

УДК 541.64:547.82

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ
2-МЕТИЛ-5-ЭТИНИЛПИРИДИНА**

***P. M. Асеева, A. B. Котова, Г. В. Белова,
M. E. Казаков, A. A. Берлин***

Исследована структура и некоторые свойства поли-2-метил-5-этинилпиридина (ПМЭП), полученного термической полимеризацией мономера. Установлено, что ПМЭП характеризуется относительно широким МВР. С помощью ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показано, что макромолекулы ПМЭП имеют преимущественно *транс*-*S*-цисоидную конформацию с *транс*-расположением заместителей относительно двойных связей в полиеновой цепи. Изучено влияние молекулярного веса фракций и нефракционированных образцов на их УФ-спектры. Установлено, что ингибирующая активность образцов ПМЭП в реакции инициированного окисления кумола растет с увеличением \bar{M}_n образцов и зависит от их МВР. Термоокислительная стабильность ПМЭП увеличивается с ростом \bar{M}_n и также зависит от МВР.

Сравнительно недавно была показана принципиальная возможность применения полипиридилилвиниленов в качестве антиоксидантов карбо- и гетероцепных полимеров.

В процессе экспериментальной работы было замечено, что стабилизирующая активность полимера 2-метил-5-этинилпиридина (ПМЭП) при низко- и высокотемпературном старении полимеров изменяется в зависимости от условий получения стабилизатора. Логично было предположить, что наблюдаемые факты связаны с влиянием условий полимеризации и последующих операций очистки ПМЭП на свойства конечного продукта и прежде всего на такие показатели, как средний молекулярный вес и МВР. Представлялось целесообразным более детально изучить структуру и свойства различных образцов ПМЭП, выявить их взаимосвязь с радикальной реакционной способностью и стабилизирующей активностью продуктов. Следует отметить, что в литературе вопрос о структуре ПМЭП освещен мало [1, 2]; данные же о характере МВР и влиянии последнего на свойства полимера отсутствуют.

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования структуры и некоторых свойств образцов ПМЭП, полученных термической блочной полимеризацией мономера.

Исходный мономер получали из 2-метил-5-винилпиридина по методу [3]. 2-Метил-5-этинилпиридин (МЭП) (т. пл. 51°, т. кип. 80—85°/20 torr) полимеризовали при двух условиях.

Метод 1. Мономер (3—4 г) загружали в стеклянные ампулы емкостью 15 см³, замораживали жидким азотом и вакуумировали до 10 torr. После этого ампулы запаивали и выдерживали в термоблоке при 170±1° в течение 15 час. После окончания реакции содержимое ампул растворяли в бензоле и высаживали в петролейный эфир. Соотношение осадитель: 10%-ный раствор ПМЭП в бензоле составляло 5:1. Отфильтрованный и высущенный полимер подвергали вторичному переосаждению. Полученный продукт сушили до постоянного веса при комнатной температуре в вакууме (10⁻³—10⁻⁴ torr). Выход полимера составлял ~60%.

Метод 2. 30 г МЭП загружали в трехгорлую колбу емкостью 100 см³, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода инертного газа. Содержи-

мое колбы нагревали при $170 \pm 1^\circ$ в течение 15 час. в слабом токе азота и при интенсивном перемешивании. Дальнейшие операции по выделению полимера и его очистке проводили аналогично описанному выше. Выход конечного продукта в этих условиях составлял $\sim 35\%$. Некоторые характеристики синтезированных образцов полимера приведены в табл. 1. Среднечисленный молекулярный вес полимера определяли методом ИТЭК [4].

Разделение полимера на фракции осуществлено методом гель-проникающей хроматографии на колонке, заполненной гелем LH-20, предварительно подвергнутом набуханию в тетрагидрофуране (ТГФ). Отбор фракций проводили по времени с помощью коллектора ХКБ-1. Полидисперсность полимера определена из интегральной кривой МВР аналогично [5].

