

блодали и ранее для ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи [3]. Широкая двухфазная область у ФОБ-2 по сравнению с ФОБ-3 обусловлена, видимо, меньшей молекулярной массой этого полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скорокходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26, № 12. С. 2570.
2. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6, № 9. P. 601.
3. Ober C. K., Jin J. I., Lenz R. W. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 103.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

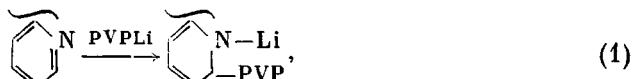
Поступила в редакцию  
13.VIII.1986

УДК 541.64:542.952

### СИНТЕЗ БЛОК- И ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С ВИНИЛПИРИДИНАМИ В АНИОННЫХ СИСТЕМАХ

Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л.

Недавно было обнаружено значительное возрастание ММ поли-2-винилпиридилийных цепей (П-2-ВПЛ) при их выдерживании в отсутствие мономера в толуоле при  $-20^\circ$ , что свидетельствует о протекании реакции [1, 2]



где PVPLi – П-2-ВПЛ.

По-видимому, конечный продукт реакции (1) образует с непрореагировавшим П-2-ВПЛ комплекс, так как «состаренные» живущие цепи П-2-ВПЛ существенно отличаются по своему поведению от исходных в процессах блок-сополимеризации с акрилонитрилом (АН) и ММА. В случае АН предварительное выдерживание живущих цепей приводит к повышению эффективности указанного процесса, а в случае ММА синтез блок-сополимеров реализуется лишь при использовании для этой цели «состаренного» П-2-ВПЛ [2, 3].

Представляло интерес выяснить, распространяются ли эти особенности на П-4-ВПЛ, который ранее также был использован для синтеза блок-сополимеров с АН, но без предварительного выдерживания исходных живущих цепей [4, 5]. Полученные при этом результаты составляют основное содержание настоящей статьи. В статью также включены данные, иллюстрирующие возможность прививки живущих поликарилонитрильных цепей к макромолекулам, содержащим винилпиридиновые звенья.

Подготовка толуола, ДМФА, АН, 2-винилпиридина (2-ВП), 4-винилпиридина (4-ВП), ММА и синтез бутиллития (БЛ) описаны в работах [3–5]. Очистка стирола описана в работе [6].

Синтез П-2-ВПЛ и П-4-ВПЛ и полимеризация 2- и 4-ВП и АН описаны ранее [4–6].

Статистический сополимер (СПЛ) 2-ВП со стиролом приготовлен методом радикальной сополимеризации. По данным анализа на азот СПЛ содержал 11,2 вес. % ВП.

Синтез привитых полимеров проводили в две стадии: полимеризовали АН в течение промежутка времени, необходимого для достижения определенной конверсии при сохранении живых цепей ПАН, и далее вводили охлажденный раствор «хребтового» полимера в том же растворителе. После завершения синтеза продукт обра-

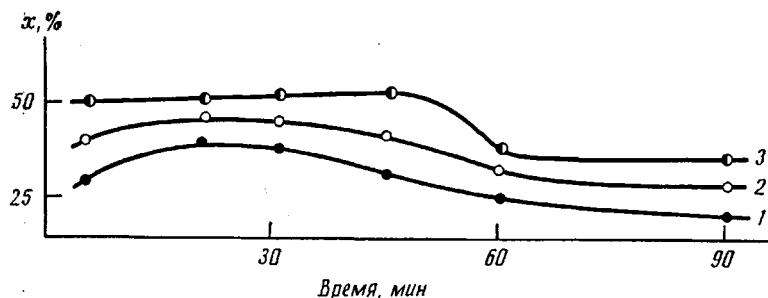
батывали хлороформом для удаления непрореагировавшего «хребтового» полимера (использованные нами для этой цели полимеры были растворимы в хлороформе). Установлено, что содержание «хребтового» полимера в продукте сохраняется постоянным при повторной экстракции после дополнительного измельчения образца.

Степень использования П-4-ВПЛ на образование блок-сополимера ВП – АН и ПВП на образование привитых полимеров определяли из отношения количества связанного ВП или ПВП к взятому в реакцию. Аналогично рассчитывали степень использования «хребтового» полимера в случае сополимера стирол – ВП. Для оценки относительного содержания АН и ВП в блок-сополимере и привитых полимерах использовали анализ на азот, содержание которого в индивидуальных компонентах 26,4 (АН) и 13,3% (ВП).

ММ полимеров рассчитывали по формулам:  $[\eta]_{\text{п-2-вп}} = 1,47 \cdot 10^{-4} M^{0,67}$  [7] (ДМФА с добавлением хлористого лития (0,1 моль/л), 25°);  $[\eta]_{\text{п-4-вп}} = 1,2 \cdot 10^{-4} M^{0,73}$  [8] (92%-ный этиловый спирт, 25°).  $[\eta]_{\text{пан}} = 2,33 \cdot 10^{-4} M^{0,75}$  [9] (ДМФА, 25°). Характеристическую вязкость блок-сополимера 4-ВП – АН и СПЛ стирол – ВП определяли в ДМФА при 25°.

