

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1999, том 41, № 1, с. 114–118

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНАЯ СПЕЦИФИКА ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ 4-ВИНИЛПИРИДИН-*трис-π-АЛЛИЛХРОМ*¹

© 1999 г. Л. А. Шибаев, Т. А. Антонова, Л. А. Федорова, Б. Л. Ерусалимский

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

Поступила в редакцию 23.10.97 г.

Принята в печать 08.07.98 г.

При исследовании методом масс-спектрометрического термического анализа продуктов термодеструкции полимеров, образующихся в системах 4-винилпиридин-*трис-π-аллилхром*, установлены особенности механизма полимеризации, отличающие поведение этого мономера от поведения 2-винилпиридина в аналогичных условиях. Состав и соотношение продуктов термодеструкции полимеров 4-винилпиридина свидетельствуют о повышенной роли взаимодействия растущих цепей с пиридиновыми циклами мономерных звеньев в ходе полимеризации. Эта специфика, обусловленная большей пространственной доступностью атомов азота в пиридиновых циклах 4-винилпиридина по сравнению с 2-винилпиридином, благоприятствует образованию циклических и сшитых структур в продуктах полимеризации 4-винилпиридина.

Ранее [1] методом МТА были установлены особенности механизма полимеризации 2-винилпиридина (2-ВП) под действием *трис-π-аллилхрома* (ТПХ). В настоящей работе тот же метод был использован для исследования полимеров 4-винилпиридина (4-ВП), синтезированных под действием ТПХ. Полученные результаты не только подтвердили некоторые выводы работы [1], но и позволили установить специфику образования полимеров в системах 4-ВП-ТПХ, отличающуюся от механизма полимеризации 2-ВП. Изложение этих данных составляет предмет настоящей статьи.

МТА образцов П-4-ВП проводили по методикам, приведенным в работах [1, 2]. Синтез полимеров 4-ВП описан в работах [3, 4].

Условия синтеза изученных полимеров приведены в табл. 1. Их нерастворимость в углеводородных средах, в ТГФ и ДМФА исключила возможность определения молекулярных параметров объектов настоящего исследования.

Данные о наиболее интенсивных ионах, обнаруженных в масс-спектрах изученных образом П-4-ВП, представлены в табл. 2 для трех темп-

ратур: в начале T_h и в конце T_k термодеструкции и при температуре максимума T_{\max} выделения летучих продуктов.

Сопоставление этих результатов с характеристиками, полученными в работе [1] для П-2-ВП, свидетельствует о большом различии в структуре тех и других полимеров и тем самым о различии в механизме соответствующих процессов полимеризации. В том, что эта специфика обусловлена использованием ТПХ в качестве инициатора полимеризации обсуждаемых мономеров, убеждает сопоставление масс-спектров аналогичных продуктов радикальной полимеризации (П-2-ВП-Р и П-4-ВП-Р); масс-спектры этих полимеров в основном совпадают.

В то же время термостабильность П-2-ВП-Р и П-4-ВП-Р несколько отличается. При скорости нагревания 4 град/мин она составляет 395 и 380°C соответственно.

Согласно данным работы [1], масс-спектры П-2-ВП-Р и полимера 2-ВП, полученного под действием ТПХ при соотношении мономер : инициатор порядка 10^3 (образец П-2-ВП-1 из работы [1]), различаются в малой степени. Напротив, для П-4-ВП-Р и полимера, образующегося в системе 4-ВП-ТПХ при указанном выше соотношении реагентов (табл. 1 и 2, образец 1) обнаружены резкие разли-

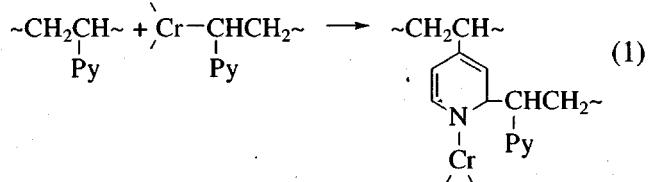
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5796).

