

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1999, том 41, № 7, с. 1093–1101

СИНТЕЗ  
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547(398+254.6)

### ОБРАЗОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР ПРИ РАЗДЕЛЬНОЙ И СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ВИНИЛПИРИДИНА И АКРИЛОНИТРИЛА, ИНИЦИИРУЕМОЙ ТРИБУТИЛДИМАГНИЙОДИДОМ<sup>1</sup>

© 1999 г. И. Г. Красносельская, Н. В. Дьяконова, Л. Д. Туркова,  
Л. А. Шибаев, А. В. Адамов, С. И. Кленин, Б. Л. Ерусалимский

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

Поступила в редакцию 20.01.98 г.

Принята в печать 17.09.98 г.

Исследованы гомополимеризация 2-винилпиридина, полимеризация акрилонитрила в присутствии поливинилпиридина и сополимеризация акрилонитрила с винилпиридином, инициируемые трибутилдимагнийиодидом. Показано, что наличие вторичных реакций и степень их протекания зависит от условий проведения процесса и начальной концентрации используемых реагентов.

#### ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами установлен факт образования сложных разветвленных полимеров за счет сопутствующих реакций при полимеризации 2-винилпиридина (ВП) и смеси акрилонитрила (АН) с ВП при концентрации АН, значительно превышающей концентрацию ВП, инициируемой трибутилдимагнийиодидом (БМИ) [1–3]. В зависимости от условий для систем с участием смеси АН–ВП оказалось возможным получать конечные продукты с высокими ММ – до нескольких миллионов.

В настоящей работе более подробно изучены указанные процессы с целью установления закономерностей образования высокомолекулярных полимеров. Проводимые исследования делятся на три части: полимеризация ВП, полимеризация АН в присутствии ПВП, синтез высокомолекулярного разветвленного ПАН полимеризацией АН совместно с ВП под действием БМИ в среде толуола.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка толуола, ВП и АН, синтез БМИ, совместная и раздельная полимеризация ВП и АН описаны в работах [2, 4]. Характеристическую вязкость полимеров измеряли в ДМФА при 25°C, значение  $M_{\eta}$  ПВП рассчитывали по формуле  $[\eta] = 1.47 \times 10^{-4} M_{\eta}^{0.67}$  [5],  $M_{\eta}$  ПАН по формуле  $[\eta] = 2.33 \times 10^{-4} M_{\eta}^{0.75}$  [6].

Полимеры анализировали методом пиролитической газовой хроматографии (ПГХ) на хроматографе “Цвет-100” с пиролитической ячейкой, описанной в работе [7]. Продукты термической деструкции разделяли на колонке с 20% нитрилопропионитрила на Сферахроме-3 при температуре термостата 110°C, испарителя 190°C и скорости гелия 50 мл/мин, с пламенно-ионизационным детектором. Пиролиз проводили после удаления следов мономера (240°C) при 450°C. Оптимальные условия разложения и разделения конечных продуктов предварительно подбирали.

Содержание АН в сополимерах оценивали по анализу на азот. Светорассеяние измеряли на фотогониометре “Sofica” по стандартной методике

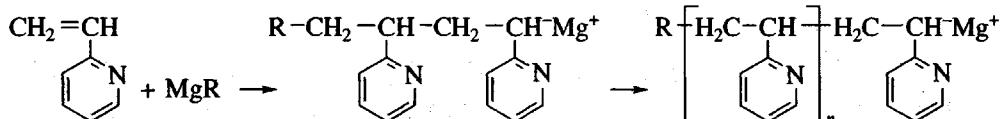
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33851).

[8] с учетом особенностей исследуемых полимеров. Седиментационный анализ полимеров осуществляли на ультрацентрифуге МОМ-3180 (Будапешт) при концентрации растворов 0.5–0.06 г/дл и скорости вращения ротора 45000 об/мин. Результаты обрабатывали по известной методике [9]. ТГА образцов выполняли на дериватографе-С фирмы МОМ.

