

УДК 541.64.542.952:547.34

МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ 4-ВИНИЛПИРИДИН-ТЕТРАКИС-АЛЛИЛВОЛЬФРАМ¹

© 1996 г. Л. А. Шибаев, Л. А. Федорова, Т. А. Антонова, Е. Н. Быкова,
С. И. Кленин, Б. Л. Ерусалимский

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

Поступила в редакцию 18.02.96 г.

Методом масс-спектрометрического термического анализа исследованы полимеры 4-винилпиридина, синтезированные под действием тетракис-аллилвольфрама. Продукты термодеструкции сопоставлены с данными, полученными при полимеризации в системе 4-винилпиридин-*трикс-π-аллилхром*. Основное различие продуктов полимеризации на вольфрам и хромсодержащих инициаторах связано с тем, что в случае тетракис-аллилвольфрама на центральном атоме растут четыре полимерные цепи вместо трех, образующихся на атоме хрома. Такая специфика создает условия для повышенной эффективности межмолекулярного взаимодействия "живущих" цепей, что приводит к возрастанию числа узлов разветвления и образованию макроциклических фрагментов в индивидуальных макромолекулах.

Метод масс-спектрометрического термического анализа был недавно применен нами для исследования структуры полимеров 2- и 4-винилпиридина (2-ВП и 4-ВП), синтезированных под действием *трикс-π-аллилхрома* [1–3]. Было установлено, что сложное строение изученных полимеров является результатом сопоставимых вкладов реакций активных центров (АЦ) с виниловой группой мономера и с пиридиновыми циклами мономера и звеньев растущих цепей. В настоящей работе тот же метод использован для исследования механизма полимеризации 4-ВП под действием тетракис-аллилвольфрама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка исходных реагентов и растворителей описана в работах [1–4]. Масс-спектрометрический термический анализ полимеров [2] проводили на приборе MX-1320. Образец с массой 0,1–0,2 мг фиксировали с помощью алюминиевой фольги на конце термопары, помещенной внутри термодеструктора. Скорость нагревания образца в интервале 293–773 К составляла 5 град/мин. Масс-спектры продуктов термодеструкции записывали с интервалом 2 мин. Оценку молекулярных параметров проводили по зависимости коэффициента поступательной диффузии [5] от ММ олигомеров [6].

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия проведения полимеризации приведены в табл. 1. Полученные полимеры были последовательно экстрагированы разными растворителями. Наиболее полно в данной работе исследован образец П-4-ВП (2), для которого были выделены следующие фракции.

Растворитель	Этанол	Хлороформ	Диметилформамид	Нерас растворимая часть
Фракция	Ф-1	Ф-2	Ф-3	Ф-4
Содержание, %	22.5	55.2	6.3	16.0

Фракционирование в зависимости от растворителя могло происходить как по структуре полимеров, так и по их ММ и по некоторой комбинации указанных параметров. По-видимому, фракция Ф-1 является предшественницей фракции Ф-2 и т.д.

Таблица 1. Условия полимеризации в системах винилпиридин – тетракис-аллилвольфрам (концентрация, моль/л: мономер 1,0, инициатор (в виде комплекса с ТГФ 1 : 2) в случае 2-ВП 7×10^{-4} , в случае 4-ВП 6×10^{-4} ; растворитель толуол; ТГФ = 80 : 20)

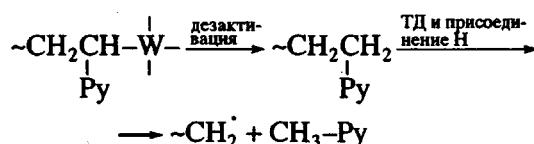
Мономер*	T, °C	Время, мин	Выход полимера, %
2-ВП(1)	-78	120	15
2-ВП(2)	0	120	6
2-ВП(3)	20	120	10
4-ВП(1)	-78	1	10
4-ВП(2)	-78	2	19

* В скобках указан номер образца полимера, полученного из 2-ВП или 4-ВП.

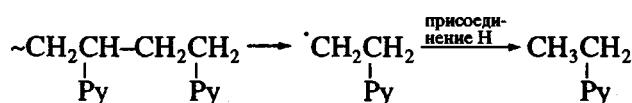
На рис. 1–4 представлены кривые выхода газообразных продуктов термодеструкции всех выделенных фракций. Таблица 2 содержит масс-спектры, полученные при температуре начала T_h , максимума T_m и конца термодеструкции T_k .

В случае фракции Ф-1 наибольшая масса фрагментарного иона составила 106 (4-ВП + 1); фрагменты с более высокой массой не обнаружены. Следовательно, данная фракция в основном содержит олигомеры 4-ВП. Масс-спектры фракций Ф-2 и Ф-3 содержат ионы, свидетельствующие об образовании узлов разветвления.

