем могло бы ожидатьсся при данном составе исходной смеси (фракция 3, $[C\equiv N] / [ПС] = 70$) и 4% — непрореагировавший ПАН.

В случае применения еще меньшей концентрации ПС ($[C\equiv N] / [ПС] = 70$), количество непрореагировавшего ПАН составляет 32% (см. таблицу, опыт 6, фракция 3).

По мере увеличения концентрации ПС* значительно увеличивается фракция 1 при примерно одинаковом ее составе. При соотношении взаимодействующих макромолекул, соответствующем $[C\equiv N] / [ПС] = 2-4$, прививка протекает равномерно, и состав привитого сополимера совпадает с составом исходной смеси. Как и в случае полиалкилметакрилатов, повышение молекулярного веса ПС* способствует более равномерному протеканию прививки. Например, при $[C\equiv N] / [ПС] = 44$, увеличение молекулярного веса с 200 до 20 000 приводит к образованию привитого сополимера более однородного по составу и, следовательно, по степени разветвления.

Выводы

1. Исследована реакция прививки «живого» полистирола к полиакрилонитрилу в растворе в толуоле при $-50 - -78^\circ$.
2. Экстракцией продуктов реакции и искусственной смеси полиакрилонитрила и полистирола соответствующих молекулярных весов показано образование привитых сополимеров.
3. Подтверждено, что обнаруженный ранее для полиалкилметакрилатов эффект избирательности проявляется и в данном случае в условиях плохого растворителя для «хребта».
4. Увеличение молекулярного веса живого полистирола способствует более равномерному протеканию прививки.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 1366, 1962.
2. Г. А. Андреева, С. П. Миценгендлер, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 8, 2159, 1966.
3. R. Cleland, W. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
4. G. Greber, G. Eggle, Makromolek. Chem., 53, 206, 1962.
5. G. Greber, G. Eggle, Makromolek. Chem., 59, 174, 1963.
6. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 140.