Таблица 1. Полимеризация 4-ВП под действием *трис*- π -аллилхрома (растворитель ТГФ, $T = 20^\circ\text{C}$, продолжительность опытов 2 мин, конверсия 100%)

Образец, №	Концентрация, моль/л	
	4-ВП	TPX
1	1.0	0.3×10^{-3}
2*	1.0	0.3×10^{-3}
3	0.7×10^{-2}	0.7×10^{-2}

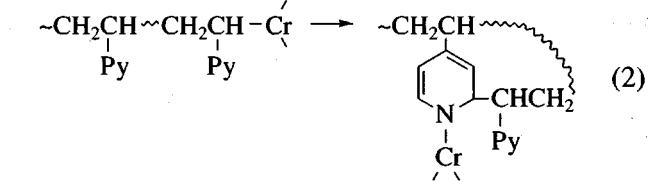
* После двухминутного опыта при 20°C "живущий" полимер был прогрет в течение 1 ч при 60°C .

чия. Это прежде всего падение интенсивности иона с массой 79, сопровождающееся ростом интенсивности иона с массой 78 (структура каждого из обсуждаемых здесь и далее фрагментарных ионов приведена в табл. 3). Такое изменение можно связать с присутствием в образце 1 циклодиеновых фрагментов, например, образующихся по реакции

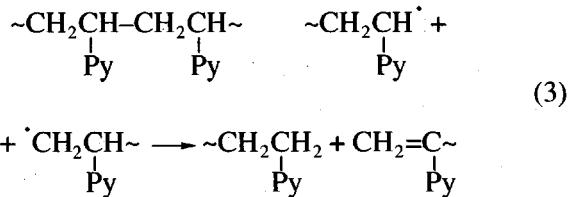


(Py – пиридиновый цикл).

Наряду со сшивками подобные реакции могут приводить к образованию макроциклов согласно упрощенной схеме



Этот вывод подтверждается крайне низкими значениями интенсивности ионов с массами 93, 118, 132, 107 и частично 106, т.е. тех, которые связаны с продуктами термодеструкции, возникающими за счет концевых групп, образующихся при диспропорционировании свободных радикалов, что поясняет схему



Более обстоятельно данный вопрос обсужден в работе [1].

Для лучшего понимания результатов термодеструкции образца 1 требуются дополнительные комментарии. Для этого полимера интенсивность иона с массой 79 уменьшается по сравнению с данными для П-4-ВП-Р при T_h , T_{\max} и T_k в ~6; 4 и 6 раз соответственно. Причиной этого различия может быть многократность реакций (1) и (2) и, следовательно, участие связей хром–азот в инициировании полимеризации в выбранных условиях (табл. 1). В результате повторения подобных актов протяженность неразветвленных линейных участков полимерной цепи оказывается небольшой.

Допуская, что размер зипа колеблется для П-4-ВП-Р в пределах 10–100 мономерных звеньев, можно предположить, что для полимера 1 размер линейных неразветвленных фрагментов макромолекул меньше значения этого зипа. Такая ситуация исключает реакцию диспропорционирования при термодеструкции с разрывом полимерной цепи и образование структур, характерных для данного процесса.

