

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1994, том 36, № 3, с. 373 - 377

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.39:542.952

#### СИНТЕЗ "ЖИВУЩИХ" ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОВЫХ ЦЕПЕЙ С ПРОТИВОИОНАМИ ХРОМА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА<sup>1</sup>

© 1994 г. Л. А. Федорова, С. И. Кленин, Л. А. Шибаев, Н. В. Дьяконова,  
Е. Б. Тарабукина, Н. Г. Степанов, Б. Л. Ерусалимский

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

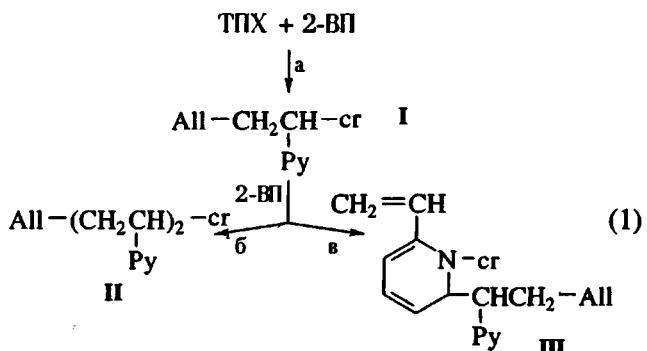
Поступила в редакцию 22.07.93 г.

Сопоставлены молекулярные и структурные характеристики полимеров 2- и 4-винилпиридины, образующихся под действием *трис-п-аллилхрома* в ТГФ при 60°C. Как следует из параметров этих полимеров, процессы их полимеризации характеризуются протеканием различных реакций, вызывающих разветвленность макромолекул и мультимодальность их ММР. Эти особенности проявляются в относительно большей степени в случае поли-2-винилпиридина. Те же реакции приводят к возникновению многоцентровых "живущих" цепей, использование которых в качестве инициаторов полимеризации акрилонитрила привело к получению разветвленных гибридных полимеров.

Как было недавно показано [1], взаимодействие 2- и 4-винилпиридина (2-ВП и 4-ВП) с *трис-п-аллилхромом* (ТПХ) в ТГФ при эквимолярном соотношении реагентов приводит к образованию высокомолекулярных полимеров ( $M_w \sim 10^6$ ) сложной структуры. Этот неожиданный эффект был приписан значительному температурному скачку при совмещении растворов инициатора и мономера (от 0 до 50 - 60°C), благоприятствующему протеканию вторичных реакций. Недезактивированные формы этих полимеров (ПВП\*) оказались достаточно стабильными для возможности их использования в качестве инициаторов полимеризации акрилонитрила (АН) и ММА, что позволило синтезировать соответствующие гибридные полимеры.

Предложенная в работе [1] интерпретация обнаруженных эффектов, основанная на структурных и молекулярных характеристиках полу-

ченных полимеров, требует привлечения некоторых дополнительных соображений. Это связано с необходимостью выяснения относительной роли реакций, вероятных в обсуждаемых процессах. Сформулированный ранее механизм начальной стадии полимеризации показан ниже на примере 2-ВП, где сг - эквивалент атома хрома, All - аллильная группа и Py - пиридиновый цикл:



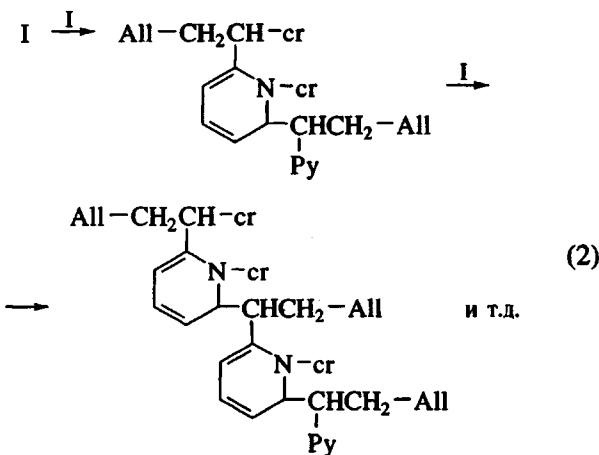
При этом, однако, не было подчеркнуто то обстоятельство, что в выбранных концентрационных условиях вклад стадии 1б и 1в в суммарный

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5796).

