

УДК 541.64:539.199

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФРАГМЕНТОВ СЛОЖНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АКРИЛОНИТРИЛА С "ЖИВУЩИМИ" ХРОМ-ПОЛИ-2-ВИНИЛПИРИДИНОВЫМИ ЦЕПЯМИ¹

© 1995 г. Л. А. Федорова, С. И. Кленин, И. А. Барановская, Е. Н. Быкова,
Н. В. Дьяконова, Л. А. Шибаев, Б. Л. Ерусалимский

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 11.01.94 г.

Синтезированы олигомерные разветвленные "живущие" цепи 2-винилпиридина с хромовыми противоионами со степенью олигомеризации около 6. Их использование в качестве инициаторов полимеризации акрилонитрила приводит к образованию высокомолекулярных сополимеров, сочетающих большое число ветвлений с хорошей растворимостью в ДМФА. Варьирование температуры полимеризации акрилонитрила и продолжительности опытов при сохранении концентраций реагентов постоянными позволяет регулировать ММ конечных продуктов в широких пределах.

Недавние публикации [1 - 3], содержащие первые данные о синтезе "живущих" поли-2-винилпиридиновых цепей с хромовыми противоионами и об их применении для полимеризации акрилонитрила, свидетельствуют о чрезвычайно сложной архитектуре конечных продуктов. Это относится как к исходному поли-2-винилпиридину (ПВП), так и к макромолекулам, включающим винилпиридиновые и акрилонитрильные последовательности. Молекулярные и структурные характеристики тех и других полимеров привели к некоторым заключениям о природе вторичных реакций, протекающих в системе, что подробно обсуждается в работе [3].

С целью получения полимеров рассматриваемого типа с заранее заданными параметрами мы приступили к систематическому изучению относительной роли факторов, ответственных за структурные особенности синтезируемых макромолекул. При этом учитывалось, что общей чертой продуктов, полученных в работах [1 - 3], является значительное содержание нерастворимых фракций. Это привело к необходимости поиска условий, исключающих возникновение подобных фракций.

При использовании (как и в работах [1 - 3]) *трис-π-аллилхрома* (ТПХ) в качестве исходного инициатора это намерение удалось осуществить при переходе к олиго-2-винилпиридину (ОВП) и его активной форме (ОВП*). Полученные таким путем продукты в известной мере моделируют фрагменты синтезированных ранее сложных по-

лимерных систем, что позволило уточнить механизм изучаемых процессов. Итог выполненного исследования изложен в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка реагентов, растворителей и методика проведения полимеризации описаны в работе [1]. Сложность структуры исследованных образцов требовала использования абсолютного метода определения ММ — светорассеяния, поскольку в этом случае нет необходимости в каких-либо априорных модельных представлениях. Светорассеяние измеряли на фотогониодиффузометре "Sofica" при 21°C, $\lambda = 546$ нм, калибровка по бензолу ($I_{\text{бенз}} = 2.32 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}$). Растворы обеспыливали центрифугированием при ускорении $G = 11000$ в течение 1 ч. Измерения проводили в ДМФА по стандартной методике с учетом особенностей исследуемой системы [4]. МТА осуществляли на приборе МХ-1320. Детали получения молекулярных и структурных характеристик исследованных продуктов приведены в работе [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно прежним данным [1, 2], выдерживание системы ВП-ТПХ-толуол в течение 2 ч при комнатной температуре и концентрациях реагентов 1.0 и 0.007 моль/л соответственно приводит к выходу ПВП, равному 0.7%. Этот полимер, который был выделен путем осаждения гексаном, изучению не подвергался.

В настоящей работе была проведена серия аналогичных опытов при концентрации ВП

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

Таблица 1. Условия синтеза модельных разветвленных полимеров, образующихся при взаимодействии активной формы ОВП* с акрилонитрилом (концентрация акрилонитрила 1.0 моль/л, ОВП* 7×10^{-3} моль/л (из расчета на 1 атом хрома); растворитель ДМФА : пиридин = 7 : 1)

Опыт, №	T, °C	Время, мин	Конверсия, %
1	20	10	58
2	0	10	100
3	-60	3	86
4	-60	5	92
5*	-60	10	100

* Концентрация ОВП* (из расчета на 1 атом хрома) 3.5×10^{-3} моль/л.

0.07 моль/л без изменения прочих условий. После удаления растворителя и непрореагировавшего ВП был выделен ОВП с выходом около 6%.

