

УДК 541.64:536.4

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИВИТЫХ
СОПОЛИМЕРОВ СКЭП — ПРИВИТОЙ ПАН**

*Алиев А. Д., Гейдерих М. А., Даудов Б. Э.,
Хорошилова В. В., Мавренкова Г. В.*

Показано, что процесс термического превращения привитых сополимеров СКЭП — привитой ПАН, характеризующийся образованием полисопряженных структур в привитых цепях ПАН, сопровождается отрывом последних от основной цепи сополимера. Причиной этого может быть сильное межмолекулярное взаимодействие донорно-акцепторного типа между участками полисопряжения в привитых цепях. Предложен метод подавления такого рода деструкции в привитых сополимерах СКЭП — привитой ПАН.

Как было показано ранее [1, 2], термическое превращение ПАН характеризуется рядом особенностей, обусловленных прежде всего образованием системы сопряженных связей C=N в результате меж- и внутримолекулярного взаимодействия нитрильных групп полимера с образованием структуры конденсированных нафтиридиновых циклов. Изучение кинетики процесса образования системы сопряженных связей в гомополимере акрилонитрила (АН) показало, что скорость этой реакции в значительной мере определяется конфигурацией макромолекул и возможностью протекания конформационных превращений и межмолекулярных взаимодействий в полимере [3—7].

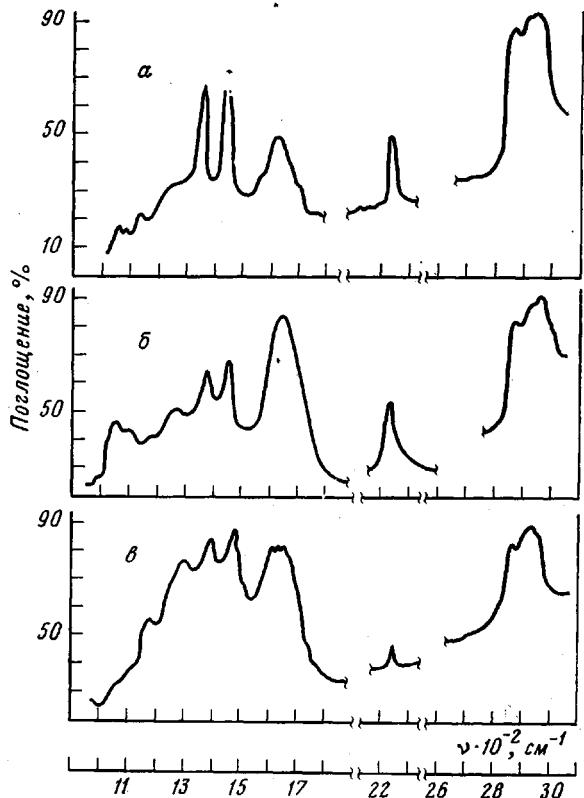
Представляло интерес исследовать процесс термического превращения ПАН, цепочки которого привиты на другой полимер. При этом можно было ожидать, что характер термических превращений ПАН будет в значительной степени зависеть от взаимного расположения привитых цепей, что, в свою очередь, должно определяться как частотой прививки, так и конформацией основной цепи.

Нами методом радикальной сополимеризации осуществлена прививка ПАН на сополимер этилена с пропиленом (СКЭП); частоту прививки изменяли от 2—3 до 15—16 цепей ПАН на макромолекулу СКЭП. Прививку проводили как разложением макрогидроперекисей СКЭП в среде мономера, так и полимеризацией АН в присутствии СКЭП, инициируемой перекисью бензоила. В полученных сополимерах прививка боковых цепей ПАН осуществлялась через связи C—O (первый способ) и C—C (второй способ). Термообработку привитых сополимеров (набухающих в ДМФ) проводили в течение 10—70 ч в среде кипящего ДМФ.

Термическое превращение в привитых цепях ПАН протекает, как это и следовало ожидать, в общих чертах аналогично термическому превращению в гомополимере [1, 2]. Как видно из рисунка, с увеличением времени термообработки количество нитрильных групп в привитом сополимере снижается, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний нитрильных групп в области 2240—2250 см⁻¹, а также появление и нарастание интенсивного поглощения в области 1650 см⁻¹, обусловленного наличием сопряженных связей C=N. Одновременно повышается общее неселективное поглощение, так называемый «фон», свойст-

венный полисопряженным полимерам [3]. Образованию системы сопряженных связей в привитых цепях ПАН сопутствует появление характерного для полисопряженных систем сигнала ЭПР, интенсивность которого растет по мере увеличения глубины превращения; после прогревания в течение 30 ч концентрация парамагнитных частиц становится равной $2 - 6 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1}$.

