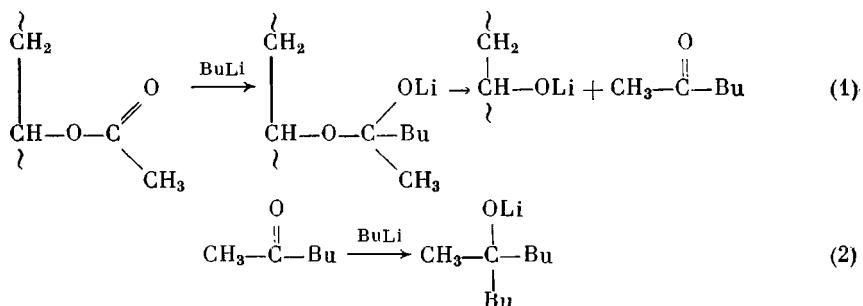


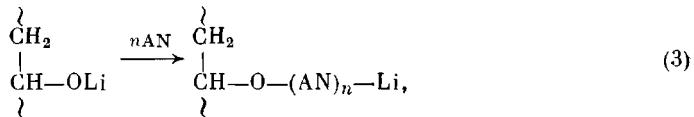
**ПРИВИВКА АКРИЛОНИТРИЛА К ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТУ,
АКТИВИРОВАННОМУ *н*-БУТИЛЛИТИЕМ**

Артамонова И. Л., Барановская И. А., Виноградова С. И.,
Кленин С. И., Малахова И. И., Ерусаалимский Б. Л.

Среди немногих случаев прививки акрилонитрила (АН) к полярным макромолекулам в анионных системах синтез привитых полимеров ПВА — АН пока в литературе не зафиксирован. Предпринимая такую попытку, мы исходили из возможности активирования ПВА под действием *н*-бутиллития (БЛ), приводящего к образованию литийоксидных групп на «хребтовой» цепи. При этом следовало считаться с параллельным образованием метилбутилкетона (реакция (1)), также способного к взаимодействию с БЛ с возникновением дибутилметилкарбинолята лития (реакция (2))



Для исключения образования гомополимеров АН как следствия реакции (2) мы проводили активирование ПВА при отношениях звено ПВА: БЛ, не меньшем 15. При варьировании экспериментальных условий и концентрации реагентов нам удалось получить ряд привитых полимеров, существенно различающихся как по составу, так и по структуре. Как следует из их ММ и других физических параметров, основной реакции прививки, которую отражает следующее уравнение:



сопутствуют дополнительные превращения, существенно усложняющие структуру конечных продуктов. В настоящей статье эти результаты изложены вместе с попыткой интерпретации обнаруженных эффектов.

Подготовка растворителей, АН и синтез БЛ описаны в работах [1, 2]. Промышленный образец ПВА с $M=8 \cdot 10^5$ после просушивания в вакууме при 40° подвергали дробному высаждению из ацетонового раствора в воду; была выделена узкая фракция с $M=5 \cdot 10^5$. Активирование ПВА проводили в колбе под аргоном при энергичном перемешивании. Варьирование условий прививки в разных опытах отражает табл. 1. По окончании активирования ПВА в толуоле исходный растворитель отгоняли, и в реактор вводили ДМФА. При активировании ПВА в среде ТГФ после проведения реакции добавляли ДМФА, далее ТГФ частично или полностью отгоняли. Затем в реактор в течение 1–2 с вводили АН, полимеризацию которого обрывали растворителем, подкисленным HCl. Во всех случаях, кроме опытов 1 и 3 (табл. 1), полимеры высаждали в воду.

В опытах 1 и 3, проведенных соответственно в толуоле и в ТГФ без замены растворителя, для высаждения использовали петролейный эфир. Для общей характеристики состава конечных продуктов применяли ТСХ согласно методике, описанной в работе [3]. Содержание АН оценивали по анализу на азот и по инкременту показателя преломления (рефрактометр ИРФ-23 с дифференциальной кюветой). Светорассеяние измеряли на фотогониометре «Sofica» по стандартной методике [4].