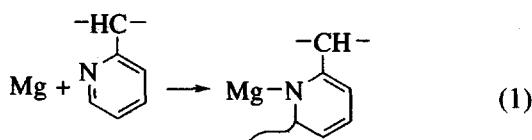
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Полимеризация ВП

Изучали полимеризацию в системе ВП (1.5 моль/л)–БМИ (0.023 экв/л)–толуол. По данным кинетики и ПГХ, в системе имеют место кроме полимеризации с раскрытием двойной связи мономера



### побочные реакции разветвления



Об этом свидетельствует рост ММ при сохранении постоянства достигнутой оптимальной конверсии за счет взаимодействия образовавшихся полимерных цепей друг с другом по реакции (1) и наличие в пирограмме ПВП пиков, соответствующих продуктам, образующимся при распаде узловых звеньев, т.е. точек на полимерной цепи, в которых произошло разветвление – в частности, пиколина [1]. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Полимеризация в системе ВП–БМИ–толуол ([ВП] = 1.5 моль/л, [БМИ] = 0.023 экв/л, конверсия 100%)

Образец, №	Температура полимеризации, °C	Длительность полимеризации, мин	Вискозиметрия		$M_w \times 10^{-3}$	Радиус инерции клубка, нм
			[ $\eta$ ], дл/г	$M_n \times 10^{-3}$		
1	-30	5	0.28	80	72	15
2	-30	60	0.31	94	74	14
3	0	90	0.31	94	110	17
4	18	90	0.30	90	135	20
5*	-20	90	0.23	60	50	–

\* ПВП получен полимеризацией в системе ВП–литийбутил–толуол при [ВП] = 2 и [литийбутил] = 0.03 моль/л.

Отсутствие заметных различий между  $M_n$  и  $M_w$  для полимеров, полученных при -30 и 0°C, свидетельствует о том, что реакции разветвления протекают в этих условиях в очень малой степени. Некоторое различие в  $M_n$  и  $M_w$  для ПВП, полученного при 18°C, может быть показателем того, что при повышении температуры полимеризации реакция разветвления протекает несколько интенсивнее, чем при -30 и 0°C, хотя и в этих условиях различие  $M_n$  и  $M_w$  не велико. Также отсутствуют заметные различия в  $M_n$  и  $M_w$  ПВП, синтезированного под действием литийбутила.

Дополнительная информация о происходящих в системе реакциях получена из опытов по полимеризации ВП под действием БМИ при низких соотношениях мономер : катализатор. По завершении процесса реакционную смесь обрабатывали избыточным количеством гексана или петролейного эфира, осадок отфильтровывали, после чего заливали хлороформом. Растворимый в хлороформе продукт не содержал остатков инициатора: по данным анализа на зольность, золы нет. Не растворившаяся в хлороформе часть – остаток разложившегося инициатора и, возможно, продукт взаимодействия ВП или его олигомеров или полимеров с БМИ, что следует из пирограммы, показывающей наличие пика ВП в не растворимом в хлороформе продукте.

Результаты изучения растворимого в хлороформе продукта, полученного для низких соотношений ВП : инициатор, приведены в табл. 2. Три из полученных полимеров (табл. 2, опыты 6–8) были подвергнуты ТГА, при котором количественно определен трехмерный остаток, образующийся в процессе термодеструкции полимеров. В качестве контрольного полимера линейного строения использован ПВП, синтезированный под действием радикального инициатора (стандарт). Данные ТГА приведены на рис. 1.

Таблица 2. Полимеризация в системе ВП-БМИ-толуол при низких соотношениях мономер : инициатор. Характеристика растворимого в хлороформе продукта полимеризации

Образец, №	[ВП], моль/л	[БМИ], экв/л	[ВП] : [БМИ]	Температура полимеризации, °С	Длительность полимеризации, мин	Конверсия ВП, %	Трехмерный остаток (ТГА), %
6	1.0	0.1	10	-20	2	46	49
7	1.0	0.1	10	-30	1.5	47	26
8	0.2	0.02	10	-30	1	8	62
9	0.1	0.1	1	-30	2	56	-
10	0.1	0.1	1	-30	60	100	-
11*	0.1	0.1	1	-30	2	50	-
12	0.2	0.04	5	-75	1	50	-

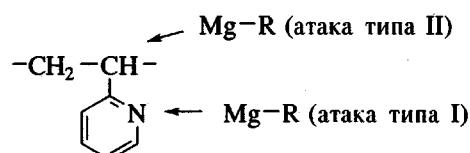
\* Полимеризация в ТГФ.