Остановимся на продуктах термодеструкции каждой из выделенных фракций более подробно. В спектрах фракции Ф-1 наиболее интенсивен ион с массой 93. Его происхождение связано преимущественно с деструкцией концевых насыщенных групп или узлов разветвления (здесь Py – пиридиновый цикл):



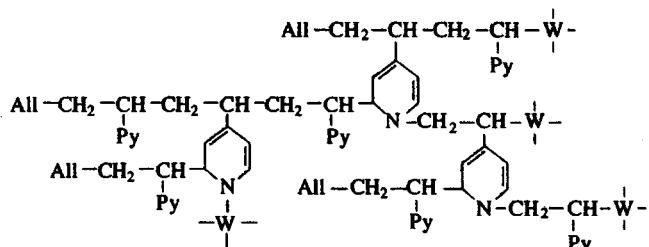
Аналогичным образом возникают ионы с массами 106 и 107:



Присутствие иона с массой 78 свидетельствует о наличии в полимере гексадиенового цикла, образующегося по реакции АЦ с пиридиновым

кольцом. Исходя из интенсивности сигналов 79 и 78, соотношение пиридиновых и гексадиеновых циклов в полимере составляет 3 : 1 или 2 : 1.

С учетом данных о ММ образцов (табл. 3) усредненный состав фракции Ф-1 можно представить следующим образом (All – аллильная группа):



Фракция Ф-2 характеризуется ионами с массами 118, 119, 121 и 198. Ион с массой 118 образуется в процессе термодеструкции в результате диспропорционирования, что сопряжено с увеличением длины полимерных цепей до размера зипа (10 звеньев и более):

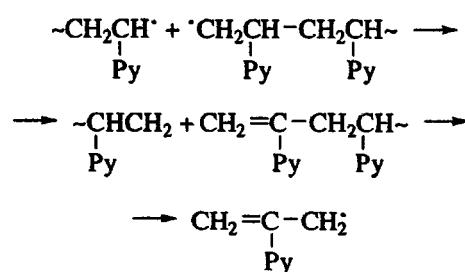


Таблица 2. Данные масс-спектрометрического термического анализа фракций образца П-4-ВП (2)

Фракция	Температура термодеструкции, °C	Интенсивность сигналов фрагментарных ионов с массой													
		78	79	93	104	105	106	107	118	119	121	132	198	210	223
Ф-1	$T_h = 300$	333	541	1000	500	666	875	–	–	–	–	–	–	–	–
	$T_m = 390$	344	965	1000	827	896	517	–	–	–	–	–	–	–	–
	$T_k = 480$	700	900	1000	500	900	1000								
Ф-2	$T_m = 360$	67	81	1000	67	229	445	500	40	81	175	–	40	–	–
	$T_m^2 = 460$	94	169	1000	113	359	849	1094	75	113	216	–	132	–	–
	$T_k = 480$	102	163	1000	142	489	775	1020	81	80	224	–	–	–	–
Ф-3	$T_m = 390$	235	179	1000	254	924	754	716	122	235	216	–	151	56	19
	$T_m^2 = 420$	158	150	1000	216	682	841	873	95	174	190	–	174	55	15
	$T_k = 480$	88	176	1000	88	264	779	750	73	88	161	–	352	117	73
Ф-4	$T_h = 300$	181	102	193	414	1000	181	73	102	96	–	68	57	414	267
	$T_m = 340$	200	113	140	240	1000	140	43	51	64	–	29	45	140	100
	$T_k = 420$	263	276	697	394	1000	434	315	289	263	–	236	223	868	618

* T_m , T_m^2 – температура первого и второго максимумов.

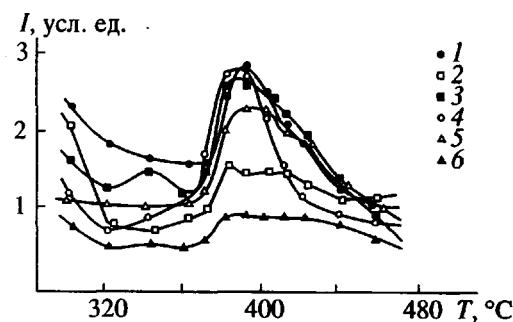


Рис. 1. Кривые выхода летучих продуктов термодеструкции П-4-ВП (фракция Ф-1). Массы характеристических ионов: 1 – 93 (метилпиридин), 2 – 106, 3 – 105 (мономер), 4 – 79 (пиридин), 5 – 104, 6 – 78.