Таблица 1

Условия получения ПВА * и прививки к нему АН

Опыт, №	Звено ПВА, моль/л	Мольное отношение звено ПВА : БЛ	Растворитель	Т°	Время, мин	
					стадия активирования	
1	0,30	20	Толуол	-10 20	10 15	
2	0,30	40	»	-10 20	1 30	
3	0,15	30	ТГФ	-30	30	
4	0,44	20	»	-30	5	
5	0,16	15	»	-30	20	
6	0,15	25	»	-30	45	
7	0,15	25	»	-30	40	
8	0,10	20	»	-30	60	
9	0,10	40	»	-30	45	

Опыт *, №	АН, моль/л	Растворитель	Т°	Время, мин	Конверсия, %		Содержание АН в нефракционированном продукте, вес. %
					суммарная	АН	
стадия прививки							
1	0,30	Толуол	-10	20	65	10	5
2	0,24	ДМФА	-10	30	83	40	15
3	0,45	ТГФ	-30	45	60	12	8
4	0,22	ТГФ : ДМФА = 1 : 1	-10	5	100	100	38
5	0,25	ТГФ : ДМФА = 1 : 2	-10	15	90	80	38
6	0,40	ДМФА	-10	45	92	86	27
7	0,15	»	-10	30	92	88	42
8	0,27	»	-10	60	100	100	60
9	0,10	»	-30 -15	60 30	90	64	23

Примечание. В опытах 1—4 использовали ПВА с $M=8 \cdot 10^5$, в опытах 5—9 — узкую фракцию с $M=5 \cdot 10^5$.

с учетом особенностей исследуемых полимеров. Седиментационный анализ привитых полимеров проводили на ультрацентрифуге МОМ-3180 (Будапешт) при концентрации растворов 0,5—0,06 г/дл и скорости вращения ротора 45 000 об/мин; результаты обрабатывали по известной методике [5].

В работе использовали исходный ПВА и выделенную из него узкую фракцию из расчета на образование во втором случае привитых полимеров гребнеобразной структуры на узкой основе с различным числом и длиной боковых цепей. Условия получения активированного ПВА (обозначаемого далее ПВА*) и прививки к нему акрилонитрила (АН) приведены в табл. 1.

Независимо от природы исходного растворителя ПВА* представляет собой микрогель, и полимеризация в отсутствие ДМФА протекает в гетерогенных условиях, что не обеспечивает высокой конверсии мономера (опыты 1 и 3). Гораздо эффективнее в этом отношении процессы, протекающие в ДМФА или в смешанном растворителе ТГФ — ДМФА.

При экстрагировании полученных продуктов ацетоном была обнаружена их неоднородность. Фракции, растворимые в ацетоне, представляют собой, по данным ТСХ, смесь привитого полимера с не участвовавшим в прививке ПВА и содержат от 5 до 25% звеньев АН. Содержание АН в нерастворимых фракциях составляет примерно от 40 до 80%; несколько примеров приведено в табл. 2.

Таблица 2

Фракционный состав некоторых из привитых полимеров

Опыт, № *	Фракция				Опыт, № *	Фракция				
	растворимая в ацетоне		нерасторимая в ацетоне			растворимая в ацетоне		нерасторимая в ацетоне		
	вес. %	AH, вес. %	вес. %	AH, вес. %		вес. %	AH, вес. %	вес. %	AH, вес. %	
1	85	0	15	37	6	77	10	23	82	
2	67	4	33	40	7	30	18	70	51	
4 **	37	10	63	67						

* Здесь и в табл. 3 нумерация по табл. 1.

** Незэкстрагированный полимер, освобожденный от геля, содержал 61% AH.

Таблица 3

Молекулярные параметры привитых полимеров ПВА – AH и исходного ПВА

Опыт, №	$[\eta]$, дл/г	$M_w \cdot 10^6$ ($\pm 10\%$)	AH, вес. % (по рефракции)	$A_2 \cdot 10^4$	$(\bar{R}^2)^{1/2}$, Å (± 100)
5	0,80	2,5	88	3,8	1000
6	0,90	1,4	70	1,0	850
7	0,77	4,0	61	1,7	2500–3000
7 *	0,67	3,5	18	2,0	2000
7 **	0,85	2,5	50	1,5	1400
8	0,64	1,8	62	6,0	2200
9	0,60	1,2	51	0,5	930
Исходный ПВА	1,1	0,5	0	4,0	440

* Фракция, растворимая в ацетоне.

** Фракция, нерастворимая в ацетоне.

Для оценки молекулярных параметров привитых полимеров использовали диметилформамидные растворы продуктов, освобожденные от микрогелей путем фильтрования. Такие продукты отличаются более высоким содержанием звеньев AH. Одной из причин возникновения микрогелей (специальному изучению их не подвергали) может быть присутствие в них заметной доли звеньев $-\text{CH}_2\text{CHON}-$, образующихся за счет непрореагировавших литийоксидных групп ПВА*. В пользу этого предположения свидетельствует то обстоятельство, что гидролизованный ПВА*, даже полученный при минимальном из использованных соотношений между ПВА и БЛ, отличается от исходного ПВА нерастворимостью в ДМФА.

