

СТРУКТУРА

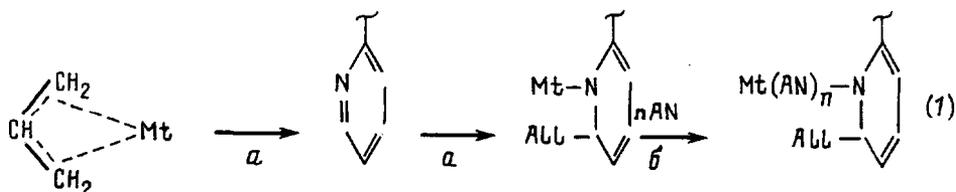
УДК 541.64:539.2:547.39

© 1992 г. С. И. Кленни, Л. А. Федорова, Л. А. Шibaев,
Н. В. Дьяконова, Б. Л. Ерусалимский

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
В СИСТЕМЕ *трис-π*-АЛЛИЛХРОМ — 2-ВИНИЛПИРИДИН,
И ПРОДУКТОВ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Взаимодействие *трис-π*-аллилхрома с 2-винилпиридином при равномолярном отношении реагентов приводит к полной конверсии мономера с образованием высокомолекулярного полимера, содержащего значительное число узлов разветвления. Использование его недеактивированной формы в качестве инициатора полимеризации акрилонитрила вызывает образование привитого сополимера, отличающегося большим числом акрилонитрильных ветвлений с высокой степенью олигомеризации. На основании молекулярных параметров полученных продуктов и их масс-спектроскопического анализа предложен механизм образования синтезированных полимерных продуктов.

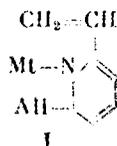
В работах [1, 2] были приведены первые данные о синтезе и структуре привитых сополимеров 2-винилпиридина (ВП) с акрилонитрилом (АН), образующихся при полимеризации АН под действием поли-2-винилпиридина (ПВП), активированного аллильными соединениями хрома, молибдена или вольфрама. Изучение полученных продуктов методами вискозиметрии, светорассеяния и седиментации позволило оценить среднее число АН-цепей, приходящихся на молекулу ПВП. Суммарный механизм процесса образования привитых сополимеров отражает схема



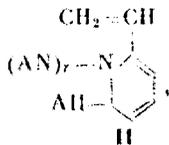
Здесь Mt — эквивалент атома одного из металлов группы VI и Алл — аллильная группа.

Более полная характеристика молекулярной структуры полимеров такого рода требовала определения степени полимеризации привитых АН-цепей, оставшейся под вопросом. С этой целью реакцию типа (1а) ис-

пользовали для попытки синтеза «модельного инициатора»



Казалось возможным, идя по пути (16), получить затем продукт



представляющий двойной интерес.

Во-первых, данное соединение моделирует узел разветвления обсуждаемых привитых сополимеров при значении n , приближающемся к предельному для цепей АН, привитых к ПВП в сходных экспериментальных условиях. Во-вторых, его можно рассматривать как макромономер АН.

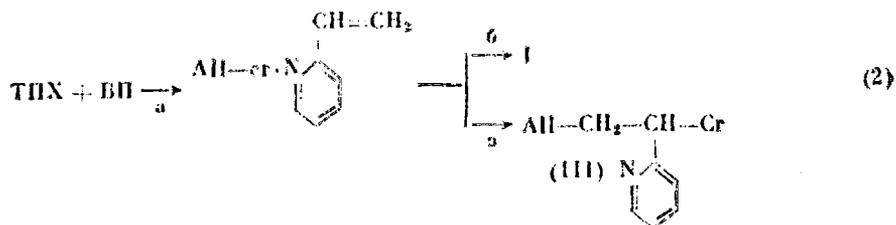
Рассчитывать на успех можно было лишь при отсутствии иницирующей активности у упомянутых выше производных металлов группы VI по отношению к ВП. Для выяснения этого вопроса мы прибегли к системе *трис-π*-аллилхром (ТПХ) — ВП. Согласно полученным данным, реакция между указанными соединениями в толуоле при концентрациях ВП и ТПХ 1,0 и 0,007 моль/л соответственно ограничивается при 20° образованием незначительного количества полимера (0,7% за 2 ч) и не вызывает полимеризации ВП при 0°. Хотя это было учтено при проведении намеченных опытов, направленных на получение инициатора I, их результат оказался существенно иным. Изложение итога выполненного исследования составляет предмет настоящей работы.