Для определения ММ олигомеров было использовано соотношение между ММ и коэффициентом поступательной диффузии D_0 . Этот метод позволяет определять ММ гибкоцепных полимеров с большой точностью. Коэффициенты диффузии ОВП в хлороформе измеряли на поляризационном диффузометре, обработку данных проводили по стандартной методике [5]. На рисунке представлена зависимость величины $2\sigma^2$ (σ^2 – среднеквадратичное отклонение) от времени диффузии t . Для полученных в одинаковых условиях трех образцов ОВП точки ложатся в пределах погрешности эксперимента на общую кривую, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости синтеза ОВП. Криволинейность зависимости $2\sigma^2 = f(t)$, которая в соответствии с уравнением $2\sigma^2 = 4Dt$ должна быть линейной, обусловлена наличием в образцах молекул с различной подвижностью; коэффициент диффузии этих образцов изменяется от 3.8×10^{-6} до $6.1 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Допуская, что коэффициент диффузии ОВП мало отличается от значения, относящегося к олигомерам стирола, мы воспользова-

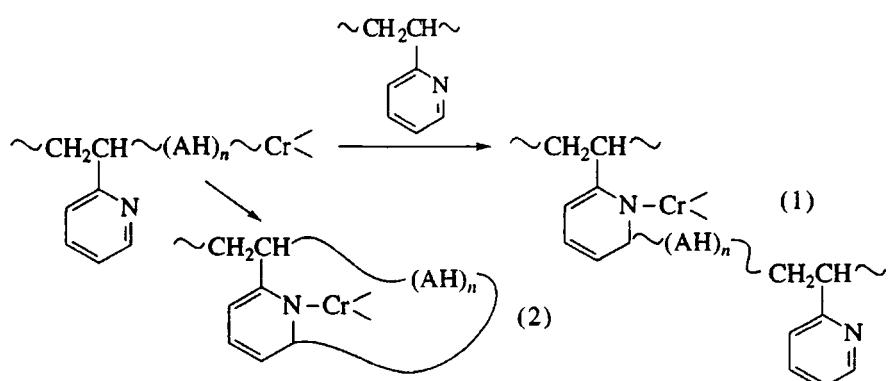
лись соотношением $D_0 = 1.2 \times 10^{-4} M^{-0.50}$, полученным для олигостирола в бензоле [6]. С учетом различия между вязкостями бензола и хлороформа ($D_{\text{CHCl}_3} = D_{\text{C}_6\text{H}_6} \times \eta_{\text{C}_6\text{H}_6}/\eta_{\text{CHCl}_3}$) были получены значения молекулярной массы ОВП. Они лежат в пределах 390 - 1000, что отвечает четырем - десяти мономерным звеньям.

Полимеризацию акрилонитрила проводили по следующей методике. После удаления растворителя и непрореагировавшего мономера из системы ВП-ТПХ-толуол оставшийся ОВП* растворяли в цельнопаянной системе в пиридине и через 15 мин в полученный раствор (в той же системе) вводили раствор акрилонитрила в ДМФА. Остальные детали проведения этих опытов и их результаты представлены в табл. 1. Согласно данным элементного анализа, содержание акрилонитрила в сополимерах, полученных в опытах 1 и 3, составило 86 и 93% соответственно.

Молекулярные параметры и термодинамические характеристики продуктов взаимодействия ОВП* с акрилонитрилом приведены в табл. 2. Полученные значения характеристической вязкости $[\eta]$ и средневесовых ММ M_w использованы для оценки степени разветвленности полимеров $g = [\eta]/[\eta]_{\text{лин}}$, где $[\eta]_{\text{лин}}$ – величина, относящаяся к линейному полимеру той же ММ.

Обращает на себя внимание, что значение g образца 1, полученного при более высокой температуре, значительно ниже, чем всех остальных образцов (см. табл. 1 и 2). На первый взгляд, этот факт является простым следствием возрастания роли вторичных реакций с повышением температуры. Однако данный вывод недостаточен для объяснения различий между результатами опытов 1 и 2, проведенных при одинаковой продолжительности, но обеспечивающих более высокую конверсию акрилонитрила при 0°C (опыт 2, 100%), чем при 20°C (опыт 1, 58%).

К интерпретации этих эффектов можно подойти с учетом вероятности вторичных реакций, протекающих по межмолекулярному (1) и внутримолекулярному (2) механизмам:



(AH – акрилонитрил).

