

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. И. Г. Красносельская, Л. Д. Туркова, И. А. Бараповская,  
С. И. Кленин, Б. Л. Ерусалимский

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРОВ,  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ «ЖИВУЩИХ» ЦЕПЕЙ  
С ПОЛИВИНИЛПИРИДИНАМИ**

Полимеризация акрилонитрила, инициированная трибутилдимагний-иодидом и его комплексами в толуоле в присутствии поли-2-винилпиридина, поли-2-метил-5-винилпиридина и сополимера стирола с 2-винилпиридином приводит к образованию привитых полимеров. Методом пиролитической газовой хроматографии оценено число узлов разветвления, приходящихся на основную цепь. Получены молекулярные параметры некоторых из синтезированных привитых полимеров.

Возможность синтеза привитых полимеров путем взаимодействия короткоживущих анионных полиакрилонитрильных цепей с поливинилпиридинами была ранее установлена при проведении этой реакции в системе *n*-бутиллитий — акрилонитрил (АН) — ДМФА — толуол, в которую через короткое время после начала полимеризации вводили раствор атакуемого полимера [1]. Характеристика полученных продуктов ограничилась их суммарным составом.

В настоящей работе полимеризацию АН, инициируемую трибутилдимагнийиодидом (ТБМ) и его комплексами с электронодонорами пиридинового ряда в толуоле, проводили в присутствии поливинилпиридиновых соединений, что обеспечило более полное использование «живущих» полиакрилонитрильных цепей на реакцию прививки. Наряду с этим было предпринято всестороннее изучение синтезированных привитых полимеров различными методами. Полученная информация привела к уточнению механизма образования привитых макромолекул.

Толуол очищали обычным способом [2] и хранили над ТБМ. АН, 2-винилпиридин (ВП), 2-метил-5-винилпиридин (МВП) и пиридин перегоняли, сушили гидридом кальция и дважды переконденсировали на новую порцию гидрида кальция. ТБМ синтезировали по известной методике [3] и использовали в виде гентановых растворов концентрации 0,5–0,6 экв/л.

Полимеризацию проводили в ампулах под аргоном, свежеперегнанные реагенты вводили из сосудов Шленка. Синтез привитых полимеров проводили аналогично, но предварительно вводили в тренированную ампулу в токе аргона навеску ПВП, ПМВП или статистического сополимера стирола с ВП (содержание ВП 11 вес. %), после чего ампулу с содержимым вакуумировали в течение не менее 2 ч. Реакционную смесь, содержащую ПАН или привитой полимер, дезактивировали этанолом, подкисленным соляной кислотой. ПАН высаживали в петролейный эфир, привитые полимеры — в хлороформ, освобождая их таким образом от непрореагировавшего винилипирдинового полимера и олигомерных продуктов полимеризации АН.

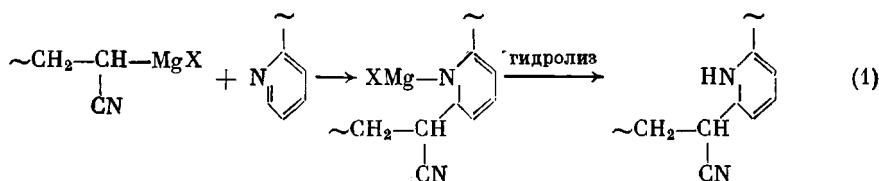
Характеристическую вязкость полимерных продуктов определяли в ДМФА при 25°, ММ полиакрилонитрила рассчитывали по формуле  $[\eta] = 2,33 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.75}$  [4], ПВП — по формуле  $[\eta] = 1,47 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.67}$  [5], ПМВП — по формуле  $[\eta] = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.78}$  [6]. Эффективность инициирования  $F_i$  определяли из отношения расчетного значения молекулярной массы к экспериментальной.

Полимеры анализировали методом пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) на хроматографе «Цвет-100» с пиролитической ячейкой, описанной в работе [7]. Продукты термической деструкции разделяли на колонке с 20% нитрилопропионитрила на Сферахроме-3 (температура термостата 110°, испарителя 190°, скорость гелия 50 мл/мин) с пламенно-ионизационным детектором. Пиролиз проводили после удаления следов мономера (240°) при 510°. Оптимальные условия разложения и разделения конечных продуктов предварительно подбирали.