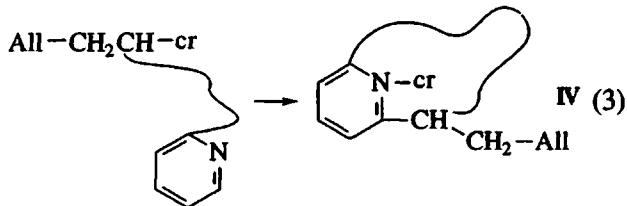
Таблица 1. Условия синтеза "живущих" полимеров 2-ВП и 4-ВП (ПВП\*) под действием ТПХ и их использование в качестве инициаторов полимеризации АН. (Концентрация мономеров 1 моль/л, [ТПХ] =  $0.7 \times 10^{-3}$  моль/л, растворитель ТГФ)

Мономер	Синтез ПВП*			Синтез гибридных полимеров				
	T, °C	время, мин	конверсия, %	T, °C	время, ч	конверсия АН, %	степень использования ПВП*, %	содержание АН в сополимере, %
2-ВП	60	10	100	20	2	100	50	45
4-ВП	60	10	100	20	2	100	80	50

процесс не может быть существенным. Основная роль должна принадлежать превращениям продукта I, из которых наиболее вероятными представляются следующие:



По мере расходования аддукта I возрастает вероятность аналогичных реакций с участием продуктов II и III, а также внутримолекулярной циклизации, отвечающей упрощенной схеме



По всей вероятности, поведение подобных циклических макромолекул в растворе совпадает с типичным для разветвленных полимеров. Как те, так и другие отличаются пониженным против единицы значением фактора ветвления  $g = [\eta]/[\eta]_{\text{лин}}$ , где  $[\eta]$  экспериментальная величина характеристической вязкости и  $[\eta]_{\text{лин}}$  — вязкость линейного полимера той же ММ.

Как следует из этих замечаний, при интерпретации механизма образования рассматриваемых макромолекул в случае ТПХ : ВП = 1 необходимо считаться с существенно различными вкладами превращений, реальных в этих условиях.

Настоящая работа содержит результаты изучения полимеризации в системах ТПХ-ВП и ПВП\*-АН в ТГФ при соотношении мономера и

инициатора, близком к  $10^3$ . Это условие благоприятствует протеканию актов 1а, 1б и 1в и взаимодействию продуктов типа II и III как с исходным мономером, так и друг с другом. Исследование представляет собой определенный этап разработки синтеза полимеров (в том числе гибридных) с заданными структурными и молекулярными параметрами. Для оценки роли концентрационного фактора работа была проведена (как и в [1]) при  $60^\circ\text{C}$ . Первые результаты, полученные в этих условиях, были кратко изложены в работе [2]. Здесь они существенно расширены.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка реагентов, растворителей и методика проведения полимеризации приведены в работе [1]. Молекулярные параметры синтезированных полимеров исследовали в ДМФА методами скоростной седиментации (на ультрацентрифуге МОМ 3180), светорассеяния (на фотогениодиффузометре "Софика") и вискозиметрии. Масс-спектроскопический термический анализ (МТА) полимеров проводили на приборе МХ-1320. Методики описаны в работе [1].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия синтеза полимеров 2-ВП и 4-ВП (П-2-ВП и П-4-ВП) и гибридных полимеров на их основе приведены в табл. 1. Полученные значения характеристической вязкости  $[\eta]$ ,  $\bar{M}_w$ , констант седиментации  $S_0$ , концентрационных коэффициентов Гравяна  $k_s$  и вторых вириальных коэффициентов  $A_2$  включены в табл. 2 и 3.

