

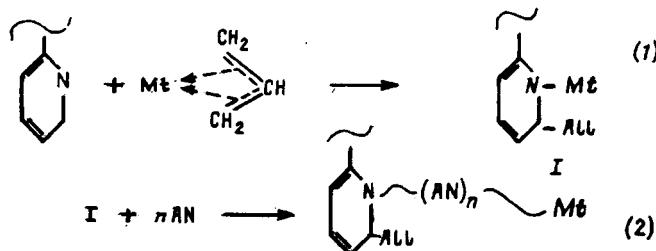
УДК 541.64:547.39

© 1991 г. Л. А. Федорова, Со Зен Ук, С. Ф. Бартошевич,
С. И. Кленин, Б. Л. Ерусалимский

**ПРИВИВКА АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
К ПОЛИ-2-ВИНИЛПИРИДИНУ, АКТИВИРОВАННОМУ
*tris- π -АЛЛИЛХРОМ***

С использованием поли-2-винилпиридина, активированного *tris- π -аллилхромом*, в качестве инициатора полимеризации акрилонитрила и MMA синтезированы привитые сополимеры поли-2-винилпиридин – акрилонитрил и поли-2-винилпиридин – MMA. Полученные продукты охарактеризованы различными физическими методами.

В предыдущих сообщениях были изложены условия образования и приведены структурные характеристики привитых сополимеров, образующихся при взаимодействии акрилонитрила (АН) с поли-2- и поли-4-винилпиридином (П-2-ВП и П-4-ВП), активированным различными аллильными соединениями металлов VI группы [1, 2]. Эти реакции кратко поясняют следующие схемы на примере П-2-ВП:



Здесь *Mt* – эквивалент атомов Cr, Mo и W; All – аллильная группа.

Настоящая работа содержит новые данные о прививке АН к П-2-ВП и первые результаты синтеза привитых сополимеров, включающих MMA, сведения относительно которых ранее в литературе отсутствовали.

Синтез исходных реагентов, их очистка и подготовка растворителей описаны в работах [3, 4]. Методика активирования П-2-ВП и получения привитых сополимеров приведена в работе [1]. Содержание АН в привитых сополимерах определяли по элементному анализу и по инкременту рефракции. Для определения содержания MMA ограничивались элементным анализом.

АН: т. кип. 77,5°, $d_4^{20}=0,797$, $n_D^{20}=1,3920$. MMA: т. кип. 100,6°, $d_4^{20}=0,9430$, $n_D^{20}=1,4446$. *Tris- π -аллилхром* (ТПХ): найдено, %: С 61,69; Н 8,63; вычислено, %: С 61,71; Н 8,59. Толуол: т. кип. 110,9°, $d_4^{20}=0,870$, $n_D^{20}=1,4968$. ДМФА: т. кип. 153°, $d_4^{25}=0,945$, $n_D^{23}=1,4269$. Пиридин: т. кип. 115,1°, $d_4^{20}=0,982$, $n_D^{20}=1,509$.

Светорассеяние измеряли стандартным методом [5] на гониометре «Софика» с учетом специфики исследуемых образцов. Седиментационный анализ проводили на ультрацентрифуге МОМ-3180 (Будапешт) при использовании растворов концентрации 0,5–0,06 г/дл (скорость вращения 45 000 об/мин); результаты обрабатывали обычным путем [6]. Двойное лучепреломление исследовали по методике, описанной в работах [6, 7], в динамооптическом приборе с внутренним ротором высотой 3 см и зазором между статором и ротором 0,03 см.

Прививка акрилонитрила к поли-2-винилпиридину. Ранее были сопоставлены молекулярные параметры привитых сополимеров, образующихся при взаимодействии активированного П-2-ВП (ПВП*) с АН. Согласно полученным характеристикам, степень использования активированных пиридиновых циклов на реакцию прививки заметно зависит от природы

активатора и реакционной среды. Это кратко отражают приведенные ниже данные, полученные при прививке АН к П-2-ВП с $M_n=8 \cdot 10^4$ при 20° (здесь n — число привитых цепей¹, приходящихся в среднем на «хребтовую» макромолекулу, оцененное из соотношения $g'=[\eta]_p/[\eta]_l$, где индексы «р» и «л» относятся к разветвленным и линейным полимерам с равной ММ) [2].