Содержание АН в привитых полимерах оценивали по анализу на азот и по инкременту показателя преломления (рефрактометр ИРФ-23 с дифференциальной кюветой). Светорассеяние измеряли на фотогониометре «Sofica» по стандартной методике [8] с учетом особенностей исследуемых полимеров. Седиментационный анализ полимеров осуществляли 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 [9].

Прививку ПАН проводили к ПВП, ПМВП и сополимеру стирол — винилпиридин, содержащему 11% ВП. Все они были получены радикальной полимеризацией. В качестве электронодонора использовали пиридин, ВП и МВП. Условия проведения полимеризации и ее основные результаты отражает табл. 1.

В ИК-спектрах привитых полимеров обнаружено смещение полос поглощения, относящихся к пиридиновым циклам, от 1026, 1139, 1418, 1494 и 1610 см<sup>-1</sup> к 1048, 1152, 1458, 1503 и 1623 см<sup>-1</sup> соответственно (табл. 1, образец 2), что согласуется с механизмом прививки, показанным ниже на примере ПВП



В табл. 2 приведены молекулярные параметры некоторых из продуктов, вошедших в табл. 1. Значительное повышение значения  $\bar{M}_w$  по сравнению с  $\bar{M}_n$  исходной хребтовой молекулы наряду с низким значением фактора  $g^1$  свидетельствует о большом числе пиридиновых циклов, участвовавших в реакции (1). К тому же выводу привели данные по количественной оценке числа таких циклов, для чего была использована специально разработанная методика, основанная на применении ПГХ. Суть данной методики, подробно описанной в работе [10], состоит в обнаружении в пирограммах привитых полимеров пика (пик A на рисунке), относя-

Таблица 1

Условия получения и общая характеристика привитых полимеров  
 $([AH]=1,5 \text{ моль/л}, [TBM]=0,01 \text{ экв/л}, [\text{ЭД}]^* = 0,05 \text{ моль/л}, [\text{ЭД}]:[\text{Mg}]=10,$   
 $[AH]:[\text{хребтовый полимер}]=10 \text{ моль/осново-моль}; \text{растворитель толуол};$   
 $\text{температура полимеризации } -75^\circ)$

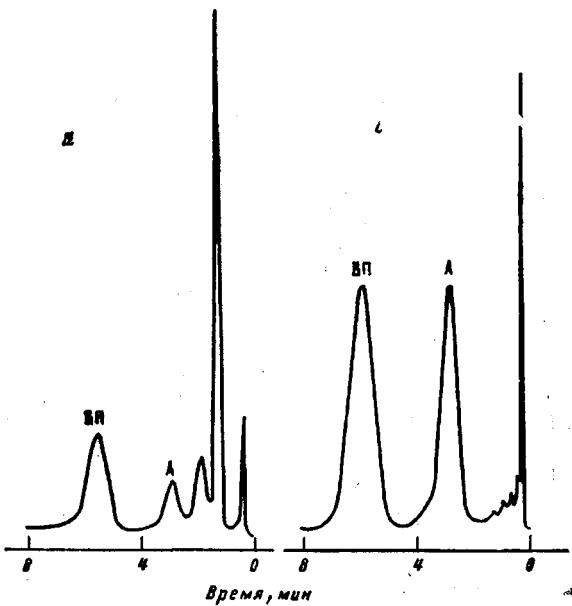
| Опыт, № | Инициатор          | Природа   | $[\eta]$ ,<br>дл/г | $M \cdot 10^{-5}$ | Время поли-<br>мериза-<br>ции **, мин | Со-<br>держа-<br>ние АН,<br>вес. % |                   |     |                |
|---------|--------------------|---|--------------------|-------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-----|----------------|
|         |                    |   |                    |                   |                                       |                                    | хребтовый полимер |     | сополи-<br>мер |
| 1       | ТБМ                | ПВП   | 0,80               | 3,80              | 5(10)                                 | 83                                 | 0,70              | 61  | 67             |
| 2       | ТБМ – ВП           | ПВП   | 0,80               | 3,80              | 30(30)                                | 80                                 | 0,70              | 50  | 67             |
| 3       | ТБМ – МВП          | ПВП   | 0,80               | 3,80              | 60(60)                                | 80                                 | 0,70              | 65  | 87             |
| 4       | ТБМ – пи-<br>ридин | ПВП   | 0,80               | 3,80              | 10                                    | 91                                 | 0,80              | 65  | 34             |
| 5       | ТБМ                | ПМВП  | 0,73               | 0,87              | 30                                    | 25                                 | Нераст-<br>ворим  | 2,5 | 46             |
| 6       | ТБМ                | ПМВП  | 0,73               | 0,87              | 5(30)                                 | 45                                 | »                 | 8   | 55             |
| 7 ***   | ТБМ                | Статистиче-<br>ский сополи-<br>мер стирол –<br>ВП | 0,92               | —                 | 5(10)                                 | 70                                 | 2,45              | 45  | 51             |