Синтез и очистка реагентов и растворителей описаны в работах [1, 3, 4]. Взаимодействие ТПХ с ВП проводила в ТГФ. Часть полученной реакционной смеси дезактивировали толуольным раствором HCl, продукт реакции выделяли высаждением в гексан. Отдельные порции дезактивированного раствора использовали для полимеризации АН в ДМФА. Характеристическую вязкость полимеров определяли в ДМФА при 25°. Светорассеяние измеряли на гониометре «Софика» по стандартной методике [5]. Седиментационный анализ проводили на ультрацентрифуге MOM-3180 (Будапешт) для концентрации растворов 0,5–0,06 дж/г при скорости вращения ротора 45 000 об/мин; результаты обрабатывали обычным путем [6].

Термическую деструкцию полимеров исследовали методом масс-спектрометрического термического анализа (МТА) [7] на масс-спектрометре MX-1320 при скорости подъема температуры 4 град/мин. Образец нагревали в вакууме $133 \cdot 10^{-6}$ – $133 \cdot 10^{-7}$ Па. Текущую температуру определяли по внутренней термопаре, на конце которой с помощью алюминиевой фольги закрепляли образец массой 0,1 мг. Масс-спектры выделяющихся продуктов регистрировали при энергии ионизирующих электронов 18 эВ с интервалом 1–3 мин.

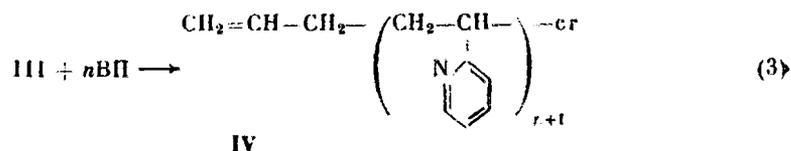
Из расчета на получение высокого выхода соединения I взаимодействие ТПХ с ВП было проведено при равномолярном отношении реагентов. Введение ТГФ-раствора ТПХ в ВП при комнатной температуре привело к мгновенному повышению температуры до 50–60° и быстрому загустеванию реакционной смеси. Через 2 ч после начала реакции часть смеси была дезактивирована. Выделенный продукт оказался растворимым в ТГФ и ДМФА и имел характеристическую вязкость 1,20. Как отсюда следует, использованные условия привели не к соединению I, а к ПВП; его выход составил 100%. Этот эффект можно принять за следствие повышения температуры, обусловленного комплексобразованием (2а), предшествующим

принципиально возможным необратимым превращениям (2б) или (2в)



Здесь cr — эквивалент атома хрома¹.

Выяснить механизм образования полученного полимера удалось при его изучении методами ПМР и особенно масс-спектрологии. Первый из них привел к заключению об отсутствии в полимере (в пределах чувствительности метода) аллильных групп, непосредственно связанных с пиридиновыми циклами. Это делало вероятным протекание полимеризации по схеме



Однако схема (3) не исчерпывает все превращения, происходящие в рассматриваемой системе. На это указывают результаты МГА обсуждаемого полимера. Приведенные для него в табл. 1 наиболее интенсивные ионы масс-спектров значительно отличаются от данных, полученных тем же методом для обычного ПВП (синтезированного путем радикальной или анионной полимеризации), основными продуктами термодеструкции которого являются ВП и димер ВП. Существенно также, что сопоставляемые масс-спектры различаются не только набором основных пиков, но и их относительной интенсивностью. В частности, в случае ПВП, полученного в настоящей работе, пик $m/e=224$ не уступает по интенсивности пику димера с $m/e=210$ (табл. 1). Напротив, для «тривиального» ПВП интенсивность второго из упомянутых выше пиков значительно выше, чем первого (515 и 144 соответственно).

Такой эффект может быть вызван различными нарушениями последовательности присоединения звеньев мономера по типу $(-\text{CH}_2-\text{CHX}-)_n$, благоприятствующими деструкции полимера по статистическому механизму. В данном случае основная роль, по-видимому, принадлежит большому числу узлов разветвления на полимерных цепях, препятствующих обычной деполимеризации. О препятствиях такого рода свидетельствует смещение процесса деструкции в область более высоких температур применительно к обсуждаемому полимеру. Здесь температура максимума $T_{\text{макс}}$ на дифференциальной кривой выхода продуктов деструкции составляет 410° , а в случае обычного ПВП $T_{\text{макс}}=385^\circ$.

О размерах боковых цепей позволяют судить молекулярные параметры изученного полимера: $[\eta]=1,20$; $M_n=0,72 \cdot 10^5$; $M_w=0,88 \cdot 10^5$; $A_2=2,0 \cdot 10^4$ и $(\bar{R}^2)^{1/2}=320 \text{ \AA}$.