Седиментограммы изученных продуктов характеризуются большим числом слабо разрешенных максимумов, что свидетельствует о мультимодальности их ММР. Причиной этого может быть гетерогенность рассматриваемых систем по ММ, составу, а также по архитектуре макромолекул. Провести полную идентификацию индивидуальных компонентов этих продуктов не удалось. Пришлось ограничиться приведением для каждого из нефракционированных полимеров и их фракций двух значений  $S_0$  и  $k_s$ ; кроме обычно фиксируемых максимумов, отвечающих этим величинам (обозначенных в табл. 2 и 3 как

Таблица 2. Характеристики П-2-ВП, полученного под действием *трис-п-аллилхрома*, и продуктов взаимодействия его активной формы с АН. (Концентрация мономеров 1 моль/л, [ТПХ] =  $0.7 \times 10^{-3}$  моль/л, растворитель ТГФ)

Полимер	Содержание АН, %	[ $\eta$ ], дл/г	$M_w \times 10^{-6}$	$S_0 \times 10^{13}$		$k_s \times 10^2$		$A_2 \times 10^4$	
				ОП	ДП	ОП	ДП	ОП	ДП
П-2-ВП	-	0.7	1.2	7.1	10.5	0.9	16.9	0.1	0.1
Гибридный полимер									
Исходный продукт	45	2.0	1.3	3.6	5.0	2.2	0.6	0	0
Фракция I*	~0	2.5	3.8	7.1	5.7	2.3	3.0	1.0	1.0
Фракция II**	70	3.4	2.5	11.1	10.0	14.8	8.3	0.8	0.8

\* Фракция, растворимая в этаноле.

\*\* Фракция, растворимая в ДМФА.

Таблица 3. Характеристики П-4-ВП, полученного под действием *трис-п-аллилхрома*, и продуктов взаимодействия его активной формы с АН. (Концентрация мономеров 1 моль/л, [ТПХ] =  $0.7 \times 10^{-3}$  моль/л, растворитель ТГФ)

Полимер	Содержание АН, %	[ $\eta$ ], дл/г	$M_w \times 10^{-6}$	$S_0 \times 10^{13}$		$k_s \times 10^2$		$A_2 \times 10^4$	
				ОП	ДП	ОП	ДП	ОП	ДП
П-4-ВП	-	0.42	0.70	3.6	4.8	0.5	0.4	-2.0	-2.0
Гибридный полимер									
Исходный продукт	50	1.60	0.50	3.8	4.4	2.2	1.6	0	0
Фракция I*	~0	1.40	1.24	2.9	3.7	0.2	0.6	0.65	0.65
Фракция II**	55	1.10	1.47	3.6	4.2	1.6	1.3	2.1	2.1
Фракция III***	65	0.95	0.63	3.3	4.7	0.4	1.0	0.8	0.8

\* Фракция, растворимая в этаноле.

\*\* Фракция, растворимая в смеси этанол : ДМФА = 1 : 9.

\*\*\* Фракция, растворимая в ДМФА.

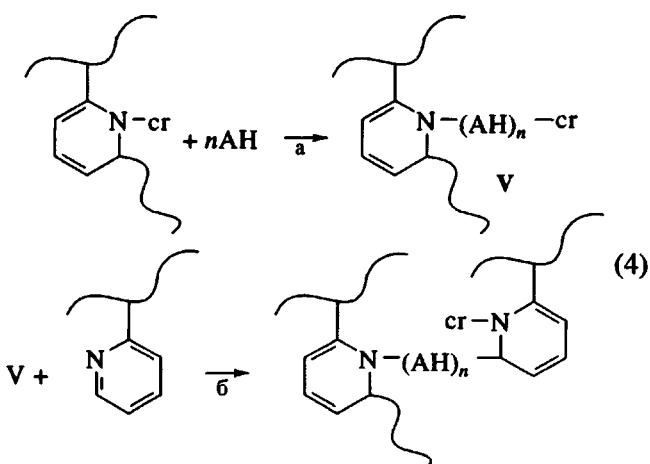
основной пик, ОП) были оценены значения для одного из наиболее отчетливых дополнительных пиков (см. ДП в табл. 2 и 3).