\* Электронодонор.

\*\* В скобках указано время (мин) дополнительной выдержки при  $-20^\circ$ .

\*\*\*  $[AH]:[\text{хребтовый полимер}]=5$  (в молях на сумму звеньев стирола и ВП).

<sup>1</sup>  $g=[\eta]_{\text{разв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ , где  $[\eta]_{\text{лин}}$  – характеристическая вязкость, которая вычисляется по формуле  $[\eta]=2,33 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.75}$  при использовании  $\bar{M}_w$ , определенной методом светорассеяния.



Пирограммы привитого полимера (табл. 1, образец 2) (а) и модельного соединения, полученного прививкой виниллипидиновых звеньев к ПВП (б)

щегося к узловым звеньям, т. е. к пиридиновым циклам, участвовавшим в реакции прививки ПАН-цепей. На этом основании отношение площадей пиков, характеризующих узловые и не затронутые прививкой виниллипидиновые звенья, было принято за критерий оценки среднего числа ветвлений, приходящихся на хребтовую макромолекулу. Результаты расчетов, выполненных таким путем на четырех примерах, приведены в табл. 3. Как из них следует, повышенная степень разветвленности привитого полимера, полученного в опыте 2, хорошо согласуется с низким значением  $g$ -фактора этого полимера (табл. 2). Оценить молекулярные параметры привитых полимеров МВП – АН не удалось вследствие их нерастворимости.

Исходя из степени использования хребтового полимера на реакцию прививки (табл. 1), мы оценили эффективность этой реакции  $F_n^2$  для нескольких случаев (табл. 3) и сопоставили ее с эффективностью иници-

Таблица 2

Молекулярные параметры привитых полимеров

| Опыт, №<br>(по табл. 1) | $[\eta]$ , дл/г | $\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$ | Мольный состав<br>привитого полимера<br>АН : ВП |                     | $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}, \text{ \AA}$ | $S_0 \cdot 10^{13},$<br>$\text{с}^{-1}$ | $g$  |
|-------------------------|-----------------|---------------------------|---|---------------------|--|---|------|
|                         |                 |                           | элемент-<br>ный<br>анализ                       | рефракто-<br>метрия |  |   |      |
| 1                       | 0,70            | 0,85                      | 83 : 17   | 82 : 18             | 750  | 6,67                                    | 0,07 |
| 2                       | 0,70            | 1,20                      | 80 : 20   | 80 : 20             | 1100                                       | 5,00                                    | 0,05 |
| ПВП («хре-<br>бет»)     | 0,80            | 0,27                      | 0 : 100   | –                   | 160  | 3,85                                    | –    |
| 7                       | 2,45            | 1,50                      | 70 : 30 *                                       | –                   | 780  | 3,60                                    | –    |
| Сополимер               | 0,92            | 0,57                      | 0 : 100 *                                       | –                   | 400  | 3,35                                    | –    |

\* АН — сополимер.

<sup>2</sup>  $F_n$  представляет собой мольное отношение числа узловых звеньев в привитом полимере к числу связей Mg–C взятого в реакцию инициатора.