Следует отметить, что отсутствие подходящих растворителей не позволило нам установить в продуктах привитой полимеризации количественное содержание гомополимеров АН, которые могут в них присутствовать вследствие возможной неполной прививки живых ПАН-цепей.

Полимеризация в системе 4-ВП – БЛ – толуол (концентрация мономера и инициатора 0,6 и 0,007 моль/л соответственно) при –20° протекает с высокой скоростью и завершается через 10 мин при достижении 100%-ной конверсии, чему отвечает ММ, равная 24 000, сохраняющаяся практически неизменной при дальнейшем выдерживании П-4-ВПЛ при –20° в течение 1,5 ч. Отсюда, однако, не следует вывод о полном отсутствии каких-либо побочных превращений П-4-ВПЛ, так как предварительное выдерживание этого агента перед введением АН несколько отражается на процессе блок-сополимеризации (рисунок). Не исключено, что это обусловлено модификацией П-4-ВПЛ за счет продуктов внутримолекулярной реакции общего типа (1), образование которых не связано с изменением ММ исходных цепей.



Влияние длительности выдерживания П-4-ВПЛ при –20° на блок-сополимеризацию в системе АН – П-4-ВПЛ – толуол при –50°: 1 – конверсия АН; 2 – выход блок-сополимера (из расчета на суммарное количество исходных 4-ВП и АН); 3 – степень использования П-4-ВПЛ. [АН]=1 моль/л; длительность блок-сополимеризации 5 мин. Приготовление П-4-ВПЛ: концентрация 4-ВП и БЛ 0,6 и 0,007 моль/л соответственно; режим: 10 мин при –90° и заданное время при –20°. x – конверсия, выход или степень использования

По литературным данным [10], полимеризация 4-ВП в этой системе в аналогичных условиях дает полимер с бимодальным ММР, что, по мнению авторов, обусловлено агломерацией растущих цепей, ведущей к прекращению роста цепи внутри агломератов при продолжении роста на их поверхности. В наших опытах при введении АН в реакционную смесь, содержащую П-4-ВПЛ, происходит ее гомогенизация, что могло бы благоприятствовать участию всех П-4-ВПЛ-цепей в образовании блок-сополимеров с АН. В изученных нами условиях это не достигается; исходные цепи используются не полностью, а «состаренные» используются даже в несколько меньшей степени, чем исходные, что на составе блок-сополимера практически не отражается (4-ВП: АН=60: 40 вес. %). Последнее об-

стоятельство не вызывает удивления, так как уменьшению степени использования ВП-цепей сопутствует близкое по масштабу падение конверсии АН (рисунок). Небольшой, но выходящий за пределы экспериментальных погрешностей максимум на кривых зависимости этих показателей от продолжительности старения свидетельствует о многоступенчатой модификации исходных агентов, ответственной за активность конечных продуктов (или их комбинаций) в процессе блок-сополимеризации.

Все же аналогия между поведением «состаренных» П-2-ВПЛ и П-4-ВПЛ невелика. Это следует, во-первых, из существенного различия в предельной конверсии АН при использовании сопоставляемых агентов в равных условиях (100 и 20% соответственно), и, во-вторых, в их отношении к ММА. Модифицированный П-2-ВПЛ обеспечивает возможность эффективного синтеза блок-сополимера 2-ВП-ММА [3], тогда как П-4-ВПЛ ни в исходном состоянии, ни после выдерживания в различных режимах (до 20 ч при 20° или 20 мин при 70°) не вызывает полимеризации ММА.

Исходя из возможности проведения реакции типа (1) за счет «чужих» живущих цепей, мы предприняли попытку синтеза привитых сополимеров при использовании растущих ПАН-цепей как атакующих агентов и ПВП и СПЛ стирол — ВП в качестве «хребтовых» макромолекул. Для этой цели в реакционную смесь АН — БЛ — ДМФА — толуол через 5–10 с после начала полимеризации АН вводили раствор «хребтового» полимера. Как следует из полученных результатов, для каждой из изученных систем могут быть найдены условия достаточно эффективного использования реагентов на образование привитых сополимеров (таблица). Насколько нам известно, возможность синтеза привитых сополимеров под действием живущих АН-цепей ранее в литературе не отмечена.

**Синтез привитых полимеров с использованием живых ПАН-цепей.**  
(Длительность 10 мин при –50°, растворитель — смесь ДМФА с толуолом)

Содержание ДМФА в растворитеle *, %	Прививаемый ПАН (синтез **)			«Хребтовый» полимер		Выход продукта, %	Содержание АН в продукте привитой полимеризации, %	Степень исполь- зования «хребто- вого» полимера, %
	длитель- ность, с	кон- вер- сия, %	M	природа	концентрация, вес. %			
30	5	14	46 000	П-2-ВП	1,0	15	71	20
70	10	100	46 000	П-2-ВП	1,0	35	67	43
30	10	48	64 000	СПЛ стирол — ВП	2,0	32	94	7
70	10	100	46 000	То же	3,0	72	94	11
70	10	100	46 000	П-4-ВП	1,0	64	69	90

\* Растворитель данного состава использовали на всех стадиях синтеза привитых полимеров.