Активатор	ТПХ	Комплекс тетракис- σ -ал- лилмolibдена с ТГФ (1:1)
Растворитель	ДМФА : толуол = 60 : 40	ДМФА : пиридин = 95 : 5
Привитой сополимер:		
$M_w \cdot 10^{-3}$	340	500
n	4-9	8-27

Прочие условия (концентрация реагентов, продолжительность опытов) были выбраны одинаковыми.

Представлялось вероятным, что главным фактором, обусловившим обнаруженные различия, было присутствие во второй из упомянутых выше систем пиридин; имелось в виду экранирование пиридином активных позиций на ПВП*, понижающее дезактивирующе действие ДМФА. Тем не менее для детального исследования механизма прививки и для разработки метода синтеза целевых продуктов с заданной структурой было изучено влияние и других факторов, от изменения которых мог зависеть конечный результат. В их числе концентрация каждого из реагентов и ММ исходного ПВП.

В качестве основной характеристики привитых сополимеров был выбран параметр g' . Их ММ определяли методами светорассеяния и комбинированием данных седиментационного анализа с характеристической вязкостью с использованием гидродинамического инварианта $A_0 = -3,4 \cdot 10^{-10}$ эрг/град·моль. Это привело к оценке значений M_w и M_{s_l} соответственно. Полученные результаты включены в табл. 1 вместе с приближенными средними значениями числа привитых цепей \bar{n} . Последние рассчитывали на основе моделей звездообразных и гребнеобразных макромолекул.

В первом из этих случаев использовали формулу Зимма — Килба (3) [8] и соотношение Штокмайера — Фиксмана (4) [9]

$$g' = \frac{3n-2}{n^2} \quad (3)$$

$$h^{-1} = S_0^{\text{л}} / S_0^{\text{р}} = \sqrt{n} \left(\sqrt{2} - 1 + \frac{2 - \sqrt{2}}{n} \right), \quad (4)$$

где h — гидродинамический фактор разветвленности; $S_0^{\text{л}}$ и $S_0^{\text{р}}$ — константы седиментации линейных и разветвленных макромолекул равной ММ.

При расчете значений \bar{n} на основе гребнеобразной модели прибегали к зависимости [10]

$$\begin{aligned} g(n\gamma/F-2/+1)^3 &= 1 + \frac{n\gamma(F-2)}{n+1} [2n+1+3\gamma(n+1)] + \\ &+ \gamma^2(F-2)^2 n(n-1)(1+3\gamma) + n\gamma^3(F-2), \end{aligned} \quad (5)$$

где $g = \bar{R}_p^2 / \bar{R}_n^2$ — отношение квадратов радиусов инерции разветвленной и линейной макромолекул; γ — отношение суммарной средней степени полимеризации боковых цепей (БЦ) к степени полимеризации хребтовой макромолекулы; F — функциональность узла ветвления. При использовании формулы (5) учитывали, что между литературными данными, характеризующими связь величин g и g' , существуют заметные расхождения. Это иллюстрируют следующие примеры:

$$g_6' = g^{3/2} [11, 12], \quad g_6' = g^{1.0} [13, 14], \quad g' = g^{1-2} [13], \quad g' = g^{1.5-2.5} [14],$$

¹ Расчет этой величины основан на использовании в качестве моделей «предельных» структур разветвленных полимеров (звездообразных и гребнеобразных). Поэтому он приводит к некоторому интервалу значений n .