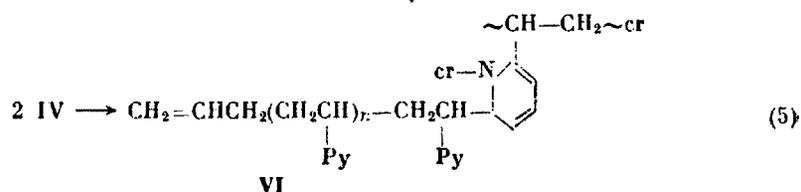
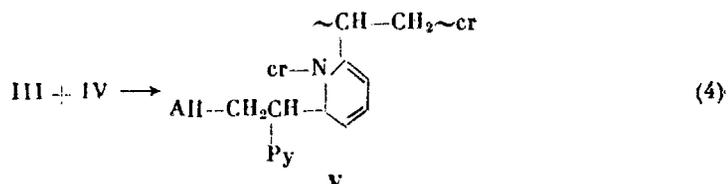
Сравнительно малое различие между значениями M_n и M_w позволяет приписать этому полимеру строение, близкое к линейному и, следовательно, сделать вывод о наличии в нем лишь короткоцепных ветвлений. Воз-

¹ Как показано на примерах систем ТПХ — пиридин и ТПХ — ПВП, образование комплексов такой природы происходит практически мгновенно; их превращения типа (1а) протекают во времени [8].

Основные продукты термической деструкции ПВП по данным МТА

| Масса фрагментарного иона | Интенсивность иона, отн. ед. | Структура |
|---------------------------|------------------------------|--|
| 105 | 1000 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ |
| 210 | 564 | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \end{array}$ |
| 224 | 558 | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \end{array}$ |
| 132 | 363 | $\begin{array}{c} >\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \end{array}$ |
| 119 | 324 | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \end{array}$ |
| 196 | 200 | $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{N} \end{array}$ |

возможные случаи их возникновения кратко обобщают схемы



(Py — пиридиновый цикл).

В согласии с этими схемами находится обнаружение в масс-спектрах фрагментов с $m/e=119$ и 132, а также факт образования высокомолекулярного полимера при неблагоприятном для этого исходном отношении инициатор : мономер.

Столь же показательны результаты, полученные при полимеризации АН под действием недеактивированного ПВП, обозначаемого далее через ПВП'. Молекулярные параметры продукта, образующегося при реакции между ПВП' и АН (табл. 2), свидетельствуют о том, что он представляет собой своеобразный привитой сополимер, а не блок-сополимер, к которому привел бы высокомолекулярный инициатор типа IV. Этот эффект указывает на наличие значительного числа «центров прививки» на каждой молекуле ПВП'. Нетрудно видеть, что значения M_w и $(\bar{M}^2)^{1/2}$, характеризующие сополимер ПВП — АН, мало отличаются от приведенных выше для исходного ПВП. Это указывает на отсутствие существенных конформационных изменений при переходе от «хребтовой» макромолекулы к ее сополимеру с АН. Упомянем, что при полимеризации АН под действием обычного ПВП, активированного *трис-п*-аллилхромом, образуются привитые сополимеры с длинными АН-ветвлениями, что сопровождается парал-

Полимеризация акрилонитрила под действием ПВП*, полученного в системе 2-винилпиридин - *m* р и - π -аллилхром (1 : 1)
(Концентрация АН 1 моль/л; растворитель ДМФА, содержащий 10–15% ТГФ; 20°; продолжительность опытов 24 ч)

| Мольное отношение АН : ПВП * | Конверсия АН, % | Содержание АН в сополимере, % | $[\eta]$, дл/г | $M_w \cdot 10^{-4}$ | $A_2 \cdot 10^4$ | $(\bar{\alpha}^2)^{1/2}$, Å | $S_0 \cdot 10^{13}$ |
|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|---------------------|------------------|------------------------------|---------------------|
| 2,5 : 1 | 75 | 27,5 | 1,10 | 0,96 | 2,75 | 260 | 5,1 |
| 1 : 1 | 90 | 30,0 | 1,70 | 1,40 | 1,30 | 360 | 7,0 |
| 1 : 2,5 | 100 | 71,0 | 1,15 | 1,36 | 0,64 | 320 | 6,6 |

тельным возрастанием M_w при заметном уменьшении $[\eta]$ [2]. Сопоставление этих данных приводит к однозначному заключению о короткоцепной разветвленности обсуждаемого сополимера — порядка нескольких АН-звеньев.