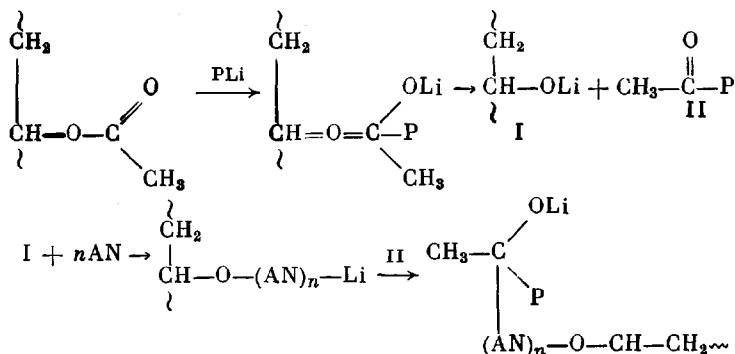
Основной интерес представляют молекулярные параметры продуктов, полученных при прививке AH на узкую фракцию ПВА и свободных от нерастворимых полимеров. В числе этих параметров наряду с обычными ММ-характеристиками были определены значения показателя ветвления $g = [\eta]_p / [\eta]_l$, где $[\eta]_p$ и $[\eta]_l$ – характеристические вязкости разветвленных и линейных образцов одной и той же ММ, среднеквадратичного радиуса инерции макромолекулы $(\bar{R}^2)^{1/2}$, второго вириального коэффициента A_2 и константы седиментации S_0 . Часть полученных результатов иллюстрирует табл. 3.

Реализация реакции прививки следует прежде всего из пониженных значений $[\eta]$ конечных продуктов по сравнению с той же характеристикой исходного ПВА при противоположном соотношении между значениями M_w сопоставляемых полимеров. К тому же выводу приводят низкие значения g (0,1–0,4). Что же касается констант S_0 , то пока могли быть оценены только их средние значения, которые мало информативны, так как

изученные образцы оказались неоднородными по составу, ММ и структуре. Тем не менее заслуживает внимания проявление на некоторых из седиментограмм нескольких пиков, свидетельствующее о полимодальности ММР соответствующих полимеров. Эта особенность распространяется не на все образцы, приведенные в табл. 3, но широкое ММР является их общей чертой. По качественной оценке значения M_z/M_w лежат в пределах от 3–5 (опыт 6) до 10–15 (опыт 7).

Как видно, прививка АН на узкую фракцию ПВА не привела к образованию полимеров с заданной степенью ветвления, для регулирования которой мы варьировали соотношение между реагентами (табл. 1).

Отсутствие корреляции между M_w и весовой долей АН, большие значения $(\bar{R}^2)^{1/2}$, широкое ММР вместе с уже рассмотренными выше данными свидетельствуют о протекании наряду с реакцией (3) дополнительных превращений, вызывающих образование более сложных макромолекул. С учетом содержания в них меньшей доли АН по сравнению с ожидавшейся на основании значений M_w допустимой кажется следующая схема превращений, в которой Р – полимерный фрагмент конечного продукта реакции (3):



Вероятность таких усложнений согласуется с данными для растворимой в ацетоне фракции опыта 7 (табл. 3). Здесь значение M_w привитого полимера превышает ту же характеристику исходного ПВА в 7 раз, хотя содержание АН в этой фракции составляет всего 18%. В том же смысле показательны результаты других опытов, фигурирующих в табл. 3.

Таким образом, итог настоящей работы свидетельствует о реальности синтеза привитых полимеров ПВА – АН на основе использованной нами методики. Вместе с тем вторичные реакции, протекающие в выбранных условиях, значительно усложняют структуру образующихся макромолекул и затрудняют их исследование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новоселова А. В., Вольф-Магдебургская С. М., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2621.
2. Артамонова И. Л., Ерусалимский Б. Л. // Карбоцепные полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1977. С. 83.
3. Ганкина Е. С., Ефимова И. И., Кевер Ж. Ж., Беленкий В. Г. // Talanta. 1987. V. 34. № 1. Р. 167.
4. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л., 1986. 288 с.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. // Структура макромолекул в растворе. М., 1964. 719 с.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
21.VII.1988