При изучении указанной реакции нами было обнаружено явление, по-видимому, не имеющее себе аналогии в процессах термического превра-



ИК-спектры привитых сополимеров СКЭП – ПАН, термолизованных в течение 10 (а), 30 (б) и 50 ч (в)

щения других сополимеров, в которых термическое воздействие не вызывает образования полисопряженных систем. Суть этого явления заключается в том, что при термообработке, т. е. по мере образования в боковых цепях ПАН системы полисопряжения, происходит отрыв привитых блоков от основной цепи СКЭП. Это проявляется в том, что при нагревании сополимеров в среде ДМФ в реакционной смеси появляется растворимая в бензole углеводородная фракция, количество которой возрастает с увеличением времени термического превращения. Элементный анализ и ИК-спектры полученной из бензольного экстракта фракции свидетельствуют о том, что выделенный таким образом полимер представляет собой СКЭП. Характеристическая вязкость выделенного сополимера равна характеристической вязкости исходного СКЭП, использованного для прививки ПАН. Это обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что при термическом превращении привитых сополимеров происходит отрыв боковых цепей ПАН, не сопровождающийся сколь-либо заметной деструкцией основной цепи. (Следует подчеркнуть, что тщательная экстракция бензолом продуктов реакции при получении привитых сополимеров полностью исключает возможность присутствия свободного СКЭП в образцах, подготовленных для осуществ-

ления термического превращения.) Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что процесс отрыва боковых цепей ПАН протекает уже на ранних стадиях и практически заканчивается после 10 ч нагревания при 150°. Дальнейшая термообработка при этой температуре не сопровождается ни увеличением количества растворимой в бензole фракции, ни изменением элементного состава нерастворимого в бензоле остатка.

Явление отрыва боковых цепей ПАН наиболее характерно, как это видно из данных табл. 1, для сополимеров, частота прививки в которых наи-

Таблица 1

**Результаты изучения явления отрыва боковых цепей в зависимости от частоты прививки
(Навеска 1 г)**

Способ прививки	Состав сополимера, вес. %		Рассчитанное количество СКЭП в навеске привитого сополимера, г	Среднее число привитых цепей ПАН на макромолекулу СКЭП	Время термообработки в ДМФ при 150°, ч	Результаты экстракции после термообработки		Содержание азота, %		
	СКЭП	ПАН				выделенный СКЭП вследствие отрыва	% от содержания в исходном сополимере			
Разложение макрогидроперекисей СКЭП в присутствии акрилонитрила	42,5	57,5	0,425	15–16	10	0,290	68,2	0,700	15,20	21,52
					20	0,287	67,5	0,700	—	21,52
					30	0,297	69,8	0,698	—	21,65
	49,5	50,5	0,495	9–10	10	0,211	42,6	0,785	13,36	16,80
					20	0,212	42,4	0,780	—	16,40
					30	0,212	42,8	0,780	—	16,60
	52,6	47,4	0,526	5–6	10	0,206	39,1	0,790	12,53	15,84
					20	0,210	40,0	0,780	—	16,05
					30	0,208	39,5	0,782	—	16,12
	81,5	18,5	0,815	2–3	10	Нет	Нет	0,988	5,00	5,08
					20	»	»	0,990	—	5,10
					30	»	»	0,995	—	5,00
Передача цепи на СКЭП	36,8	63,2	0,368	16,3	10	0,201	54,6	0,790	16,92	20,90
					20	0,202	54,9	0,787	—	21,00
					30	0,201	54,6	0,786	—	20,87
	33,5	66,5	0,335	11,8	10	0,134	40,0	0,853	17,54	20,25
					20	0,134	40,0	0,853	—	20,22
					30	0,133	39,7	0,854	—	20,15
	35,5	64,5	0,355	7,9	10	0,124	34,9	0,867	17,16	19,45
					20	0,124	34,9	0,866	—	19,40
					30	0,124	34,6	0,860	—	19,30

большая. Так, от сополимеров, содержащих 5–10 привитых цепей, при прогревании отщепляется ~40% СКЭП, а для сополимера с числом привитых цепей 15–16 количество выделенного СКЭП достигает ~70%. Напротив, если количество привитых цепей невелико (например, не превышает 2–3), то отрыв последних вообще не происходит.