Дифрактограммы получали на установке УРС-50 со сцинтилляционной регистрацией на фильтрованном никелем CuK_α -излучении. Образцы готовили в виде столбиков полимера в капилляре из цалонплака.

Способность образцов ПМЭП реагировать с радикалами оценивали по периоду индукции при поглощении кислорода в реакции окисления кумола, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК). Окисление кумола проводили на установке типа [6] при $60 \pm 0,01^\circ$, $[\text{ДАК}] = 0,1$ и $[\text{ПМЭП}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Термическая полимеризация МЭП при $125-175^\circ$, согласно данным работы [7], протекает как реакция второго порядка с энергией активации $20,4$ ккал/моль. Предполагается, что инициирование реакции осуществляется по бирадикальному механизму. По этим данным выход продуктов полимеризации МЭП при 170° в течение 12 час. достигал $\sim 65\%$, при этом содержание циклических низкомолекулярных соединений (трипиколилбензолов) было незначительно.

В принятых нами условиях по ампульной методике выход полимера близок к найденному в работе [7], однако выход заметно понижается при осуществлении реакции в токе азота. По-видимому, это в определенной степени связано с влиянием на кинетику полимеризации давления паров мономера (растворителя), создаваемого в замкнутой системе, а также с изменением массы реагента.

Образцы ПМЭП, полученные в разных условиях, идентичны по элементному составу. Дебаланс в $1,5-2,5\%$ обусловлен присутствием влаги, сорбируемой, по-видимому, в процессе проведения анализа.

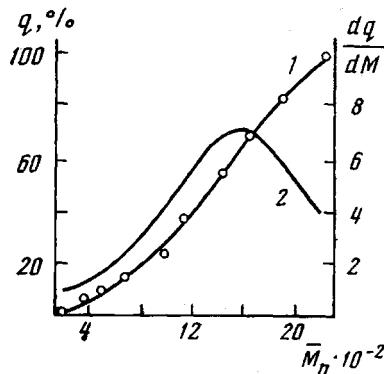


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые МВР
ПМЭП $M_n = 1200$

Таблица 1
Характеристика образцов ПМЭП

Элементный состав, %			M_n	Концентрация ПМЭП, $N \cdot 10^{-15}, \text{с}^{-1}$	T_{\max} экзопика, $^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин.}$	Условия получения
C	H	N					
81,1	6,5	—	1035	27	495	31	Метод 1, однократное переосаждение
82,07 *	5,98 *	11,95 *					»
81,9	6,3	12,3	1050	56	—	29	Метод 1, двукратное переосаждение
79,9	6,0	11,7	1200	31	508	38,4	Метод 1, двукратное переосаждение
79,9	6,2	11,3	1310	61	517	38,4	Метод 2, однократное переосаждение
81,3	6,2	11,4	1625	9,1	520	59,2	Метод 2, двукратное переосаждение
81,1	6,0	11,6	1875	38	520	69,3	Метод 2, трижды переосажден

* Вычислено.

Как видно из табл. 1, \bar{M}_n полученных образцов ПМЭП колебается в пределах 1035—1875. При осуществлении реакции в токе азота получены полимеры с более высоким значением \bar{M}_n . Естественно, что при дополнительном переосаждении удаляются низкомолекулярные компоненты, и величина \bar{M}_n полимера возрастает.

Фракционирование полимера $\bar{M}_n=1200$ показывает, что данный образец характеризуется относительно широким МВР (рис. 1). Он содержит небольшое количество димеров и тримеров (возможно, циклических) и полимергомологи со степенью полимеризации до 22; $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,255$.