Таблица 2. Основные продукты термодеструкции П-4-ВП по данным МТА

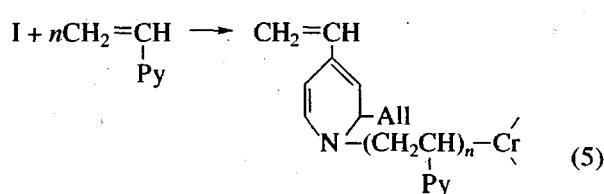
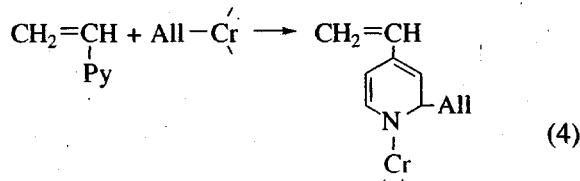
Образец, №	Температура деструкции, $^\circ\text{C}$	Интенсивность фрагментарного иона с m/e										
		78	79	93	104	105	106	107	118	132	209	210
1	350 (T_h)	40	298	200	300	1000	250	40	150	150	100	250
	380 (T_{\max})	20	304	87	261	1000	138	14	109	101	51	94
	405 (T_k)	40	440	320	365	1000	280	40	280	280	160	320
	380 (T_h)	220	50	77	248	1000	132	15	56	38	60	107
	395 (T_{\max})	220	73	89	257	1000	149	16	60	39	55	100
	405 (T_k)	210	79	140	236	1000	175	17	83	44	66	118
2	380 (T_h)	243	83	40	236	1000	110	40	28	20	–	76
	400 (T_{\max})	210	65	36	250	1000	104	13	26	18	–	55
	410 (T_k)	210	76	64	240	1000	120	12	40	40	–	80
3	280 (T_h)	83	83	417	250	1000	458	210	208	125	292	583
	335 (T_{\max})	144	50	221	210	1000	236	55	113	56	150	272
	430 (T_k)	222	167	917	361	1000	861	790	250	194	360	722
												333

* Получен радикальной полимеризацией 4-ВП.

Таблица 3. Структура фрагментарных ионов, образующихся при термодеструкции П-4-ВП

Масса иона	Структура	Масса иона	Структура
78		119	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ Py
79		120	$\text{CH}_2=\text{CH}-$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2,$
93	CH ₃ -Py	132	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-$ Py Py Py
104	$\text{CH}_2=\text{C}-$ Py	198	
105	$\text{CH}=\text{CH}-$ Py	209	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-$ Py Py
106	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Py	210	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Py Py
107	CH_3-CH_2- Py	222	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2$ Py Py
118	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-$ Py		

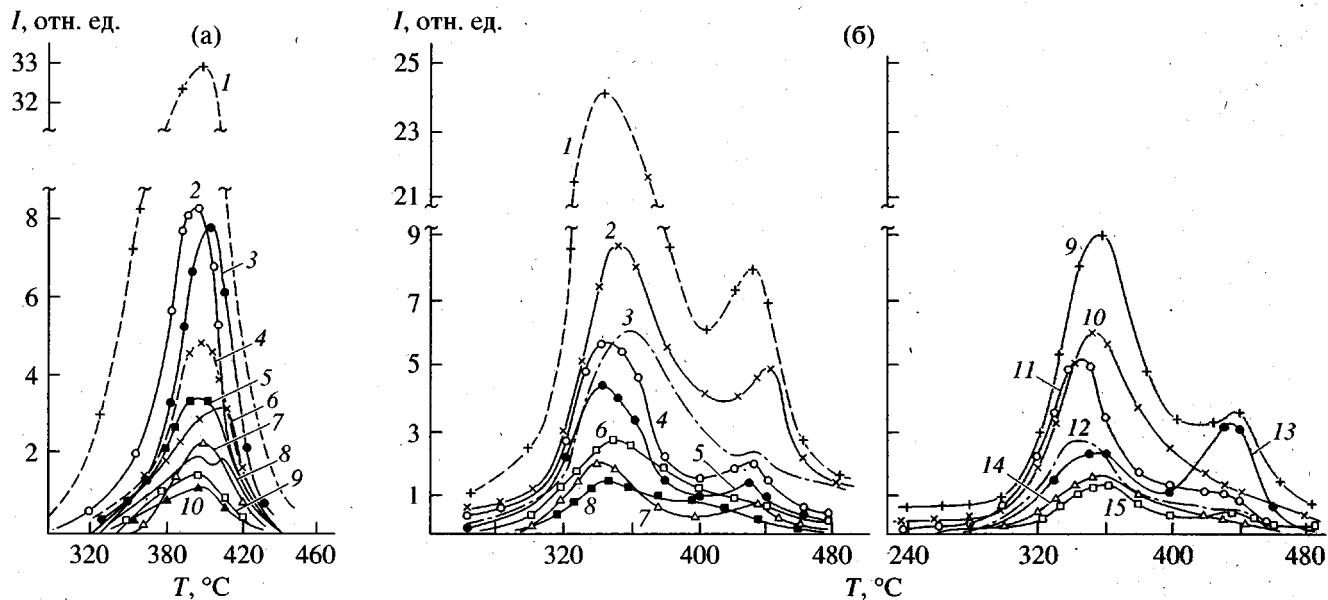
К уменьшению интенсивности иона с массой 79 может привести и содержание в полимере 1 фрагментов, образующихся при реакциях инициирования (4) и роста (5)