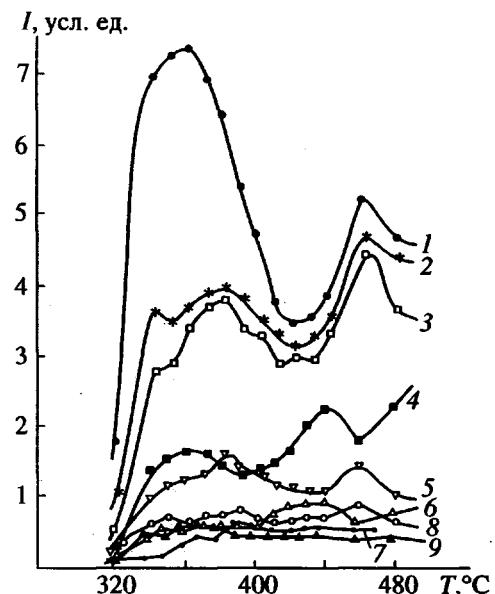
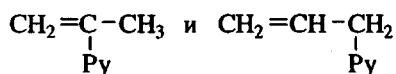


Рис. 2. Кривые выхода летучих продуктов термодеструкции П-4-ВП (фракция Ф-2). Массы характеристических ионов: 1 – 93 (метилпиридин), 2 – 107, 3 – 106, 4 – 105 (мономер), 5 – 121, 6 – 104, 7 – 198, 8 – 79 (пиридин), 9 – 78.

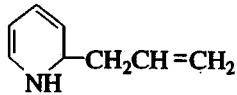
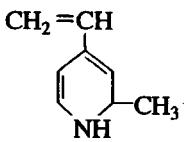
Для иона с массой 119 вероятны структуры



Структура с массой 198 (как и с массой 78) обра-

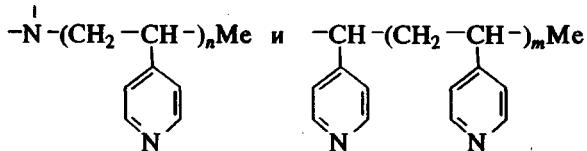
зуется в результате взаимодействия АЦ с пиридиновым циклом одного из звеньев полимерной цепи.

Ион с массой 121 может возникнуть как за счет присоединения АЦ, так и в результате присоединения инициатора к пиридиновому кольцу мономера



Для фракции Ф-2, как и для Ф-1, наибольшая интенсивность обнаружена у иона с массой 93. Высокой интенсивностью в спектре обладают и ионы с массами 106 и 107.

Кривые выхода газообразных продуктов термодеструкции, показанные на рис. 2, имеют в основном бимодальный характер, причем наибольшая доля продуктов относится к низкотемпературному пику ($T_m = 360^\circ\text{C}$). Причина бимодальности связана, по-видимому, с возникновением в результате полимеризации и переноса цепи на азот пиридинового цикла двух типов полимерных фрагментов:



Связь $>\text{N}-\text{C}$ является более слабой по сравнению со связью $-\text{CH}-\text{C}-$ [2], что приводит к деструкции при более низкой температуре цепей первого типа полимерных фрагментов по сравнению со вторым.

Фракция Ф-3, составляющая 6.3% от суммы продуктов термодеструкции, является предшественницей нерастворимой фракции Ф-4. Для нее характерно появление димера винилпиридинина (масса 210) и иона с массой 223.

Фракция Ф-4 характеризуется резким падением интенсивности ионов с массами 93, 106, 107 и возрастанием интенсивности иона, отвечающего мономеру (105), а также превращением кривых выхода газообразных продуктов деструкции в унимодальные (температура максимума кривых 360°C). Это связано, по-видимому, с тем, что большинство фрагментов содержат слабую связь N-C. Причина заключается в достижении критического значения MM, что благоприятствует межмолекулярному взаимодействию АЦ и пиридиновых циклов и тем самым образованию трехмерной сетчатой структуры.

Итог нашего исследования приводит, во-первых, к выводу о постепенном усложнении структуры полимеров при переходе от фракции Ф-1 к Ф-2 и т.д. Во-вторых, очевидно, что структура фракций 2–4, изученных в настоящей работе, зна-

Таблица 3. Коэффициент диффузии D и MM полимеров, полученных в системах винилпиридин–тетракис-аллилвольфрам

Образец	$D \times 10^6$	MM
П-2-ВП(1)	10–1.4	300–8000
П-2-ВП(2)	10–1.4	200–8000
П-2-ВП(3)	3.0–4.0	1000–2000
П-4-ВП(1)	6.9–4.5	300–700
П-4-ВП(2)	6.4–3.7	350–1000