Таблица 1

Прививка АН к ПВП, активированному ТПХ

(Активирование проводили в толуоле, прививку — в ДМФА, 20°)

Опыт, №	Условия активирования и прививки								Характеристика привитых сополимеров						
	[ТПХ] · 10 ³ , моль/л	ПВП		пиридин		[АН], моль/л	время прививки, ч	конверсия АН, %	содержание АН, %	[η], дл/г	S, с ⁻¹	M _{sη} · 10 ⁻³	g	h	\bar{n}/\bar{n}'
		c, г/л	[η], дл/г	c, моль/л	время выдерживания, ч										
1	0,7	31,3	0,50	—	—	1	48	100	62	2,18	2,78	216	0,93	0,94	2/3
2	0,6	31,3	0,50	0,62	0,2	1	2	20	25	1,32	3,20	210	0,52	0,80	6/6
3	7,0	31,3	0,50	0,62	0,2	1	24	32	34	0,39	2,70	90	0,32	0,68	12/9
4	10,5	31,3	0,50	0,62	0,2	1	24	40	40	0,18	2,50	53	0,22	0,60	17/14
5	14,0	31,3	0,50	0,62	0,2	1	24	41	40	0,19	2,82	65	0,20	0,57	19/15
6	0,7	31,3	0,50	0,62	0,2	2	24	24	44	0,23	2,55	62	0,25	0,62	14/11
7	0,7	15,0	0,15	0,62	1	1	1/6	83	74	0,16	1,75	30	0,30	0,68	10/10
8	0,7	15,0	0,15	0,62	24	1	1/6	71	71	0,43	2,20	36	0,20	0,59	15/15
9	0,7	15,0	0,15	0,93	24	2	1/30	100	89	0,36	1,45	33	0,63	0,86	4/5
10	0,7	15,0	0,15	0,93	24	2	1	100	89	0,70	1,60	54	0,86	0,94	2/7

Примечание. Значения n и \bar{n}' рассчитаны на основе гребнеобразных и звездообразных моделей соответственно.

где g_0' и g' — параметры, полученные в 0 и хороших растворителях соответственно. Так как набухание изучавшихся привитых сополимеров в ДМФА невелико, мы выбрали соотношение

$$g_{\text{эксп}}' = g^{1,0-1,5}$$

При использовании формулы (5) подбирали значения \bar{n} , отвечающие минимальным различиям между экспериментальными и теоретическими значениями фактора разветвленности. При этом принимали $F=3$ и оценивали γ по содержанию АН в привитых сополимерах. Расчеты проводили с применением диалого-вычислительного комплекса ДВК-3. Как следует из данных табл. 1, значения \bar{n} и \bar{n}' , полученные принятыми методами, укладываются в достаточно узкие интервалы, а в отдельных случаях даже совпадают.

Попытаемся проанализировать результаты, отражающие влияние различных переменных на эффективность реакции (2). Роль концентрации инициатора (табл. 1, опыт 2–5) не требует особых пояснений. Ее повышение увеличивает число активных позиций на исходной макромолекуле и приводит к возрастанию на ней числа ветвлений. Это проявляется в падении значений $[\eta]$ против характеристики линейного ПВП той же ММ, что наблюдается при использовании повышенной концентрации ТПХ на стадии (1).

Затруднительнее интерпретация эффектов, вызываемых переходом от высокомолекулярного ПВП ($M_w=8 \cdot 10^4$) к полимеру с меньшей ММ ($M_w=1 \cdot 10^4$; опыты 7–10). Если выбрать из этих серий данные, относящиеся к прочим сходным условиям (опыты 2–7), то можно констатировать повышенную плотность прививки в случае ПВП с меньшей ММ. Особенно интересно, что это распространяется и на такие сополимеры, которые имеют близкие значения \bar{n} (опыты 2 и 9). Здесь плотность прививки пропорциональна уменьшению ММ хребтовой макромолекулы — она возрастает почти в 10 раз.

Учет величин $M_{s\eta}$ и содержания АН в сополимерах позволил оценить средние ММ боковых цепей; они приведены ниже (номера опытов отвечают номерам, упомянутым в табл. 1).