Анализ кривой ТГА показывает, что до температуры ~400°C происходит (наряду с удалением растворителя и разрушением слабых связей) деполимеризация полимера. Выше 400°C скорость термодеструкции резко падает, что связано с исчерпанием основной массы линейных молекул и началом распада накопившегося в процессе деструкции сшитого остатка. По данным ТГА, для радикального ПВП величина трехмерного остатка, возникшего в процессе только термодеструкции, составляет 21%.

Количество трехмерного остатка, образующегося в результате термодеструкции образцов анионного ПВП, превышает данную величину (табл. 2 и рис. 1); это служит подтверждением возможности образования под действием БМИ разветвленных структур, которые увеличивают общее количество трехмерного остатка к концу термодеструкции. Особенно заметна зависимость количества трехмерного остатка от степени конверсии мономера в процессе полимеризации: при конверсии 8% доля трехмерного остатка достигает 60% (табл. 2, опыт 3). Очевидно, что по мере повышения конверсии происходит относительное уменьшение доли полимера, превращающегося в процессе термодеструкции в трехмерную структуру. Это означает, что процессы взаимодействия активных центров с пиридиновыми циклами, приводящие к разветвленным и сшитым структурам, происходят преимущественно на ранних стадиях полимеризации.

При соотношении мономер : катализатор ~100 реакция разветвления играет гораздо меньшую роль по сравнению с основной реакцией роста цепи. При уменьшении этого соотношения до 10 и даже до единицы указанные реакции протекают в большей степени: большое количество

инициатора ведет к увеличению степени его участия в побочных реакциях. В таком случае помимо обычной реакции по азоту пиридинового кольца (реакция подтверждена данными ИК-спектроскопии и ПМР, о чем сообщено в работе [2]), возможно также взаимодействие магнийорганического соединения с водородом образовавшихся олигомерных и полимерных цепей по типу II:



Наличие атаки типа II для системы ВП-литийалкил показано в работе [10]. Не исключено, что эта реакция будет играть заметную роль наряду с атакой типа I в системе ВП-БМИ при высоком

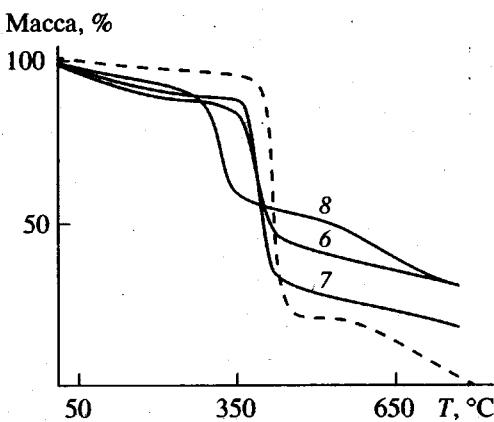


Рис. 1. Термограммы радикального ПВП (стандарт) — штриховая кривая и анионного ПВП (табл. 2, образцы 6, 7, 8). Скорость нагревания 10 К/мин.

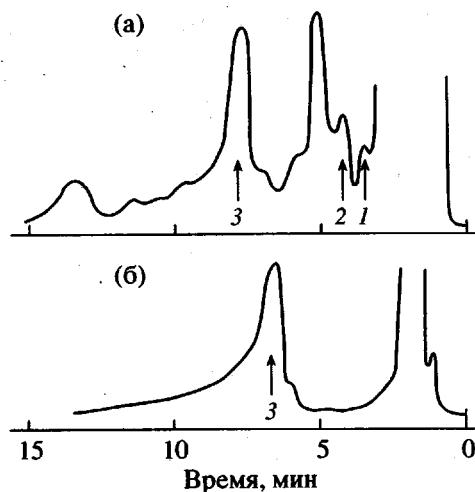
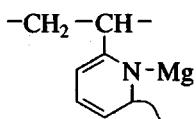