Таблица 2. Молекулярные параметры продуктов взаимодействия активной формы ОВП* с акрилонитрилом

Опыт, №	$[\eta]$	$M_{\eta}^* \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3} (\pm 10\%)$	$[\eta]_{\text{лин}}$	$A_2 \times 10^4$	g	$(\bar{R}^2)^{1/2} \pm 15\%, \text{\AA}$
1	0.76	88	5900	15.96	3.0	0.048	540
2	0.47	45	250	1.62	1.5	0.290	460
3	0.96	122	350	2.06	12.7	0.466	230
4	0.92	115	430	2.40	7.8	0.383	250
5	1.45	215	1700	6.48	1.8	0.224	600

* Рассчитано по формуле Аричи [7].

Выбранные в настоящей работе концентрационные условия в большей мере благоприятствуют второй из конкурирующих реакций, хотя она и связана с большими пространственными затруднениями. С повышением температуры эти затруднения, по-видимому, могут быть преодолены, что ведет к образованию структур, включающих сильно экранированные активные центры. В этом может состоять причина пониженной конверсии акрилонитрила в опыте, проведенном при 20°C.

Естественно, что вклады реакций (1), (2) в суммарный процесс возрастают по мере исчерпания акрилонитрила и становятся особенно значительными при его высокой конверсии. Это отчетливо иллюстрируют результаты опытов 3 и 4 (табл. 1). Так, в образце 4, доведенном до несколько большей конверсии акрилонитрила по сравнению с образцом 3 (при прочих равных условиях), было обнаружено наличие нерастворимого микрогеля. Его удаление путем центрифугирования привело к полимеру с молекулярными параметрами, практически совпадающими с таковыми для образца 3 (табл. 2). Представляется очевидным, что основной причиной образования микрогеля является многократное повторение актов общего вида (1), т.е. возникновение высокомолекулярных мультипривитых систем, возможно содержащих циклические фрагменты.

Значение второго вириального коэффициента A_2 всех исследованных образцов положительно, причем корреляция между значениями A_2 и M_w не прослеживается. Причину этого можно видеть в структурных различиях разветвленных макромолекул. В то же время имеется некоторое соответствие между значениями A_2 и g . В частности, наименьшей степени разветвленности ($g = 0.466$) отвечает наибольшее значение A_2 (12.7×10^{-4}), близкое к тому же параметру поликарилонитрила обычной структуры (табл. 2).

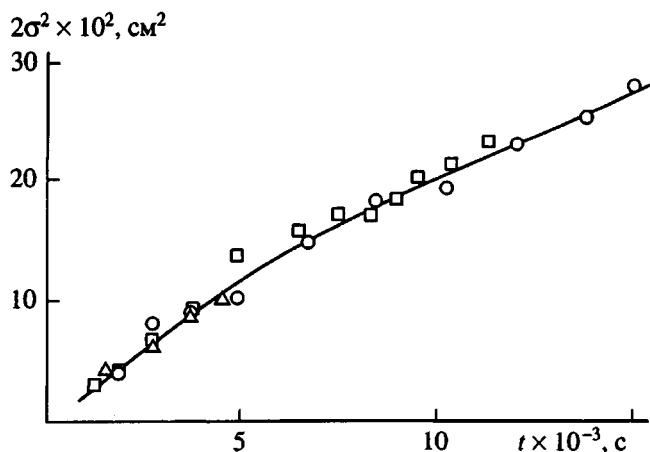
Определенное представление о структуре исходного ОВП дают данные, полученные методом МТА, приведенные в табл. 3, в которую для сравнения включены прежние результаты [3], относящиеся к ПВП. Сопоставление характеристик тех-

и других образцов свидетельствует о практическом совпадении относительных вкладов некоторых продуктов термической деструкции. Так, в обоих случаях основным из них является 2-ВП, а интенсивности пиков, относящихся к пиридину и фрагментам с массами 119, 132 и 224, различаются сравнительно мало. Вместе с тем можно констатировать существенные различия в содержании

Таблица 3. Основные продукты термической деструкции ОВП и ПВП по данным МТА

Масса фрагментарного иона	Структура	Интенсивность иона, отн. ед.	
		ОВП	ПВП
105	2-Винилпиридин	1000	1000
93	α -Пиколин	556	159
79	Пиридин	489	455
210	$(2\text{-ВП})_2$	135	144
208	$(2\text{-ВП})_2\text{-2H}$	135	—
107	Этилпиридин	133	—
132	$\text{>CH-CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}-$ Py	133	144
119	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-$ Py	133	129
130	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ Py	133	—
222	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\overset{ }{\underset{\text{Py}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	89	—
224	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\overset{ }{\underset{\text{Py}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$	44	38

Примечание. ОВП был получен в настоящей работе при 20°C, ПВП – в работе [3] при 60°C. Пиридиновые циклы в формулах обозначены как Py.