Наличие процесса отрыва боковых цепей подтверждается и данными элементного анализа продуктов термопревращения. Анализ полимера, выделенного из бензольного экстракта, свидетельствует о практическом полном отсутствии в нем азота. Напротив, элементный анализ оставшегося после экстракции бензолом термообработанного полимера свидетельствует об увеличении содержания в нем азота по сравнению с исходным привитым сополимером. В тех случаях, когда отрыв ПАН осуществлен в значительной степени, в остатках сополимера после экстракции бензолом содержание азота, как видно из табл. 1, приближается к содержанию его в ПАН (26,4%).

Приведенные выше данные относятся к привитым сополимерам, в которых прививка АН осуществлена через связь С—О. Аналогичные результаты получены и для сополимеров, в которых блоки ПАН привиты к СКЭП посредством связи С—С. Данные табл. 1 показывают, что и для этих сополимеров в процессе образования системы полисопряжения в боковых блоках ПАН имеет место отрыв последних, практически завершающийся при 150° через 10–15 ч.

Из данных табл. 1 следует, что осуществление прививки цепей ПАН через связь С—С приводит к получению сополимеров, характеризующихся несколько повышенной устойчивостью к отрыву боковых цепей. Действительно, сополимеры с одинаковой частотой прививки (15–16) при термоизменении отщепляют меньшее количество СКЭП, если прививка осуществлена через связь С—С.

Следует особо подчеркнуть, что рассматриваемое нами явление отрыва привитых цепей ПАН при образовании в последних участков полисопряжения происходит при 150°, т. е. в сравнительно мягких условиях.

Для понимания причин указанного эффекта, а также для выявления возможностей его предотвращения необходимо, по-видимому, привлечь представления о специфических особенностях полимеров с системой сопряженных связей. Известно, что такие соединения характеризуются сильным межмолекулярным взаимодействием [8]. Данные термохимических исследований, позволяющие оценить энергию этого взаимодействия, свидетельствуют о том, что в случае, например, линейных поли-*n*-фениленов значение ΔH_{α} составляет 160 кДж/звено [9], а для полипиридинов величина ΔH_{α} достигает 300 кДж/звено [10]. Принимая во внимание приведенные выше данные, можно предположить, что наблюдаемый нами эффект отрыва боковых цепей является следствием сильного межмолекулярного взаимодействия донорно-акцепторного типа между блоками сопряжения, образующимися в привитых цепях ПАН сополимера при термическом воздействии. Возникновение межмолекулярных ассоциатов из полисопряженных компонентов, привитых к различным молекулам СКЭП, должно создавать своего рода «внутреннее напряжение» в сополимере, что и может являться предпосылкой для осуществления отрыва.

Если причина отрыва боковых цепей — взаимодействия подобного типа, то следует ожидать, что подобная деструкция сополимера будет подавляться в тех случаях, когда при образовании системы сопряжения в блоках ПАН в непосредственном окружении этих блоков будут находиться соединения, склонные к ассоциации с полисопряженной системой. Действительно, в этом случае донорно-акцепторное взаимодействие термоизмененных блоков ПАН осуществлялось бы, главным образом, с молекулами специально введенного вещества, не связанного с сополимером. В качестве подобного вещества логично использовать гомополимер АН, поскольку при термическом воздействии в последнем протекают химические превращения, совершенно идентичные тем, какие имеют место и в привитых блоках ПАН. Иными словами, мы предположили, что полисопряженная система, образующаяся при термическом воздействии в гомополимере АН, присутствующем в ДМФ вместе с привитым сополимером, будет как бы «насыщать» тенденцию привитых блоков к ассоциации, тем самым способствуя уменьшению взаимодействия привитых цепей ПАН между собой и, следовательно, подавлять тенденции отрыва их от основной цепи. Результаты опытов, приведенные в табл. 2, подтвердили высказанные нами предположения: введение ПАН в ДМФ при термообработке привитого сополимера действительно способствует подавлению процесса отрыва боковых блоков сопряжения. Так, например, использование 1,5%-ного раствора ПАН в ДМФ в качестве среды при термообработке позволило для сополимера, содержащего 15 привитых цепей ПАН, понизить степень отрыва последних от 68 до 13%. Концентрация раствора ПАН 2% и выше оказалась достаточной для полного предотвращения отрыва боковых цепей.