Таблица 3

**Характеристика привитых полимеров**  
 (Условия синтеза приведены в табл. 1)

| Опыт,<br>№<br>(по<br>табл. 1) | Частота<br>прививки | Мольное отно-<br>шение АН : ви-<br>нилпиридиновое<br>соединение (по<br>данным элемент-<br>ного анализа) | Число<br>узловых<br>звеньев<br>на хребте | Суммар-<br>ная ММ<br>привив-<br>шегося<br>ПАН<br>$M \cdot 10^{-6}$ | $M \cdot 10^{-6}$<br>привитого<br>полимера | $M_w \cdot 10^{-4}$<br>привитого<br>полимера | Эффектив-<br>ность<br>прививки,<br>% |
|-------------------------------|---------------------|---|--|--|--|--|--------------------------------------|
| 2 *                           | 7                   | 56 : 8  | 310                                      | 0,9200   | 1,1800                                     | 1,20   | 100                                  |
| 5                             | 30                  | 19 : 31   | 24                                       | 0,0242   | 0,1112                                     | —  | 22                                   |
| 6                             | 10                  | 19 : 11   | 66                                       | 0,0665   | 0,1535                                     | —  | 75                                   |
| 7                             | 7                   | 332 : 8   | 75                                       | 1,3250   | 1,895                                      | 1,50   | 20                                   |

\* Для расчета использовали  $\bar{M}_w$  хребта (табл. 2).

*Примечание.* Частота прививки — число не затронутых прививкой звеньев ВП или МВП хребта на 1 узловое звено. Число узловых звеньев на хребте рассчитано из величин частоты прививки и ММ хребта, суммарная ММ привившегося ПАН — из данных элементного анализа привитого полимера и числа узловых звеньев на хребте, ММ привитого полимера — из величин суммарной ММ привившегося ПАН и ММ хребта, эффективность прививки — из величин степени использования хребтового полимера (см. табл. 1), числа привившихся цепей ПАН и концентрации инициатора.

рования  $F_n$  полимеризации АН в тех же условиях. Для полимера, полученного в опыте 2, значения  $F_n$  и  $F_w$  оказались равными 100 и 1,7% соответственно. Такой результат можно принять за указание на практическое полное использование «живущих» ПАН-цепей (в том числе и олигомерных) на взаимодействие с ПВП и следовательно, за косвенное свидетельство в пользу отсутствия гомо-ПАН в данной системе. При прививке ПАН к ПМВП значения  $F_n$  ниже 100% (табл. 3, опыты 5 и 6). Поэтому здесь нельзя исключать вероятность образования гомо-ПАН.

Некоторую информацию о полноте прививки «живущих» ПАН-цепей дают результаты изучения продукта прививки этих цепей к сополимеру стирол — винилпиридин (табл. 1, опыт 7). Его характеристики, определенные методами ПГХ и светорассеяния, приведены в табл. 2. Показано, что ММ привитого полимера, рассчитанная из значения  $\bar{M}_w$  хребта и данных по составу ( $1,89 \cdot 10^6$ ), несколько больше, чем  $\bar{M}_w$ , определенная экспериментально —  $1,50 \cdot 10^6$  (табл. 3).

Более высокое значение расчетной ММ по сравнению с  $\bar{M}_w$  может быть обусловлено наличием гомо-ПАН в продукте прививки, завышающего содержание АН в суммарном составе, по которому рассчитывали молекулярную массу привитого полимера. С наличием гомо-ПАН в изученном продукте согласуется малая эффективность прививки — 20% (табл. 3) и относительно высокая характеристическая вязкость обсуждаемого полимера — 2,4 дл/г (табл. 1). Для привитых полимеров характерно пониженное значение  $[\eta]$  по сравнению с линейными той же ММ.

Другой вариант, являющийся особым случаем синтеза привитых полимеров, состоит в последовательном (и отчасти параллельном) протекании реакций полимеризации и прививки в отсутствие предварительно полученных атакуемых макромолекул. Ранее было установлено [10], что при проведении полимеризации в системе АН — ТБМ — толуол в присутствии ВП и МВП, взятых в соотношении к инициатору 10 : 1, образующийся ПАН содержит небольшие количества связанных винилпиридиновых единений. В аспекте настоящего рассмотрения особенно важен обнаруженный нами факт прививки ПАН-цепей к этим олиговинилпиридиновым участкам образующихся макромолекул. Это следует, во-первых, из наличия специфических ников узловых звеньев в пирограммах обсуждаемых полимеров и, во-вторых, из возрастания ММ этих полимеров после прекращения полимеризации АН [10].