Опыт, №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$M_{s\eta} \cdot 10^{-3}$ (БЦ)	67	9	2,6	1,25	1,4	2,0	2,0	1,7	7	24

По поводу возможных причин обнаруженных различий между эффективностью прививки к ПВП* с более и менее высокими значениями ММ могут быть высказаны различные предположения. Одно из них — лучшая растворимость ПВП* с меньшей ММ, обеспечивающая полную гомогенность системы. Подчеркнем, что переход от ПВП к ПВП* сопряжен с ухудшением растворимости исходных макромолекул. Это способно привести к меньшей доступности активных позиций для атакующего мономера в случае ПВП* с повышенным значением ММ.

По сравнению с зависимостью молекулярных параметров привитых сополимеров от концентраций активатора и молекулярной массы ПВП влияние присутствия пиридина в реакционной смеси на стадии прививки менее значительно. Сохранение его концентрации постоянной (опыты 2–8) делает отчетливой большую роль других факторов, а некоторое увеличение его концентрации (опыты 9, 10), судя по значению g , не повышает эффективности прививки.

Сделать отсюда вывод о неправомерности заключения об экранирующем действии пиридина на ПВП* [2] кажется преждевременным. Объем полученных к настоящему времени данных для этого нельзя считать достаточным. Следует учитывать, что максимальная эффективность прививки, отмеченная в работе [2], была обнаружена при использовании в «пиридиновой» системе ПВП*, полученного под действием комплекса тетракис- σ -аллилмolibдена с ТГФ. Не исключено, что степень влияния пиридина на интенсивность прививки АН к ПВП* в числе других факторов за-

Таблица 2

Прививка ММА к ПВП, активированному ТПХ
 $([MMA]=1$ моль/л, $[PVP]=31,3$ г/л, растворитель — толуол : пиридин = 9 : 1
 (по объему), 20°)

Опыт, №	$[TPX] \cdot 10^3$, моль/л	$[\eta]$ ПВП, дл/г	Конверсия MMA, %	Привитой сополимер	
				содержание MMA, %	$[\eta]$, дл/г
1	0,48	0,47	26,5	45,8	0,24
2	0,70	0,15	68,5	82,0	0,04
3	0,70	0,47	19,8	38,8	0,57
4	0,96	0,47	30,0	48,9	0,24
5	1,28	0,47	53,9	63,3	0,21

висит и от природы действующих в данной системе активных центров; она определяется природой активатора.

Прививка метилметакрилата к поли-2-винилпиридину. При выяснении возможности осуществления этой реакции мы ограничились ПВП, активированным под действием ТПХ. В качестве реакционной среды был выбран смешанный растворитель толуол — пиридин, что обеспечивало гомогенность реакционной системы на стадии прививки. Использование в данном случае ДМФА было исключено из-за дезактивирующего действия на продукт реакции (1), частично преодолимого при прививке АН; в системе ПВП* — MMA — ДМФА реакция (2) не происходит даже в присутствии пиридина.

Полученные результаты приведены в табл. 2. Особенно интересна специфика сополимеров ПВП — MMA, обусловленная резкой несовместимостью их фрагментов, что отчетливо проявилось при изучении молекулярных параметров образцов, отвечающих опытам 1 и 2. Они получены на ПВП с существенно различными значениями ММ при равной концентрации MMA, что значительно отразилось на составе конечных продуктов. Этот результат может быть отчасти вызван и нетождественностью концентрации ТПХ при активировании ПВП (табл. 2), но скорее всего речь может идти о второстепенном эффекте.

Обратимся к характеристикам упомянутых выше привитых сополимеров.

Образец 1. Двойное лучепреломление в потоке, изученное в растворе толуол : пиридин = 9 : 1 (по объему), привело к значению $\Delta n/\Delta t=0$, характерному для симметричной недеформируемой частицы глобуллярного типа. Этот факт тем более примечателен, что для исходного ПВП тот же параметр составляет $20 \cdot 10^{-19}$ [15], которому при приведенном в табл. 2 составе гибридного полимера в случае его состояния в виде статистического клубка должно было бы отвечать значение $\Delta n/\Delta t$ порядка $16 \cdot 10^{-19}$. Полученная для обсуждаемого образца константа седиментации $S_0=7 \cdot 10^{-13}$ вместе со значением $[\eta]=0,21$ дает при использовании гидродинамического инварианта величину $M_w \sim 10^5$.