Характеристику образца 1 дополняет масс-термограмма, приведенная на рисунке, а.

Вывод о вероятности образования сшитых и макрощелочных структур (реакции (1) и (2)) в случае образца 1 хорошо согласуется с результатами, полученными при термодеструкции того же полимера, подвергнутого прогреванию перед дезактивацией. В масс-спектре такого модифицированного образца (табл. 1 и 2, образец 2) обнаружено дальнейшее снижение интенсивности ионов с массами 93 и 106 и некоторое повышение термостабильности ($T_{\max} = 400^\circ\text{C}$). Очевидно, дополнительное прогревание "живущего" полимера усиливает эффекты циклизации и сшивки макромолекул.

Механизм полимеризации в системах 4-ВП-ТПХ уточняют данные, относящиеся к полимеру, полученному при эквимольном соотношении реагентов (табл. 1, образец 3). Наиболее высокая интенсивность обнаружена здесь для ионов с массами 93, 106, 197 и 118, образующимися за счет содержащихся в полимере концевых групп. Их



Кривые выделения летучих продуктов термодеструкции образцов 1 (а) и 3 (б). Скорость нагревания 4 град/мин. а: масса характеристических ионов 105 (мономер) (1), 104 (2), 78 (3), 106 (4), 210 (димер) (5), 93 (пиколин) (6), 79 (пиридин) (7), 118 (8), 209 (9) и 132 (10); б: масса ионов 105 (мономер) (1), 93 (пиколин) (2), 210 (димер) (3), 104 (4), 78 (5), 209 (6), 79 (пиридин) (7), 222 (8), 106 (9), 198 (10), 119 (11), 118 (12), 107 (13), 132 (14) и 120 (15). Соответствующие этим массам структуры приведены в табл. 3.

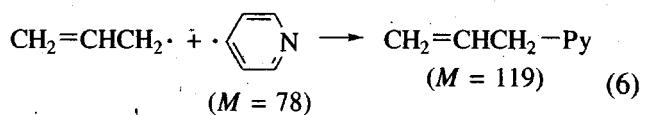
интенсивность значительно превышает соответствующие показатели образца 2. Область термодеструкции образца 2, показанная на рисунке, б, существенно смешена по сравнению с полимером 1 в сторону как низких, так и высоких температур, что придает большую наглядность общей картине термодеструкции. Эта особенность, заслуживающая специального рассмотрения, делает целесообразным разделение масс-термограмм на две части: размещение всех кривых на одной термограмме затрудняет интерпретацию полученных спектров.

Кривые МТА, приведенные на рисунке, б, имеют бимодальный характер с пиками T_{\max} при 340–350 и 430–440 °C. Это обусловлено наличием в данном образце по крайней мере двух структур различной термостабильности. Указанные области T_{\max} позволяют определить группы родственных ионов, возникающих из некоторой исходной структуры. Так, значение $T_{\max} = 340^{\circ}\text{C}$ отвечает

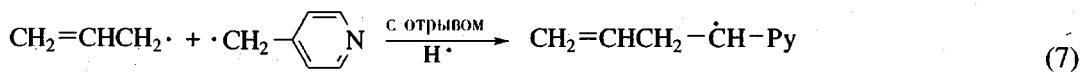
ионам с массами 78, 79, 104 и 105. Для ионов с массами 209, 210 и 222 T_{\max} на ~10–15 °C выше. Ионы с массами 93, 106, 107 и 198 имеют общий максимум около 350 °C.

