

© 1991 г. И. Л. Артамонова, И. А. Барановская, В. М. Денисов,  
С. И. Кленин, Б. Л. Ерусалимский

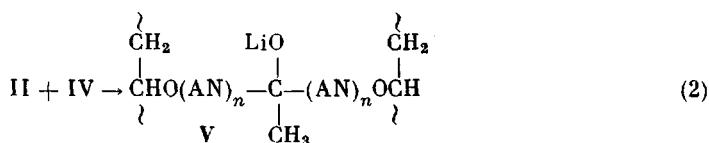
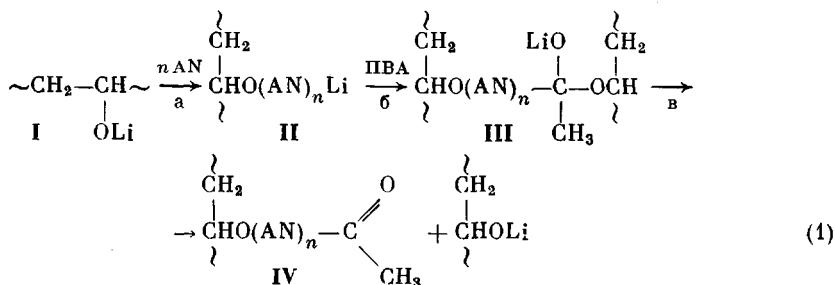
**ОБРАЗОВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ СЛОЖНОЙ СТРУКТУРЫ  
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АКРИЛОНИТРИЛА  
С ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТОМ, АКТИВИРОВАННЫМ  
*n*-БУТИЛЛИТИЕМ**

Использование активированного *n*-бутиллитием ПВА с невысоким значением ММ в качестве инициатора полимеризации акрилонитрила приводит к образованию привитых сополимеров, полностью растворимых в ДМФА. Их состав, молекулярные параметры и ПМР-спектры свидетельствуют о большой роли вторичных реакций, существенно усложняющих структуру конечных продуктов.

Сведения о синтезе и характеристиках привитых сополимеров ПВА — акрилонитрил (АН) пока ограничиваются нашими данными, полученными при использовании ПВА, активированного *n*-бутиллитием (БЛ), в качестве инициатора полимеризации АН [1]. Условия, выбранные в работе [1], не обеспечили образования привитых сополимеров, полностью растворимых в ДМФА. Это вынудило ограничиться исследованием растворимых фракций, составлявших до 80% от общего выхода конечных продуктов полимеризации. Было также отмечено, что активированный ПВА (обозначаемый далее через ПВА\*), который получали либо в толуоле, либо в ТГФ, образует даже при высоком исходном отношении ПВА : БЛ микрогели, по-видимому, затрудняющие диффузию АН к активным позициям ПВА\*.

Молекулярные параметры растворимых фракций привели к заключению о многоступенчатости актов прививки. Об этом свидетельствует резкое несоответствие между значениями ММ исходного и конечного продуктов с учетом состава привитого сополимера, что, в частности, иллюстрируют следующие данные [1]: для ПВА  $M_w=5 \cdot 10^5$ , для привитого сополимера с содержанием АН 18%.  $M_w=3,5 \cdot 10^6$ .

Такой результат может быть вызван вторичными реакциями типа (16) и (2):



К столь большому различию между значениями молекулярных масс ПВА и привитого сополимера могли привести лишь многократные превращения (1) и (2). Подчеркнем, что реакция (16) вызывает образование неустойчивого продукта III, претерпевающего далее расщепление (1<sub>b</sub>). Поэтому фактическим источником возникновения «мультиприви-

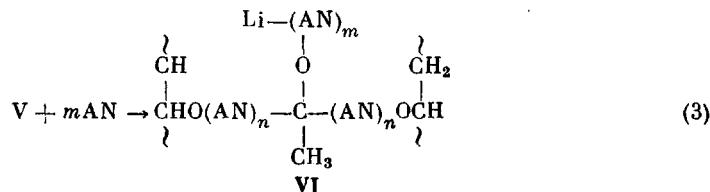
«тых» сополимеров является взаимодействие растущих цепей с карбонильными производными, т. е. реакция (2).

Мы предприняли попытку синтеза полностью растворимых привитых сополимеров, исходя из ПВА с более низкими значениями ММ ( $4 \cdot 10^4$  и  $2 \cdot 10^3$  против  $5 \cdot 10^5$  и  $8 \cdot 10^4$  в работе [1]). Преследовали цель получения молекулярных параметров всех продуктов взаимодействия АН с ПВА\*. Изложение итога этой работы составляет предмет настоящей статьи.