ИК-спектры нефракционированных образцов ПМЭП и отдельных фракций являются практически идентичными. В ИК-спектрах в области 700—

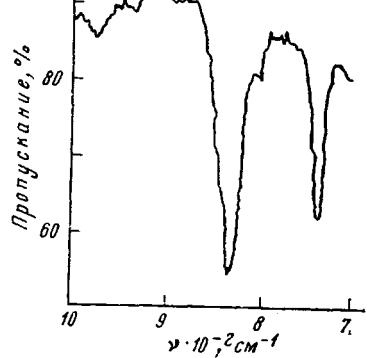


Рис. 2

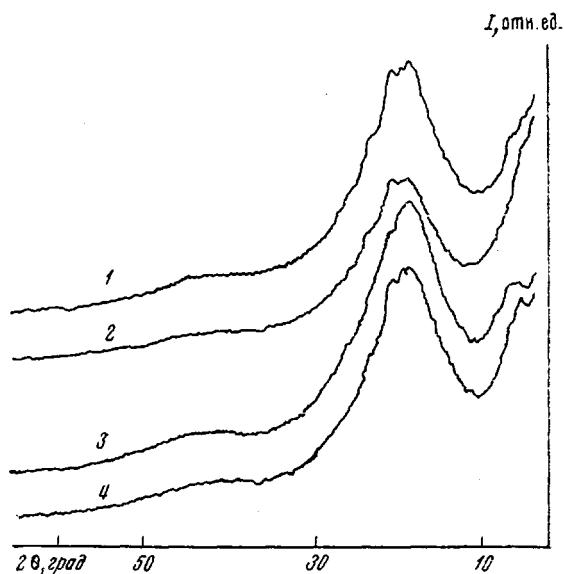
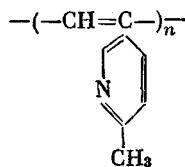


Рис. 3

Рис. 2. ИК-спектр ПМЭП

Рис. 3. Дифрактограммы нефракционированного образца $\bar{M}_n=1200$ (1) и фракций $\bar{M}_n=590$ (2); 990 (3) и 1800 (4)

3100 см⁻¹ наблюдаются все основные полосы, обусловленные нормальными колебаниями связей, характерных для звена полимера



Полосы в области 1650, 1300 и 970 см⁻¹ могут быть отнесены к $\nu_{\text{C=C}}$ и δ_{CH} полиеновой цепи. Наличие в спектрах частот плоскостных (1300 см⁻¹) и вне плоскостных (970 см⁻¹) деформационных колебаний связей CH полиеновой цепи указывает на то, что заместители в полиеновой цепи ПМЭП расположены в *транс*-положении относительно двойных связей. Частота колебаний связей CH — 780 см⁻¹, характерная для *цикло*-конформации, отсутствует (рис. 2).

В ЯМР-спектрах высокого разрешения образцов ПМЭП, снятых в хлороформе или ТГФ, сигналы протонов полиеновой цепи (ожидаемые значения $\delta=7,0$ —5,6 м.д.) не проявлялись. На основании полученных ИК- и ЯМР-спектров не представляется возможным судить о конформации макромолекул ПМЭП. Для выяснения этого вопроса представляло интерес про-

вести рентгеноструктурный анализ образцов ПМЭП, синтезированных в различных условиях.

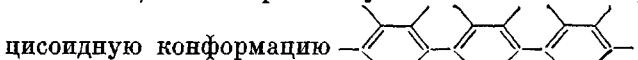
В качестве примера на рис. 3 приведены дифрактограммы образцов полимера $\bar{M}_n=1200$ и его фракций. Кривые для всех исследованных образцов имеют максимумы в трех областях углов отражения, а именно, $20<10^\circ$; $15-25$ и $40-50^\circ$. Кривые имеют сложный характер с налагающимися друг на друга и размытыми максимумами небольшой интенсивности, что отвечает аморфной форме полимера. Исходя из соответствующих экспериментальных данных (табл. 2) и из оценки длин химических связей, можно

Таблица 2
Межплоскостные расстояния образцов ПМЭП

\bar{M}_n	d, Å					
	14	—	4,6	4,19	3,7	2,06
1200 *	14	—	4,6	4,19	3,7	2,06
590	14	—	4,6	4,19	3,7	2,06
990 **	—	12,6	4,6	4,19	—	2,06
1890 **	14	12,6	4,6	4,19	3,7	2,06

* Нефракционированный полимер; ** фракции.