Анализ молекулярных параметров П-2-ВП приводит к заключению о существенно разветвленной структуре этого полимера, возможно, содержащего наряду с развернутыми циклическими макромолекулами типа IV. Относящееся к нему значение  $g$  составило 0.4. Использованное для оценки  $g$  значение  $[\eta]_{\text{лин}}$  было рассчитано по формуле  $[\eta]_{\text{лин}} = 1.47 \times 10^{-4} M^{0.67}$  [3].

В продукте взаимодействия П-2-ВП\* с АН было обнаружено около 20% фракции, не растворимой в ДМФА. Нефракционированная растворимая часть этого продукта содержала в разных опытах от 45 до 55% АН. При ее экстрагировании этанолом было выделена фракция I, свободная (по данным элементного анализа) от АН. Доля фракции I составила 50% от общего количества продукта реакции. Фракция II, не растворимая в этаноле, содержала 70% АН.

Сопоставление молекулярных параметров исходного П-2-ВП и фракции I, в особенности значений  $M_w$ , приводит к необходимости поиска причин установленных различий ( $1.2 \times 10^6$  и  $3.8 \times 10^6$  соответственно). Существенно большее значение  $M_w$

фракции I вынуждает допустить присутствие в ней некоторой доли АН, лежащей за пределами аналитического определения. Даже чрезвычайно малое число олигомерных АН-ветвлений на П-2-ВП делает вероятными акты сшивки исходных цепей по схеме (4)



Нетрудно показать, что если в образовании фракции I, отличающейся утроенным значением  $M_w$  против исходного П-2-ВП, участвовало порядка 10 молекул АН (что могло бы отвечать значению  $n$  от 2 до 3), то содержание АН в конечном

**Таблица 4.** Основные продукты термической деструкции П-2-ВП и П-4-ВП по данным МТА

Масса фрагмен- тарного иона	Структура	Интенсивность пика, отн. ед.	
		П-2-ВП	П-4-ВП
105	CH <sub>2</sub> =CH-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	1000	1000
79	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	455	222
93	CH <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	159	89
119	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH- C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	129	60
132	>CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH- C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	144	39
210	-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH- C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	144	117
224	-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> - C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	38	-

продукте не превысило бы 0.01%. Поэтому реализация повторных актов (4б) не могла быть зафиксирована при элементном анализе этой фракции.

Другой факт, также требующий интерпретации, состоит в лишь незначительном увеличении  $M_w$  исходного П-2-ВП после прививки к нему АН (табл. 2). Это может быть отчасти обусловлено протеканием прививки главным образом за счет низкомолекулярных компонентов мультимодального П-2-ВП\*, активные центры которых наиболее доступны для реакции с АН. Считаться, однако, следует и с тем обстоятельством, что под вопросом остается  $M_w$  фракции, не растворимой в ДМФА, содержание АН в которой составляет 85%. В ее состав могли войти наиболее высокомолекулярные компоненты П-2-ВП\*.

Значения  $A_2$  исследованных сополимеров сравнительно малы. Этот факт вместе с сопоставлением значений  $S_0$  и  $[\eta]$  свидетельствует о плохой термодинамической совместимости компонентов сополимера в ДМФА. Такой вывод до некоторой степени подтверждается значениями  $[\eta]$ , установленными для П-2-ВП в ДМФА и в системе ДМФА-АН; они составляют 1.10 и 0.65 соответственно.

К аналогичным выводам приводят данные, относящиеся к П-4-ВП. Его разветвленную и, возможно, циклическую структуру подтверждает значение  $g = 0.35$ , близкое к полученному для П-2-ВП. Для нефракционированного гибридного полимера получено меньшее значение  $M_w$ , чем для исходного (табл. 3), причину чего, как и в случае П-2-ВП, можно видеть в преимущественной

прививке АН к низкомолекулярным компонентам активного полимера.