Таблица 2

Результаты проведения термопревращения привитого сополимера СКЭП – привитой ПАН в растворе ПАН в ДМФ

Концентрация раствора ПАН (\bar{M}_w 12 000) в ДМФ, %	Время термообработки при 150°, ч	Результаты экстракции после термообработки			Содержание в термообработанных и экстрагированных от СКЭП образцах, %
		экстрагированный СКЭП г	% от его исходного содержания в привитом сополимере	количество сополимера после экстракции СКЭП, г	
0	10	0,290	68,2	0,700	21,52
	20	0,287	67,5	0,700	21,46
	30	0,297	69,8	0,698	21,65
0,5	10	0,251	59,0	0,746	20,54
	20	0,251	59,0	0,740	20,32
	30	0,250	58,8	0,742	20,41
1,0	10	0,200	47,1	0,802	18,92
	20	0,198	46,8	0,792	19,35
	30	0,200	47,1	0,795	19,30
1,5	10	0,056	13,1	0,950	16,23
	20	0,060	14,1	0,952	16,34
	30	0,054	12,8	0,950	16,20
2,0	10	Нет	Нет	1,002	15,45
	20	»	»	1,008	15,62
	30	»	»	1,010	15,30

Примечание. Прививку осуществляли разложением макрогидроперекисей СКЭП в присутствии акрилонитрила. Привитой сополимер содержал 57,5 вес.% ПАН (15,2% N) и ~15 привитых цепей ПАН на макромолекулу СКЭП. Использовали 1 г привитого сополимера.

Аналогичные результаты получены и для других сополимеров этого типа, а также и для сополимеров, в которых прививка осуществлена через связь C—C.

Таким образом, эти результаты, с одной стороны, подтверждают высказанную нами гипотезу о причинах отрыва боковых цепей в привитых сополимерах, а с другой — демонстрируют возможность подавления такого рода деструкции привитых сополимеров при термическом воздействии.

Для привитой сополимеризации применяли СКЭП с молекулярной массой 140 000 (по светорассеянию), содержащий 70 вес.% этиленовых и 30 вес.% пропиленовых звеньев. Перед использованием его дважды пересаждали из раствора в бензоле метанолом.

Акрилонитрил очищали от ингибитора 5%-ным раствором KOH и непосредственно перед полимеризацией перегоняли в токе аргона над P_2O_5 . Чистый АН имел следующие показатели: т. кип. 78,5°, n_4^{20} 1,3916, d_4^{20} 0,804. Очистку растворителей проводили по методикам [11] (бензол, изопропилбензол), [12] (ДМФ). Перекись бензоила перед полимеризацией дважды переосаждали из раствора в хлороформе абсолютным метиловым спиртом.

Синтез макрогидроперекисей СКЭП осуществляли окислением последнего в растворе его в изопропилбензole воздухом при 70°. Концентрация СКЭП составляла 7,7 вес.%. Расход воздуха 9,9 л/ч на 100 г раствора. Время окисления варьировали в пределах от 120 до 1440 мин.

Продукты окисления высаживали из раствора в изопропилбензole метанолом, многократно промывали ацетоном (с целью удаления следов гидроперекиси кумола и растворителя). Количество образовавшихся гидроперекисных групп на СКЭП определяли йодометрическим титрованием по методике [13].

Синтез привитых сополимеров СКЭП – привитой ПАН осуществляли нагреванием при 70° 4%-ного раствора макрогидроперекиси в бензоле в присутствии АН в атмосфере инертного газа в течение 16 ч. Бесовое соотношение АН : макрогидроперекись СКЭП варьировали в пределах от 1 : 1 до 3 : 1.

Привитые сополимеры СКЭП – привитой ПАН получали также путем передачи цепи на полимер. Прививку АН на СКЭП в этом случае проводили в бензольном растворе при 60° в присутствии перекиси бензоила в вакууме в течение 24 ч. Концентрация СКЭП в бензоле 4 вес.%, весовое соотношение СКЭП : АН = 1 : 3. Концентрацию инициатора варьировали от 0,16 до 1,5 вес.% от взятого АН.