Подготовка реагентов, очистка растворителей и другие экспериментальные детали подробно описаны в работе [1]. Отличие состояло только в том, что вместо высаждения дезактивированных сополимеров их растворы фильтровали, испаряли ДМФА, полученные продукты промывали водой и высушивали в вакууме. Олиговинилацетат (ОВА) получали под действием перекиси бензоила в МЭК при 70°. Методика выполнения физических измерений приведена в работе [1]. Спектры ПМР получали на приборе «Брукер-500» для 5%-ных растворов сополимеров в ДМФА-*d*, при 25°.

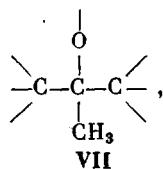
Условия активирования ПВА и ОВА, прививки к ним АН и характеристики конечных продуктов приведены в табл. 1. Небольшая доля микрогелей обнаружена только в продуктах, полученных под действием ПВА\*. Судя по данным работы [1], причиной их присутствия может быть наличие в привитых сополимерах звеньев  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ , образующихся при гидролизе группировок I, не участвовавших в реакции (1а). Отсутствие микрогелей в продуктах взаимодействия АН с активированным ОВА позволяет принять, что в данном случае активные позиции такой хребтовой цепи (ОВА\*) в гораздо большей степени участвуют в реакции прививки.

Применительно к продуктам, синтезированным на основе ОВА\*, образование мультипривитых сополимеров проявляется особенно отчетливо. Например, если исходить из состава сополимеров, отвечающих опыту 4, и значения  $M_w$  исходного ОВА, то для продукта прививки могло ожидаться значение  $M_w$  порядка  $10^3$ , т. е. в  $\sim 100$  раз меньшее, чем найденное. К числу причин, приводящих к этому эффекту, следует отнести полимеризацию АН под действием «дважды привитого» высокомолекулярного инициатора V



Кажется очевидным, что вероятность реакции (3) возрастает по мере расходования активных позиций исходного ОВА\* на первичные акты прививки.

Возникновение сложных структур типа V и VI подтверждают спектры ПМР образцов 4 и 5. В числе сигналов, отвечающих привитым сополимерам ОВА:ПАН, обнаружены такие, которые типичны для группировок общего вида



являющимися фрагментами этих сополимеров. Полные спектры обсуждаемых образцов приведены на рисунке, принятие отнесение сигналов поясняет табл. 2.

Таблица 1

## Условия активирования ПВА и прививки к нему АН

(Растворители: при активировании — ТГФ, при прививке — ДМФА. Температура в обоих случаях 30°. Продолжительность активирования 60 мин)

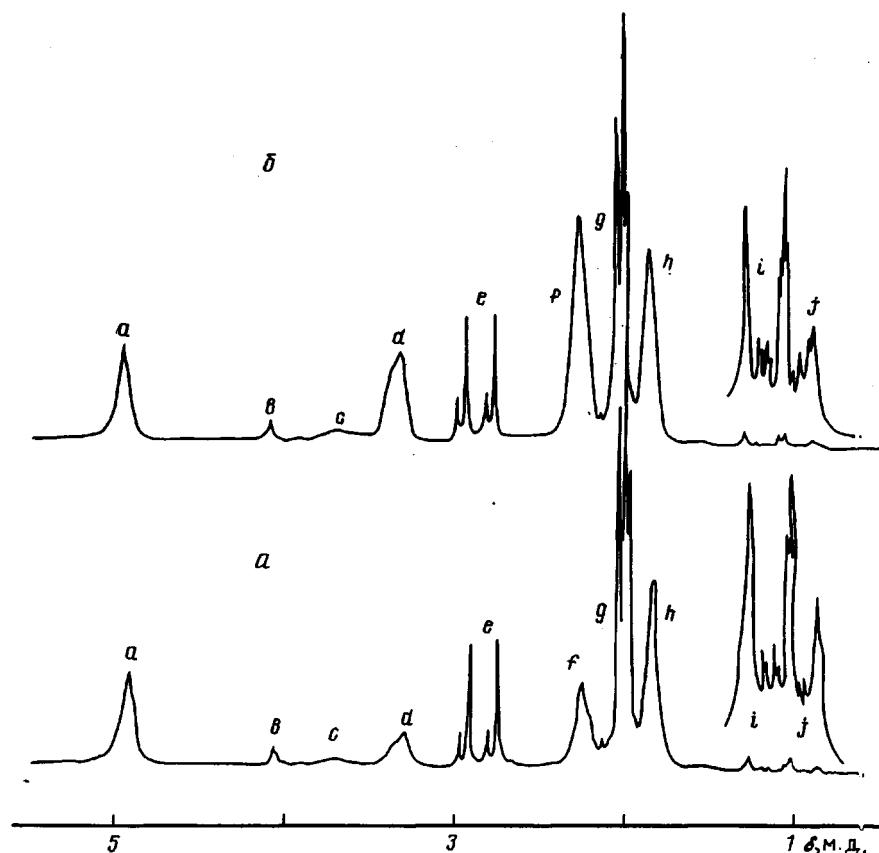
Опыт, №	Активирование ПВА				Прививка АН и характеристики сополимеров							
	исходный полимер		[ПВА], моль/л из расчета на 1 звено	[БЛ]·10 <sup>2</sup> , моль/л	[АН], моль/л	время, мин	конверсия, %		содержание АН, %	[η], дл/г	$M_w \cdot 10^{-4}$	$A_2 \cdot 10^{-4}$ , см <sup>2</sup> ·моль/г <sup>2</sup>
	$M_w \cdot 10^{-3}$	[η], дл/г					суммар- ная	АН				
1 *	500	1,10	0,10	0,50	0,27	60 **	100	100	62	0,64	1,80	4,0
2	40	0,43	0,45	0,75	0,45	5	76	40	19	0,19	4,60	6,0
	40	0,43	0,47	0,71	0,30	5	100	100	59	0,55	0,63	3,7
4	2	—	0,30	1,50	0,30	5	85	57	25 ***	0,09	0,54	3,5
5	2	—	0,30	1,50	0,60	5	80	70	46 ****	0,19	0,76	3,5