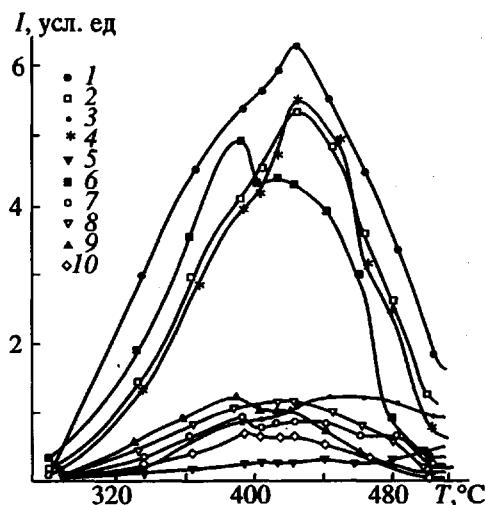


Рис. 3. Кривые выхода летучих продуктов термодеструкции П-4-ВП (фракция Ф-3). Массы характеристических ионов: 1 – 93 (метилпиридин), 2 – 106, 3 – 198, 4 – 107, 5 – 210 (димер), 6 – 105 (мономер), 7 – 79 (пиридин), 8 – 121, 9 – 78, 10 – 118.

чительно сложнее, чем структура П-4-ВП, образующегося под действием *трист- π -аллилхрома*. Это является следствием различия в числе растущих цепей, связанных с центральным атомом АЦ, т.е. четырех в случае вольфрамового и трех в случае хромсодержащего инициатора.

Предложенный механизм полимеризации хорошо согласуется с данными, полученными при изучении коэффициентов диффузии полимеров. Рассматривая данные табл. 1 и 3, можно сделать заключение, что коэффициент диффузии уменьшается с увеличением конверсии мономера (что происходит вследствие повышения ММ) и резко возрастает с повышением температуры полимеризации.

Как и в случае хромсодержащего инициатора, при полимеризации изученных мономеров под действием инициатора на основе вольфрама молекулярная масса П-2-ВП во много раз выше молекулярной массы П-4-ВП. Причина этого заключается в пространственном затруднении реакции роста в случае 4-ВП. С этой реакцией успешно конкурирует межмолекулярное взаимо-

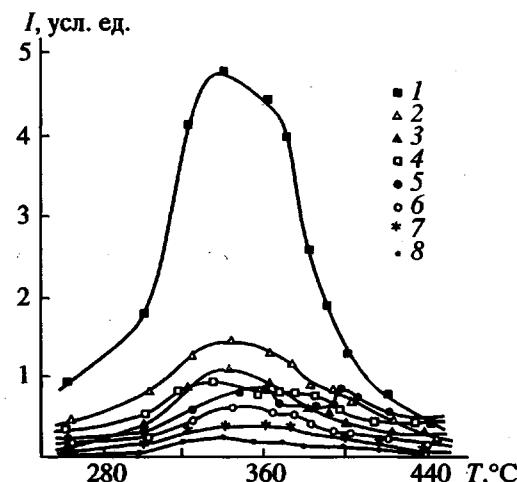


Рис. 4. Кривые выхода летучих продуктов термодеструкции П-4-ВП (фракция Ф-4). Массы характеристических ионов: 1 – 105 (мономер), 2 – 104, 3 – 78, 4 – 106, 5 – 93 (метилпиридин), 6 – 79 (пиридин), 7 – 107, 8 – 198.

действие “живущих” цепей, подробно рассмотренное в работе [2].

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.
- Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Федорова Л.А., Кленин С.И., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1874.
- 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.
- Кольцов А.И., Федорова Л.А., Денисов В.М., Ерусалимский Б.Л. // Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. № 3. С. 591.
- Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. // Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1957.
- Цветков В.Н., Кленин С.И., Бушин С.В., Гарманова Т.А., Мигдал В.Л. // Укр. физ. журн. 1967. Т. 12. № 2. С. 324.

The Mechanism of Polymerization and the Structure of Macromolecules Formed in the System 4-Vinylpyridine–Tetrakis(allyl)tungsten

L. A. Shibaev, L. A. Fedorova, T. A. Antonova, E. N. Bykova, S. I. Klenin, and B. L. Erusalimskii

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

Abstract—Polymers of 4-vinylpyridine, which were synthesized under the action of tetrakis(allyl)tungsten, were studied by mass spectrometric thermal analysis. The products of thermal decomposition were compared with the data obtained when polymerizing 4-vinylpyridine with *tris(π -allyl)chromium*. The major difference between the polymerization products obtained with tungsten- and chromium-containing initiators is related to the fact that, in the case of tetrakis(allyl)tungsten, four polymer chains grow on a central atom instead of the three chains growing on the chromium atom. This feature is responsible for the enhanced efficiency of intermolecular interaction between the “living” chains. As a result, the number of branching junctions increases and macrocyclic fragments are formed in individual macromolecules.