К тому же выводу приводят данные МТА сополимера ПВП — АН, полученного в настоящей работе. Их трактовку несколько затрудняют близкие значения m/e , относящиеся к ПВП и ПАН. Так, для ВП это значение составляет 105, а для димера АН — 106. Все же между спектрами обсуждаемого сополимера и ПАН наблюдается существенное различие. В частности, для ПАН с $M_w = 6 \cdot 10^4$, при прогревании которого в динамическом режиме характерно образование циклических структур, данные МТА позволяют обнаружить димеры, тетрамеры и гексамеры АН, а также фрагменты с нечетным числом циклов. Кроме того, в спектрах образца ПВП — АН обнаружено увеличение интенсивности пика с массой 210 (4АН—2) по сравнению с спектром ПВП (где этот пик отвечает димеру ВП), что можно отнести за счет присутствия в продуктах деструкции сополимера фрагментов, отвечающих структуре [4АН—2]. Что же касается гексамера и «нечетных» структур АН, то их концентрация по сравнению с концентрацией [4АН—2] ничтожна. Все это указывает на наличие в сополимере относительно коротких АН-ветвлений как следствия большого числа активных позиций на исходном ПВП*. В пользу этого вывода свидетельствует и незначительное количество газообразных продуктов, выделяющихся при МТА сополимера ПВП — АН при температуре 250–350°, при которой в случае ПАН происходит циклизация АН-звеньев. T_{\max} , отвечающая выделению продуктов деструкции обсуждаемого сополимера, как и в случае ПВП, равна 410°.

Возвращаясь к данным табл. 2, обратим внимание на тот факт, что с увеличением соотношения АН : ПВП* содержание АН в сополимере уменьшается. По-видимому, повышение концентрации АН в реакционной смеси ухудшает растворимость ПВП*, вызывает «поджатие» его клубка и затрудняет проницаемость молекул АН к частично экранированным активным центрам.

Кратко суммируя изложенные результаты, подчеркнем два момента, представляющие, с нашей точки зрения, особый интерес.

В связи с известными закономерностями процессов анионной полимеризации обращает на себя внимание беспрецедентный эффект образования полимера с M_w порядка 10^6 (причем с количественным выходом) при исходном отношении инициатор : мономер, равном единице. Такой результат является первым примером процесса полимеризации, в котором доминирует взаимодействие активных центров с полярными группами других растущих цепей, сопровождающееся образованием большого числа «центров прививки» на недеактивированных макромолекулах.

Этим обстоятельством обусловлен и второй примечательный эффект — образование привитого сополимера ПВИ — АН нетривиальной структуры, отличающейся от продуктов той же природы, описанных в работах [1, 2], большим числом коротких АН-ветвлений.

Сочетание отмеченных особенностей проявляется в отсутствии значительных различий между конформационными характеристиками исходных «хребтовых» макромолекул и отвечающих им привитых сополимеров.

Авторы выражают благодарность А. И. Кольцову и В. М. Денисову за получение ИМР-спектров синтезированных продуктов и Н. Г. Степанову за проведение их термодеструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорова Л. А., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 817.
2. Erussalimsky B. L., Fedorova L. A., Vinogradova L. V., Klenin S. I. // Makromolek. Chem. Suppl. 1989. B. 15. S. 39.
3. Федорова Л. А., Мазурек В. В., Широков Н. А., Туркова Л. Д. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 23. № 8. С. 1749.
4. Fedorova L. A., Mazurek V. V., Shirokov N. A., Turkova L. D. // React. Kinet. Catal. Letters. 1983. V. 23. № 3/4. P. 343.
5. Эскин В. Е. // Светорассеяние растворов полимеров и свойства макромолекул. Л., 1986. 288 с.
6. Цастков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. И. // Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 719 с.
7. Шибачев Л. А., Сазанов Ю. Н., Степанов Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2543.
8. Федорова Л. А. // Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1989.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
16.07.94

S. I. Klenin, L. A. Fedorova, L. A. Shibaev,
N. V. D'yakonova, B. L. Yerusalimskii

MOLECULAR STRUCTURE OF POLYMERS FORMED IN THE *tris*- π -ALLYLCHROMIUM-2-VINYLPYRIDINE SYSTEM AND OF PRODUCTS OF THEIR INTERACTION WITH ACRYLONITRILE

Summary

Interaction of *tris*- π -allylchromium with 2-vinylpyridine for the equimolar reactants ratio results in the complete conversion of a monomer with the formation of the highmolecular polymer containing many branchings. Usage of its nondeactivated form as an initiator of polymerization of acrylonitrile results in the formation of graft polymer having many acrylonitrile branchings of the low degree of oligomerization. Basing on molecular parameters of obtained products and on their mass-spectrometric analysis the mechanism of formation of synthesized polymer products is proposed.