

14. De Gennes P. G., Pincus P. // J. Phys. Letters. 1983. V. 44. № 7. P. 241.  
 15. Бирштейн Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1828.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13.VII.1987

УДК 541.64 : 542.952

## СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — АКРИЛОНИТРИЛ

Новоселова А. В., Орлова Г. А., Ерусалимский Б. Л.

Среди привитых сополимеров, полученных в анионных системах заметное место занимают продукты взаимодействия ПММА с полистириллитием [1, 2]. В настоящей работе была предпринята попытка проведения аналогичной реакции для синтеза привитых сополимеров ПММА под действием «живущего» ПАН. В данном случае такой способ оказался гораздо менее эффективным, так как активные цепи, образующиеся при полимеризации акрилонитрила (АН) под действием литиевых инициаторов отличаются от полистириллития несравненно меньшей стабильностью. К подобным результатам привела и полимеризация АН в присутствии ПММА. Более успешным оказалось активирование ПММА *n*-бутиллитием (БЛ) и применение таких активированных цепей (ПММА\*) в качестве инициаторов полимеризации АН. Сопоставление результативности упомянутых выше способов прививки АН к ПММА составляет предмет настоящего сообщения.

Подготовка реагентов и общая методика работы описаны в работах [3, 4]. Дополнительные детали эксперимента приведены в табл. 1, 2.

**Двухстадийная прививка с использованием короткоживущих АН-цепей.** Для иллюстрации этого способа приведем данные одного из типичных опытов. Полимеризацию АН осуществляли под действием *трет*-бutoксигидрида лития (БОЛ) в ДМФА при  $-50^{\circ}$  и концентрациях реагентов 0,8 и 0,015 моль/л соответственно. Через 15 с после начала полимеризации (время, существенно превышающее необходимое для полной конверсии АН) в реакционную смесь ввели при той же температуре раствор 0,03 г ПММА в ДМФА, что отвечает концентрации 0,02 моль/л в общем объеме

Таблица 1

Полимеризация АН в присутствии ПММА  
( $[\eta]$  ПММА 0,7; конверсия АН 100%)

Опыт, №	Ини- циатор	Раствори- тель	Т°	Концентрация, моль/л			Время, мин	Продукт реакции		Степень исполь- зования ПММА, %
				иници- атор	АН	ПММА (из расче- та на звено ММА)		$[\eta]$	ПММА, вес.%	
1	БОЛ	ДМФА	-50	0,015	0,9	0,02	30	2,4	2,4	40
2	БОЛ	ДМФА	20	0,015	0,6	0,02	30	0,7	0,7	5
3	БЛ	ДМАА	-20	0,1	0,9	0,04	10	0,1	1,6	21
4	БЛ	Толуол	-50	0,1	0,7	0,04	60	0,3*	0,2	2,3

\* Из продукта реакции выделена спиртовая фракция (18%), содержащая 2,5% ММА по весу, что составляет 15% от исходного ПММА.

Таблица 2

**Условия активирования ПММА (растворитель толуол, температура активирования  $-50^\circ$ ) и полимеризация АН под действием ПММА\* (растворитель ДМФА, температура полимеризации  $-50^\circ$ , продолжительность 5 мин)**

№ опыт.	Стадия активирования					Стадия прививки				Степень использования ПММА, %	
	ПММА		БЛ, моль/л	Условия выдерживания		АН		привитой сополимер			
	[ $\eta$ ]	концентрация, моль/л из расчета на 1 звено ММА		т°	время, ч	концентрация, моль/л	конверсия, %	[ $\eta$ ]	содержание ПММА, вес. %		
5	0,1	0,3	0,03	-50	0,5	1,0	100	2,2	5,0	8,3	
6	0,1	0,2	0,02	-50	0,5	1,0	100	0,8	6,3	17,5	
7	0,1	0,1	0,01	-50	0,5	1,0	100	2,7	5,1	23,4	
8	0,7	0,03	0,007	-50	0,5	0,8	100	2,1	6,8	80,0	
9	0,1	0,3	0,03	20	24	1,0	100	1,7	5,5	9,0	
10	0,1	0,3	0,03	20	24	0,7	100	1,2	5,3	10,0	
11	0,1	0,3	0,03	20	48	1,0	5	—	4,8	0,4	
12 *	0,1	0,3	0,03	20	48	0,9	100	0,3	1,3	2,0	

\* Температура полимеризации АН  $-10^\circ$ ,

из расчета на 1 звено ММА. Значение [ $\eta$ ] ПММА составляло 0,7. Через 30 мин реакционную смесь дезактивировали подкисленным ДМФА. Содержание ПММА в конечном продукте, освобожденном от непрореагировавшего полимера экстрагированием хлороформом, составило  $\sim 2$  вес. %. Это отвечает степени использования ПММА на образование привитого полимера 24% от исходного количества.