Зависимость величины $2\sigma^2$ от времени для трех параллельно полученных образцов ОВП. Пояснения в тексте.

других продуктов деструкции. Например, α -пиколин, содержание которого в продуктах деструкции ПВП составляет около 16%, является основным (около 50%) продуктом деструкции ОВП.

Обращают на себя внимание и значительные вклады масс 107 и 130, составляющие в случае ОВП по ~13% при их полном отсутствии в продуктах деструкции ПВП.

При попытке интерпретировать различия, установленные методом МТА для ОВП и ПВП, необходимо учитывать следующие моменты: ММ исходных цепей, соотношения мономер : инициатор, использованные при их синтезе (0.07 : 0.007 и 1.0 : 0.007 соответственно) и температуру проведения опытов (20 и 60°C соответственно).

Следствием разницы в ММ является гораздо меньшая взаимная удаленность узлов ветвления на коротких цепях в случае ОВП, чем в случае ПВП. Влияние этого обстоятельства на детальный механизм деструкции кажется очевидным. Изменение соотношения мономер : инициатор ведет к появлению конкурентной с реакциями (1) и (2) реакции



Естественно, что существенно пониженное соотношение мономер : инициатор при синтезе ОВП

благоприятствует возрастанию относительных вкладов реакций (1) и (2) в суммарный процесс.

Что же касается температурного фактора, то судить о его роли в обсуждаемых процессах трудно. Обычное для анионной полимеризации возрастание вкладов побочных реакций с повышением температуры обусловлено более высокими значениями их энергий активации по сравнению с реакцией роста. Результаты настоящей работы не приводят к выводу о существовании аналогичной ситуации в рассматриваемых системах. Эти результаты скорее указывают на сравнительно малое различие между энергиями активации реакций (1) и (3). В пользу подобного заключения свидетельствует, в частности, образование разветвленного ОВП уже при низкой конверсии мономера (около 6%), т.е. в условиях, способствующих повышенной эффективности реакции (3).

Заметим, что такая специфика присуща "живущим" ВП-цепям с хромовыми противоионами. На анионные цепи с другими противоионами эта особенность не распространяется (подробнее см. обзор [8]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кленин С.И., Федорова Л.А., Шибаев Л.А., Дьяконова Н.В., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 5.
- Fedorova L.A., Baranovskaya I.A., Turkova L.D., Klenin S.I., Erussalimsky B.L. // Macromol. Rep. 1993. V. 30. Suppl. 3, 4. P. 261.
- Федорова Л.А., Кленин С.И., Шибаев Л.А., Дьяконова Н.В., Тарабукина Е.Б., Степанов Н.Г., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 373.
- Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
- Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
- Цветков В.Н., Кленин С.И., Бушин С.В., Гармонова Т.И., Мигдал В.Л. // Укр. физ. журн. 1967. Т. 12. № 2. С. 324.
- Arichi S., Matsuura H., Tanimoto J., Musata H. // Bull. Soc. Chem. Jpn. 1966. V. 39. № 3. P. 439.
- Ерусалимский Б.Л., Красносельская И.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 7. С. 1218.

Modeling of Fragments of Complex Polymer Systems Formed as a Result of the Interaction between Acrylonitrile with “Living” Chromium-poly(2-Vinylpyridine) Chains

L. A. Fedorova, S. I. Klenin, I. A. Baranovskaya, E. N. Bykova,
N. V. Dyakonova, L. A. Shibaev, and B. L. Erusalimskii

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

Abstract – Branched living oligomers of 2-vinylpyridine (**VP**) with chromium counterions of polymerization degree ca. 6 were synthesized. These chains, used as initiators for polymerization of acrylonitrile, give high-molecular-weight copolymers which are both highly branched and well soluble in DMFA. Varying polymerization temperature and duration of experiments at constant concentrations of the reagents, one can control molecular weight of final products over a wide range.