С другой стороны, между молекулярными параметрами П-2-ВП и П-4-ВП обнаружены определенные различия. Они проявляются прежде всего в значениях  $M_w$ , составляющих  $1.2 \times 10^6$  и  $0.7 \times 10^6$  в первом и во втором из этих случаев соответственно; подчеркнем, что это относится к полимерам, полученным в равных условиях (табл. 1). Согласно оценке дисперсий распределений по константам седиментации, ММР (или распределение по конформациям макромолекул) П-4-ВП гораздо уже, чем для П-2-ВП, а значения  $S_0$ , характеризующие фракции П-4-ВП и составляющие их компоненты, различаются меньше, чем в случае П-2-ВП.

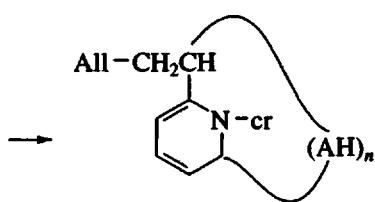
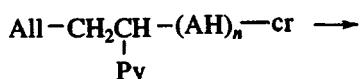
Сходные различия обнаруживаются при сопоставлении концентрационных коэффициентов  $k_s$ , зависящих от ММ и конформации макромолекул. По-видимому, побочные реакции, усложняющие структуру конечных продуктов, имеют несколько меньшее значение при полимеризации 4-ВП.

Это заключение хорошо согласуется с данными, полученными для тех же полимеров методом масс-спектрометрического термического анализа (МТА). Исходя из соображений, приведенных в работе [1], для узлов разветвления на цепях П-2-ВП характерными являются фрагменты с  $m/e = 119$  и 132. К показателям того же рода можно отнести и ион с  $m/e = 93$ . Как следует из результатов, приведенных в табл. 4, интенсивности перечисленных сигналов значительно выше для П-2-ВП, чем для П-4-ВП. Это различие позволяет приписать П-4-ВП менее разветвленную структуру по сравнению с П-2-ВП, полученному в тех же экспериментальных условиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итог настоящего исследования интересен прежде всего как иллюстрация чрезвычайно большой роли реакций, вызывающих образование разветвленных высокомолекулярных полимеров. Вклад этих реакций в суммарный процесс настолько велик, что их определение как побочных нельзя считать достаточно строгим; по-существу их значимость вполне сопоставима с обычной реакцией роста, присущей анионной полимеризации винильных мономеров.

Полученные результаты еще не позволяют судить о степени протекания актов циклизации расстущих цепей, весьма вероятных не только при гомополимеризации 2-ВП и 4-ВП (схема (3)), но и в процессе синтеза гибридных полимеров. Один из возможных вариантов таких превращений отражает схема



Реальность актов подобного рода и сходных с ними более сложных случаев становится особенно значительной после исчерпания АН, конвер-

сия которого в использованных условиях достигает 100% (табл. 1).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кленин С.И., Федорова Л.А., Шибаев Л.А., Дьяконова Н.В., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 5.
2. Fedorova L.A., Baranovskaya I.A., Turkova L.D., Klenin S.I., Erusalimsky B.L. // Macromol. Reports. (in press).
3. Arichi S., Matsuura H., Tanimoto J., Musata H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1966. V. 39. № 3. P. 439.

## Synthesis of Living Polyvinylpyridine Chains with Chromium Counterions and Their Use for Polymerization of Acrylonitrile

L. A. Fedorova, S. I. Klenin, L. A. Shibaev, N. V. D'yakonova, E. B. Tarabukina,  
N. G. Stepanov, and B. L. Erusalimskii

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract** – Molecular and structural characteristics of 2- and 4-vinylpyridine polymers prepared with *tris*( $\pi$ -allyl)chromium in THF at 65°C are compared. The parameters of these polymers indicate that the polymerization processes are characterized by various reactions which give rise to the branched macromolecules having multimodal molecular mass distribution. In the case of poly(2-vinylpyridine) these peculiarities are revealed to a greater extent. The same reactions lead to the formation of multisite living chains which initiate polymerization of acrylonitrile to form branched hybrid polymers.