В результате привитой сополимеризации как в первом, так и во втором случаях выпадал осадок, представляющий собой смесь гомополимера АН и привитого сопо-

лимера. (Экстракция бензолом показала отсутствие «свободного» СКЭП в нерастворимых продуктах реакции.) ПАН из продуктов реакции экстрагировали ДМФ.

Определение состава привитых сополимеров, количества и длины боковых цепей. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа. Молекулярную массу привитых цепей ПАН считали равной молекулярной массе гомополимера АН, поскольку показано, что в условиях радикальной привитой сополимеризации молекулярная масса образующегося гомополимера близка к таковой для привитого блока. Количество привитых цепей рассчитывали исходя из состава сополимеров и молекулярной массы привитых цепей и сопоставляли с количеством активных центров (гидроперекисных групп), определенных йодометрическим титрованием. Результаты, полученные этими двумя способами, хорошо совпадали.

Термообработку образцов привитых сополимеров проводили в среде ДМФ, а также в 0,5–2,0%-ных растворах ПАН в ДМФ в токе очищенного аргона при 150°. После завершения процесса термообработки сополимер тщательно отмывали ДМФ, а затем ацетоном и сушили в вакууме. Далее продукты термообработки исчерпывающе экстрагировали бензолом; из бензольного экстракта высаживали СКЭП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А. Изучение термического превращения полиакрилонитрила.—Изв. АН СССР, серия химич., 1965, № 4, с. 636.
2. Гейдерих М. А., Динь Суан Динь, Давыдов Б. Э., Карпачева Г. П. Влияние стереорегулярности макромолекул на процесс термической деструкции полиакрилонитрила и парамагнитные свойства продуктов термоизменения.—Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1239.
3. Силинь Э. А., Моторыкина В. П., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А. Исследование дихроизма в ориентированных цепенках полиакрилонитрила при их обработке инфракрасным излучением.—Ж. физ. химии, 1967, т. 41, № 2, с. 309.
4. Гейдерих М. А., Кубасова Н. А., Шишкова М. В., Зализная Н. Ф. Термические превращения полиакрилонитрила в растворе.—Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1324.
5. Динь Суан Динь. Влияние стереорегулярности макромолекул на процесс образования системы сопряженных связей в термализованном полиакрилонитриле. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1970.
6. Динь Суан Динь, Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э. Влияние стереорегулярности макромолекул на процесс образования и роста системы эффективного сопряжения в полиакрилонитриле.—Изв. АН СССР, серия химич., 1970, № 9, с. 2033.
7. Кубасова Н. А., Динь Суан Динь, Гейдерих М. А., Шишкова М. В. Влияние стереорегулярности макромолекул на процесс образования системы сопряженных связей в полиакрилонитриле.—Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 162.
8. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хутарева Г. В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972.
9. Берлин А. А., Черкашин М. И., Мирошниченко Е. А., Лебедев Ю. А., Чайсер М. Г. О межмолекулярном взаимодействии в полисопряженных системах.—Изв. АН СССР, серия химич., 1969, № 7, с. 1501.
10. Берлин А. А. Особенности свойств полисопряженных систем и их применение для стабилизации и модификации высокополимеров.—Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 2, с. 276.
11. Вайсбергер Н., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
12. Общий практикум по органической химии / Под ред. А. Н. Коста, М.: Мир, 1965.
13. Манясеck Э., Верек Д., Мичко М., Лазар М., Павлинец Ю. Образование и разложение гидроперекисей атактического полипропилена.—Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 7, с. 1104.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
15.X.1979

FEATURES OF THERMAL TRANSFORMATIONS OF GRAFT COPOLYMERS SEPR — PAN

Aliev A. D., Geiderikh M. A., Davydov B. E.,
Khoroshilova V. V., Mavrenkova G. V.

Summary

Thermal transformation of graft copolymer SEPR — PAN accompanied by the formation of polyconjugated structures in grafted PAN chains leads to the elimination of grafted PAN chains from the main copolymer chain. This phenomenon can be a result of the strong intermolecular donor-acceptor interaction between the polyconjugated fragments in grafted chains. The method of the depression of such degradation is proposed.