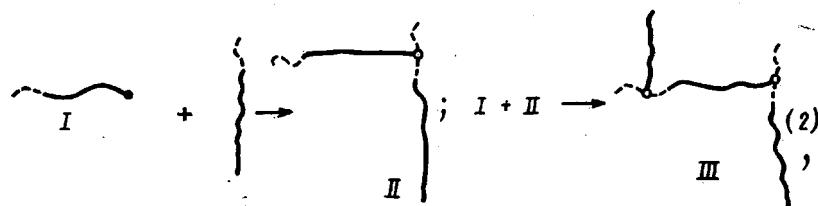
К весьма интересным заключениям относительно механизма образования привитых полимеров в обсуждаемых случаях приводят молекулярные параметры данных продуктов (табл. 4). Как они показывают, струк-

Таблица 4

## Характеристика ПАН, синтезированного в присутствии ВП и МВП

| Опыт, № (по табл. 1) | Инициатор | Режим полимеризации АН       | $[\eta]$ , дл/г | $M \cdot 10^{-6}$ | $\bar{M}_w \times 10^{-6}$ | $[R^2I_2^{1/2}]$ , л | $S_0 \cdot 10^{13}$ , с <sup>-1</sup> | g    |
|----------------------|-----------|------------------------------|-----------------|-------------------|----------------------------|----------------------|---------------------------------------|------|
| 8                    | ТБМ – ВП  | –75°, 60 мин                 | 4,1             | 0,455             | 8,00                       | 1,170                | 2,70                                  | 0,06 |
| 9                    | ТБМ – ВП  | –75°, 60 мин                 | 6,8             | 0,890             | 3,40                       | 650                  | 2,2                                   | 0,22 |
| 10                   | ТБМ – ВП  | –75°, 30 мин<br>–20°, 30 мин | 3,3<br>0,340    |                   | 3,10                       | 1,050                | 4,6–5,3                               | 0,11 |
| 11                   | ТБМ – МВП | –20°, 60 мин                 | 1,8             | 0,155             | 2,70                       | –                    | 3,7                                   | 0,07 |

така полученных указанным методом полимеров отличается от регулярной гребнеобразной, поскольку повышению значения  $\bar{M}_w$  не отвечает заметное увеличение константы седиментации. Сопоставление других параметров, приведенных в той же таблице, свидетельствует о том, что первичным актам прививки, протекающим по типу реакции (1), сопутствуют повторные акты, как это показано на упрощенной схеме



где I – «живущая» ПАН-цепь, содержащая олиговинилпиридиновый участок (штриховая линия) и узел разветвления (точки).

Для полимера III не исключена возможность участия в новых актах прививки, способных привести к образованию макромолекул еще более сложного строения.

Изложенные данные свидетельствуют о возможности широкого регулирования структуры привитых полимеров общего типа ПВП – АН и дают почву для дальнейшего направленного изучения тех же и родственных систем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 442.
2. Красносельская И. Г., Туркова Л. Д., Штейнбрехер К., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1009.
3. Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1961.
4. Cleland H., Stockmayer W. // J. Polymer Sci. 1955. V. 17. P. 473.
5. Arichi S., Matsuura H., Tanimoto Y., Murata H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. V. 39. № 3. P. 439.
6. Sato H., Yamamoto T. // J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec. 1959. V. 80. P. 1393.
7. Туркова Л. Д., Беленький Б. Г., Новикова Е. М. // Синтез, структура и свойства полимеров/Под ред. Котона М. М. Л., 1970. С. 80.
8. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л., 1986. С. 288.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М., 1964. С. 719.
10. Красносельская И. Г., Туркова Л. Д., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13.02.89

**I. G. Krasnosel'skaya, L. D. Turkova, I. A. Baranovskaya,  
S. I. Klenin, B. L. Yerusalimskii**

**SYNTHESIS AND STUDY OF GRAFTED POLYMERS FORMED AS  
A RESULT OF INTERACTION OF POLYACRYLONITRILE LIVING  
CHAINS WITH POLYVINYLPYRIDINES**

**S u m m a r y**

Polymerization of acrylonitrile initiated with tributylmagnesium iodide and its complexes in toluene in the presence of poly-2-vinylpyridine, poly-2-methyl-5-vinylpyridine and copolymer of styrene with 2-vinylpyridine results in formation of grafted polymers. The number of branching points per one backbone has been evaluated by the pyrolytic gas chromatography method. Molecular parameters of some synthesized grafted polymers have been determined.