С другой стороны, ионы с массами 118 и 119, по-видимому, не являются родственными, что следует из температурного хода соответствующих кривых.

Остановимся теперь на возможном происхождении некоторых из фрагментарных ионов, приведенных в табл. 2 и 3. Для образования иона с массой 119 допустима схема



Сходный механизм применим и к образованию иона с массой 132:



Источником структур, предложенных в табл. 3 для иона с массой 198, имеющего достаточно высокую интенсивность, может быть термодеструкция продуктов, образующихся по схеме (1).

Попытаемся выяснить причины понижения температуры разложения основной массы поли-

мера 3. Поскольку главное различие в масс-спектрах образцов 3 и 2 состоит в большой интенсивности ионов, соответствующих концевым фрагментам полимера 3, допустимо, что реакция (1) реализуется в данном случае гораздо реже, чем в случае полимера 2. Действительно, эквимольное

соотношение реагентов благоприятствует реакциям по трем возможным направлениям – инициирование с образованием активных связей C–Cr и N–Cr, взаимодействию активных центров –C–Cr с пиридиновыми циклами и реакции роста за счет каждой из указанных связей.

Дальнейшее взаимодействие продуктов этих реакций друг с другом приводит к возникновению разветвленных и сшитых структур. Следствием эквимольного соотношения реагентов является также содержание в полимере 3 относительно коротких участков цепей, включающих связи N–C. Их энергия на 21–25 кДж/моль ниже энергии связей C–C [5], что на 40–50°C понижает температуру разложения полимера по сравнению с П-4-ВП-Р.

Связи N–C содержатся и в полимере 1, но они включены в макроциклы и сшивающие мостики. Многосвязанность такого рода не приводит к понижению термостабильности.

Как следует из результатов настоящего исследования, механизм полимеризации 4-ВП под действием ТПХ отличается определенными особенностями от аналогичного процесса в системе 2-ВП-ТПХ. Основным фактором, ответственным за поведение 4-ВП, является большая пространственная

доступность атома азота в этом мономере по сравнению с 2-ВП при реакциях активных центров с пиридиновыми циклами звеньев растущих цепей. Такая ситуация способствует образованию сшитых структур и макроциклов в П-4-ВП, вывод о содержании которых следует из данных МТА изученных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Федорова Л.А., Кленин С.И., Барановская И.А., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1874.
2. Кленин С.И., Федорова Л.А., Шибаев Л.А., Дьяконова Н.В., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 5.
3. Fedorova L.A., Baranovskaya I.A., Turkova L.D., Klenin S.I., Erussalimsky B.L. // Macromol. Reps. A. 1993. V. 30. (Suppl. 3, 4). P. 261.
4. Федорова Л.А., Кленин С.И., Шибаев Л.А., Дьяконова Н.В., Тарабунина Е.Б., Степанов Н.Г., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 373.
5. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.

Structure of Polymers Formed in 4-Vinylpyridine–Tris(π -Allyl)Chromium Systems

L. A. Shibaev, T. A. Antonova, L. A. Fedorova, and B. L. Erusalimskii

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

Abstract—The products of the thermal degradation of polymers formed in 4-vinylpyridine–tris(π -allyl)chromium systems were studied by mass spectrometric thermal analysis. Some features of the polymerization mechanism distinguish the behavior of this monomer from that of 2-vinylpyridine under the same conditions. The composition and ratio of the products formed by the thermal degradation of 4-vinylpyridine polymers suggest that of the interaction of the growing chains with pyridine rings of monomeric units in the course of polymerization plays an important role. This feature, resulting from a higher spatial accessibility of nitrogen atoms in the pyridine rings of 4-vinylpyridine, compared to 2-vinylpyridine, favors the formation of cyclic and cross-linked structures in the products of 4-vinylpyridine polymerization.