Естественно, что следствием малой продолжительности жизни АН-цепей должно быть присутствие в конечном продукте некоторой порции гомополимеров АН. Оценить их содержание, что связано с определенными затруднениями [3], не удалось.

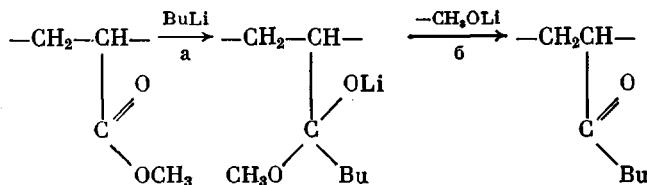
**Полимеризация АН в присутствии ПММА.** Результаты проведенных опытов сведены в табл. 1. Видно, что наиболее благоприятны для прививки АН гомогенные условия и низкая температура, на что указывает степень использования ПММА. Его низкое содержание в привитом сополимере обусловлено выбором концентрационного отношения АН : ПММА, удобным для проведения экспериментов. Обнаруженное в опытах 2–4 существенное понижение значения [ $\eta$ ] против исходного может быть в принципе приписано преимущественному взаимодействию АН-цепей с низкомолекулярными фракциями, содержащимися в ПММА; в пользу их наличия свидетельствует сравнительно широкое ММР использованного в работе ПММА ( $M_w/M_n \approx 2$ ).

При данном способе синтеза привитых сополимеров не исключена возможность взаимодействия БЛ (опыты 3, 4) не только с АН, но и с ПММА. Однако для использованных условий вторую реакцию трудно считать конкурентоспособной с полимеризацией АН, протекающей с чрезвычайно высокой скоростью и завершающейся за доли секунды [5, 6].

Как и в случае двухстадийной прививки, здесь не может быть полностью исключено образование гомополимеров АН. Однако относительная роль этого явления при данном пути синтеза должна быть меньшей, поскольку спонтанная дезактивация живущих АН-цепей может здесь протекать только параллельно с их прививкой к ПММА.

**Прививка АН к предварительно активированному полимеру (ПММА\*).** При активировании ПММА учитывалась неизбежность превращения продукта первичного взаимодействия реагентов (стадия а) в неактивную

макромолекулу, образующуюся при отщеплении метоксида лития (стадия б)



Мы рассчитывали на относительно медленное течение стадии (б) и на сохранение некоторой доли продукта стадии (а) ПММА\* в системе к моменту введения в нее АН. Присутствие метоксида лития не вызывает осложнений, так как этот агент лишь чрезвычайно медленно инициирует полимеризацию АН в низкотемпературной области, что следует из данных контрольных опытов<sup>1</sup>.

Условия проведения опытов и их результаты отражает табл. 2. Этот итог свидетельствует о заметном преимуществе данного пути синтеза целевых продуктов перед двумя предыдущими. Во-первых, здесь удалось повысить как степень использования активного агента, так и содержание ПММА в привитом сополимере (опыты 6–8). Во-вторых, этот способ приводит к привитым сополимерам, свободным от содержания гомополимеров АН; продолжительность контакта между реагентами на стадии активирования вполне достаточна для полного расходования ЕЛ на реакцию (а). Что же касается непрореагированного ПММА, то удаление его легко обеспечивается экстрагированием хлороформом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ремпн П., Волков В. И., Парро Ж., Садрон Ш. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 10. С. 1522.
2. Андреева Г. А., Коротков А. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 95.
3. Novoselova A. V., Artamonova I. L., Vinogradova S. I., Orlova G. A., Erussalimsky B. L. // Acta Polymerica 1986. В. 37. № 6. С. 381.
4. Новоселова А. В., Орлова Г. А., Нестерова Н. С., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 419.
5. Erussalimsky B. L., Novoselova A. V. Faserforsch. und Textiltechn. 1975. В. 26. № 6. С. 293.
6. Berger W., Adler H. // Makromolek. Chem. Symp. 1986. В. 3. С. 301.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13.VII.1987

<sup>1</sup> Метоксид лития не образует даже следов ПАН в тех условиях, которые мы использовали для прививки АН к ПММА\* (табл. 2). Только многочасовое выдерживание реакционной смеси АН (1 моль/л) – метоксид лития (0,03 моль/л) – ДМФА обеспечивает высокий выход полимера при  $-50^\circ$ .