Провести в этой сложной системе (гибридный полимер в двухкомпонентном растворителе) измерения светорассеяния на количественном уровне при вероятности избирательной сорбции и малом значении инкремента показателя предломления ($dn/dc < 0,1$) не представилось возможным.

Образец 2. Нерастворимость этого сополимера в смеси толуол — пиридин обусловила его исследование в этиловом спирте (в котором образец 1 не растворяется). Метод светорассеяния дал для образца 2 значение $M_w = 7 \cdot 10^6$. Подчеркнем неожиданность такого результата: судя по составу рассматриваемого сополимера, ему должно было бы отвечать среднее значение ММ, равное $1,5 \cdot 10^5$. Следовательно, данный сополимер существует в этиловом спирте в виде термодинамически устойчивых агрегатов, состоящих из 10—15 «внутримолекулярно сегрегированных» макромолекул. Это явление нетрудно интерпретировать, учитывая, что этанол — θ-растворитель для ПВП и осадитель для MMA. Столь сложное сочетание парамет-

ров взаимодействия полимер – растворитель делает предложенную структурную специфику вполне вероятной.

Этанольные растворы сополимера 2 однородны и стабильны. Из плотности опалесценции следует, что рассеивающие частицы имеют конформацию глобулярного типа. Такое термодинамическое поведение характерно для сополимеров, включающих несовместимые компоненты.

Совокупность полученных данных и анализ поведения исследованных сополимеров в растворах позволяют приписать им структуру ПВП с короткими ММА-ветвленими. По отношению к среде они существуют в виде агрегатов, связанных ММА-цепями индивидуальных макромолекул.

Авторы благодарят С. Я. Любину и И. А. Барановскую за измерения двойного лучепреломления и светорассеяния ряда образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорова Л. А., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 817.
2. Fedorova L. A., Erussalimsky B. L., Vinogradova L. V., Klenin S. I., Baranovskaya I. A., Beck M. // Makromolek. Chem. Suppl. 1989. B. 15. S. 39.
3. Fedorova L. A., Mazurek V. V., Shirokov N. A., Turkova L. D. // React. Kinet. Catal. Letters. 1983. V. 23. № 3/4. P. 343.
4. Федорова Л. А., Мазурек В. В., Широков Н. А., Туркова Л. Д. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1749.
5. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л., 1986. 288 с.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 719 с.
7. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 67.
8. Zimm B., Kilb R. // J. Polymer Sci. 1959. V. 37. P. 19.
9. Stockmayer W. H., Fixman M. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1953. V. 57. P. 334.
10. Будтов В. П., Беляев В. М., Отрадина Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 227.
11. Berry G. C. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 4. P. 687.
12. Berry G. C., Casassa E. F. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1970. V. 4. P. 1.
13. Домарева Н. М., Смирнова З. А., Будтов В. П., Докукина А. Ф., Отрадина Г. А., Питеркин Б. Д., Сульженко Л. Л. // Пласт. массы. 1975. № 2. С. 31.
14. Mrkvickova-Vaculova L. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1972. V. 37. № 6. P. 2015.
15. Любина С. Я., Сказка В. С., Стрелина И. А., Тарасова Г. В., Ямщикова В. М. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1371.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
07.05.90

Институт высокомолекулярной химии
АН КНДР

L. A. Fedorova, So Zen Uk, S. F. Bartoshevich, S. I. Klenin,
B. L. Yerusalimskii

GRAFTING OF ACRYLONITRILE AND METHYL METHACRYLATE TO POLY-2-VINYLPYRIDINE ACTIVATED WITH TRIS- π -ALLYL CHROME

Summary

Graft copolymers poly-2-vinylpyridine – acrylonitrile and poly-2-vinylpyridine – MMA have been synthesized using poly-2-vinylpyridine activated with tris- π -allyl chrome as an initiator of polymerization of acrylonitrile and MMA. The obtained products are characterized using various physical methods.