\*\* Полимеризация под действием БЛ при концентрациях мономера и инициатора 1 и 0,01 моль/л соответственно при –50°. Конверсия и ММ поликарилонитрила определены из независимых опытов.

Такой путь синтеза привитых полимеров данного типа заслуживает особого внимания в связи с тем, что другой, казалось бы, пригодный для той же цели способ — предварительное активирование ПВП-цепей бутиллитием не привел к желаемому результату. Как нами показано, продукт взаимодействия БЛ с СПЛ стирол — ВП, полученный в толуоле при 20° в условиях полного расходования БЛ, не проявляет инициирующей активности по отношению к АН. Опыты проводили в толуоле, ДМФА или их смеси при –50°.  $[АН]=0,4\text{--}1,0$  моль/л,  $\left[\begin{array}{l} N-Li \\ | \end{array}\right]=0,003\text{--}0,01$  экв/л

и длительности процесса до 60 мин. Этот факт согласуется с уже отмеченной нами ранее неспособностью литийамидных производных ПВП вызывать полимеризацию АН [3].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Krasnoselskaya I. G., Erussalimsky B. L. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. S. 191.
2. Krasnoselskaya I. G., Erussalimsky B. L. // Acta Polymerica, 1986. B. 37. № 2. S. 72.
3. Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1961.
4. Berger W., Steinbrecher K., Adler H.-J., Krasnoselskaya I. G., Ljubimova G. V., Erussalimsky B. L. // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 7. S. 396.
5. Красносельская И. Г., Туркова Л. Д., Штейнбрехер К., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1009.
6. Красносельская И. Г., Ганкина Э. С., Беленъкий Б. Г., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 999.
7. Arichi S., Matsuura H., Tanimoto Y., Murata H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. V. 39. № 3. P. 439.
8. Boyes A. G., Strauss U. P. // J. Polymer Sci. 1956. V. 22. № 102. P. 463.
9. Cletland R., Stockmayer W. // J. Polymer Sci. 1955. V. 17. № 90. P. 473.
10. Spiegelman P. P., Parrawano G. // J. Polymer Sci. A-2. 1964. № 5. P. 2245.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13.VIII.1986

УДК 541.64:542.944

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Уразбаев В. Н., Панчешникова Р. Б., Минскер К. С.

Термические и некоторые эксплуатационные свойства хлорсодержащих полимеров в значительной степени определяются содержанием и химическим строением дефектных группировок в составе макромолекул [1]. Настоящая работа посвящена изучению химического строения аномальных группировок и установлению их влияния на термостабильность хлорированного полиэтилена (ХПЭ).

Использовали ХПЭ с содержанием хлора 34–40 вес.%, полученный хлорированием аналогично [2] ПЭНП ( $[C=C]=6 \cdot 10^{-4}$  моль/моль ПЭ, количество разветвлений  $\sim 6 \cdot 10^{-2}$   $C_3H_3$ /моль полимера) как в растворе тетрахлорэтана, так и в водной суспензии. Фракционирование ХПЭ по ММ осуществляли методом дробного осаждения в системе толуол – гексан. Средневесовую ММ определяли для узких фракций ХПЭ методом светорассеяния (растворитель – ТГФ,  $298 \pm 0,1$  К). Характеристическую вязкость  $[\eta]$  измеряли в вискозиметре Уббеледе при малом напряжении сдвига. Методики фракционирования, а также оценки  $[\eta]$  и  $M_w$  приведены в работе [3]. ММ ХПЭ определяли по уравнению [4]

$$[\eta] = 1,72 \cdot 10^{-3} M_{\eta}^{0,51} \quad (1)$$

Кинетику реакции озона с ХПЭ изучали в растворах  $CCl_4$  в барботажном реакторе, измеряя концентрацию  $O_3$  на входе и выходе из реактора на приборе АДС-4 при концентрации  $O_3$  в кислороде  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  моль/л. Общее содержание связей  $C=C$  и константу скорости реакции взаимодействия  $O_3$  с ненасыщенными группировками  $C=C$  оценивали согласно [5].

Содержание внутренних ненасыщенных связей  $C=C$  в макромолекулах  $\bar{\gamma}$  определяли по снижению  $[\eta]$  после окислительного озонолиза образцов в растворе циклогексанона аналогично [6] с использованием уравнения

$$\bar{\gamma} = \frac{M_z}{M_{\eta}} \left[ \left( \frac{\eta_0}{\eta} \right)^{1/\alpha} - 1 \right], \quad (2)$$

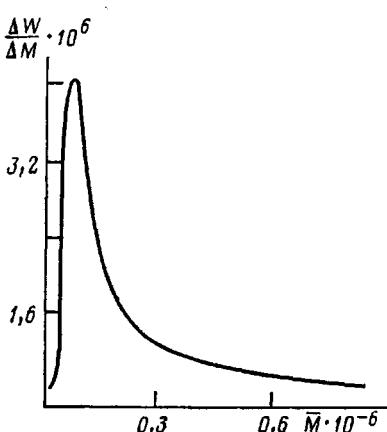


Рис. 1. Кривая ММР образца ХПЭ