заключить, что макромолекулы ПМЭП имеют преимущественно *транс-С-*



цисоидную конформацию. Расстояние между цепями молекул может меняться в зависимости от взаимного расположения заместителей соседних цепей. Это, видимо, находит свое отражение на кривых рентгеновского рассеяния, на которых в области $20<10^\circ$ появляются два максимума с $d=12,6$ и 14 Å. Указанные максимумы отвечают расстояниям между цепями в плоскости макромолекул. Характерно, что с увеличением \bar{M}_n указанные отражения проявляются более четко.

Можно предположить также, что расстоянию между двумя параллельными плоскостями молекул отвечают максимумы рентгеновского отражения ($20=15-25^\circ$) с $d=3,7$, $4,19$ и $4,6$ Å. Одновременное существование трех максимумов в предположении, что все они определяют чередование одних и тех же плоскостей, можно объяснить некoplanарностью полиеновой цепи из-за поворотов звеньев относительно оси молекулы, а также некоторым сдвигом цепей относительно друг друга. Наиболее сложными в этом отношении являются образцы $\bar{M}_n=492-586$.

Если по вышеприведенным линиям провести приблизительную оценку существующих размеров областей, характеризующихся ближним порядком (по формуле $L=\lambda/\delta \cos \theta$, где L — средний размер, λ — длина волны рентгеновского излучения, δ — физическая полуширина линии и θ — угол отражения), то значения этих величин в направлении, перпендикулярном и параллельном плоскостям молекул, составят 9 и 44 Å соответственно. Это отвечает объединению двух параллельных полиеновых цепей по высоте «ячейки» и трех звеньев в плоскости молекул.

Отражение в области $20=40-50^\circ$ отвечает, вероятно, среднему расстоянию между параллельными связями в пирдиновом цикле (2,06 Å). Необходимо отметить, что по мере увеличения молекулярного веса полимеров наблюдается уменьшение фона независимого рентгеновского рассеяния, что свидетельствует об уменьшении доли молекул, находящихся в неупорядоченном состоянии. Таким образом, синтезированный в рассматриваемых условиях ПМЭП по своей структуре аналогичен полимеру, получаемому термической полимеризацией фенилацетилена.

При исследовании электронных спектров поглощения растворов ПМЭП установлено, что величина коэффициента мольной экстинкции при

$\lambda=500 \text{ нм}$ зависит от \bar{M}_n и МВР образцов. В случае нефракционированных образцов наблюдается тенденция к большему уменьшению длинноволнового спада по сравнению с отдельно выделенными фракциями. По-видимому, в растворе молекулы ПМЭП находятся в ассоциированном состоянии. Поэтому характер упорядочения молекул в ассоциатах, а также характер межмолекулярного взаимодействия влияют на суммарный спектр поглощения ПМЭП в длинноволновой области. В данном случае наблюдаемые изменения в спектрах согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа ПМЭП, показывающими тенденцию к росту упорядочения структуры при переходе от нефракционированных образцов к более однородным фракциям.

На основании приведенных выше данных следует ожидать, что не только образцы ПМЭП, полученные в разных условиях и имеющие различные \bar{M}_n и МВР, но также фракции одного полимера должны отличаться между собой по стабилизирующей активности. Экспериментально это было показано при изучении реакции инициированного окисления кумола в присутствии добавок ПМЭП. Последний ингибирует эту реакцию, взаимодействуя с образующимися радикалами [8]. Как видно из табл. 1, период индукции τ нефракционированных образцов растет с увеличением \bar{M}_n и зависит от МВР.