\* Данные работы [1].

\*\* Температура —10°.

\*\*\* По данным спектров ПМР 26%.

\*\* По данным спектров ПМР 45%.



Спектры ПМР привитых сополимеров образцов 4 (а) и 5 (б), образующихся при взаимодействии активированного ОВА с АН. Отнесение сигналов приведено в табл. 2

С точки зрения механизма образования полимеров сложного строения наибольший интерес представляют сигналы в области 1,05–1,25 м.д., относящиеся к группировкам VII, объединяющим «центральные» узлы разветвления в структурах V и VI, которые различаются заместителями при третичном С-атоме: это группа OH в гидролизованной форме структуры V (не участвовавшей в реакции (3)) и звено АН в структуре VI. Идентифицировать индивидуальные сигналы, характеризующие эти структуры, затруднительно. Их суммарное содержание в образцах 4 и 5 составляет ~7 и 4% соответственно. Долю звеньев ОВА, участвовавших в первичных актах прививки (структуре II), оценить не удалось.

Таблица 2

Отнесение сигналов спектров ПМР привитых сополимеров

Сигнал	Хим. сдвиг, м.д.	Структура	Сигнал	Хим. сдвиг, м.д.	Структура
a	4,9	$-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{(ПВА)}$	f	2,2	$-\text{CH}_2-$ (ПАН)
b	4,05	$-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HOH}$	g	2,0	$\begin{array}{c} \text{OC} \\   \\ \text{CH}_2 \\    \\ \text{O} \end{array}$
c	3,6	$-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{HOR}$ , $-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{OH}_2-$ , $-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{OH}$	h	1,8	$-\text{CH}_2-$ (ПВА)
d	3,3	$-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{(ПАН)}$	i	1,05–1,25	VII
e	2,72–2,93	Растворитель	j	0,85	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$

Этому воспрепятствовало частичное перекрывание общего сигнала  $\text{CH}-\text{O}-\text{AH}$  и  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  с интенсивным сигналом группы  $-\text{CH}-$  звена  $\text{AH}$ , а также совпадение рассматриваемого сигнала с сигналом  $\text{OH}$ ; источником последнего может быть как примесная вода, так и некоторая доля (судя по интенсивности сигнала  $b$ , не более 10%) гидролизованных группировок I, не участвовавших в реакции (1а).

Высокопольный сигнал  $j$  может быть отнесен к фрагменту бутильной группы исходного инициатора, но поиск корреляции между его интенсивностью и величиной других сигналов обсуждаемого спектра не может быть строгим без учета того обстоятельства, что метилбутилкетон (побочный продукт реакции образования структур I; подробнее см. работу [1]) может не полностью включаться в синтез привитых сополимеров.

Отметим, наконец, хорошее совпадение между интенсивностью сигналов  $f$  и  $h$  и соотношением содержания ПАН и ОВА, полученным элементным анализом сополимеров (табл. 1).

Обратим теперь внимание на другой момент, отличающий привитые сополимеры на основе ОВА<sup>+</sup> от полученных под действием ПВА<sup>+</sup>. Он касается присущих им значений  $M_w/M_n$  (по седиментационному анализу), составляющих ~3 в первом случае и 10–15 во втором. Упомянутые выше параметры свидетельствуют о большей равномерности прививки к олигомерным активированным цепям по сравнению с высокополимерными. По-видимому, активные позиции ОВА<sup>+</sup> гораздо доступнее для АН, чем звенья I в ПВА<sup>+</sup>. Этим объясняется специфика процессов, протекающих под действием тех и других активированных хребтовых цепей.

Итог настоящей работы позволил более строго обосновать предложенный нами ранее [1] механизм образования привитых сополимеров в изученных системах.

Авторы благодарят А. С. Хачатурова и Л. В. Осетрову за съемку спектров ПМР.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артамонова И. Л., Барановская И. А., Виноградова С. В., Кленин С. И., Малахова И. И., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 364.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26.11.90