Результаты дериватографического исследования образцов ПМЭП приведены на рис. 4 и в табл. 1. Следует отметить, что при нагревании образцов на воздухе, наряду с улетучиванием низкомолекулярных компонентов, деструкцией и улетучиванием продуктов разложения, идет активное взаимодействие полимера с кислородом воздуха. Об этом свидетельствует привес на термогравиметрических кривых, а также наличие экзотермических пиков на кривых ДТА. Наименее термостабильны низкомолекулярные фракции (рис. 4). С увеличением молекулярного веса фракций уменьшается интенсивность экзопика в области температур 300—400°, а положение максимума экзопика, ответственного за взаимодействие полимера и продуктов его превращения с кислородом, смешается в сторону более высоких температур. Аналогичное смещение с ростом \bar{M}_n наблюдается и для нефракционированных образцов,

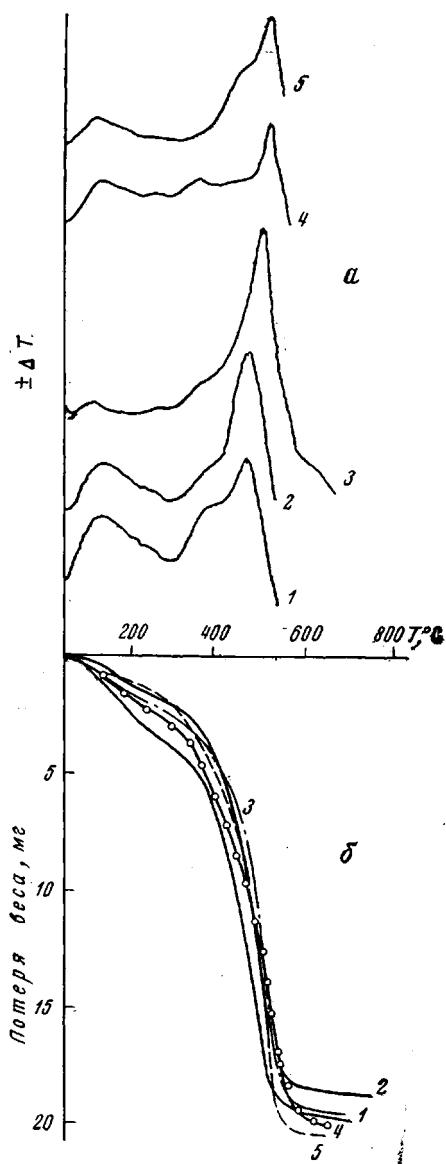


Рис. 4. Кривые ДТА (а) и ТГА (б) фракций ПМЭП $\bar{M}_n=540$ (1), 700 (2), 780 (3) и 1360 (4); 5 — исходный ПМЭП $\bar{M}_n=1035$

полученных в разных условиях (табл. 1). Вид кривых ДТА в области 300—400°, отражающий суммарный экзотермический эффект термоокис-

литерального процесса, имеет сложный характер, различный для рассматриваемых образцов ПМЭП. Это, по-видимому, обусловлено тем, что образцы ПМЭП имеют неодинаковое МВР, а реакционная способность отдельных составляющих по отношению к кислороду изменяется с длиной цепи макромолекулы. Сведения о закономерностях окисления полимеров с системой сопряжения практически отсутствуют и необходимость постановки таких исследований очевидна.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Okamoto, D. Alia, Chem. Ind.*, **46**, 1311, 1964.
2. *М. И. Черкашин*, Диссертация, 1970.
3. *А. Н. Кост, П. Б. Терентьев, А. В. Машенцева*, Методы получения химических реагентов и препаратов, ИРЕА, вып. 2, 1964.
4. *В. Г. Беленский, Л. В. Виленчук, Д. Д. Новиков*, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.
5. *А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников*, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964.
6. *В. Ф. Цепалов*, Заводск. лаб., **30**, 111, 1964.
7. *Г. И. Банзырев, И. М. Щербакова, М. И. Черкашин, И. Д. Калихман, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин*, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1762.
8. *А. А. Берлин, Р. М. Асеева, А. А. Иванов, А. В. Котова*, Высокомолек. соед., **B16**, 514, 1974.