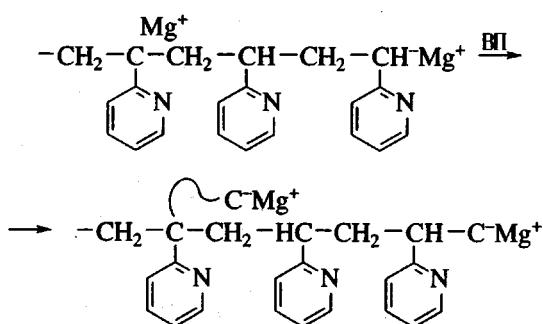
Рис. 2. Пирограммы ПВП: а – радикальный ПВП, обработанный БМИ; б – анионный ПВП, синтезированный под действием литийбутила (образец 13, условия синтеза приведены в тексте). Пики: 1 – пиридин, 2 – пиколин, 3 – ВП.

соотношении магнийорганическое соединение–ВП (табл. 2).

Ранее нами было установлено, что образовавшиеся в результате атаки типа I соединения со связью Mg–N



не способны присоединять мономер по связи Mg–N [11]. В результате атаки типа II образуются фрагменты со связью Mg–C, которые могут стать активными центрами полимеризации. Если же атаку типа II совершают не исходное магнийорганическое соединение, а уже приводившееся с ВП и образовавшее свою цепь (причем эта цепь также может быть подвержена и атаке типа II, и атаке типа I), то в результате образуется некая сложная молекула с большим количеством разветвлений и несколькими активными центрами:



и т.д.

Такие макромолекулы могут терять растворимость в обычных растворителях. Нерастворимый продукт взаимодействия ВП с БМИ при соотношении мономер : катализатор от 10 и больше (табл. 2) помимо остатков инициатора содержит продукт, показывающий на пирограммах пик ВП, следовательно, имеющий структуру, образованную в результате типа II. Совместное действие атак типа I и II при реакции ПВП с БМИ в толуоле при соотношении  $[\text{Mg}-\text{Bu}] : [\text{ВП-звенья}] \geq 1$  приводит к не растворимому во всех известных растворителях продукту, пирограмма которого показывает наличие пика ВП, а также ряд других пиков, отсутствующих в пирограмме исходного ПВП (рис. 2).

При взаимодействии ПВП с БМИ по реакции (1) конечный продукт будет содержать некоторое количество первоначально связанных с инициатором бутильных групп, привившихся к пиридиновому кольцу. Подтверждением этого является значительный выход предельных углеводородов при пиролизе указанного продукта (рис. 2), пики в области 1–3 мин, а также пониженное содержание в нем азота по сравнению с теоретическим для ВП (5–7 и 13.3% соответственно), поскольку прививка бутильных групп ведет к уменьшению относительного содержания азота в продукте.

Следует отметить, что ПВП, полученный под действием БМИ, также имеет пониженное содержание азота по сравнению с теоретическим – 12.1%. При использовании для синтеза ПВП литийбутила содержание азота еще ниже – 10.2%. Продукт, полученный в результате атаки типа II должен сохранять исходное соотношение C : N, так как эта реакция его не изменяет.

Таким образом, можно предположить, что при взаимодействии ВП с БМИ при низких соотношениях мономер : катализатор (табл. 2) кроме обычного присоединения магнийорганического соединения по двойной связи (инициирование) параллельно происходят другие реакции, а именно: атака типа I (разветвление по кольцу) и атака типа II (образование молекулы с двумя и более активными центрами). В результате образуются сложные разветвленные полимеры, пирограммы которых имеют пики, отсутствующие у обычного анионного ПВП (рис. 3). Эти же пики присутствуют и в пирограмме продукта реакции, полученного при обработке поливинилпиридином БМИ (рис. 2а). Все процессы, по-видимому, протекают и при обычной полимеризации ВП под действием БМИ в используемых нами условиях (соотношение мономер : катализатор от 70 и больше), но в данном случае преобладает присоединение ВП по двойной связи при преимущественном содержании цепей с одним активным

центром. В результате образуется в основном линейный ПВП с весьма незначительной примесью продуктов описанных выше сопутствующих реакций.

#### Полимеризация АН в присутствии ПВП, синтез привитых сополимеров ВП-АН

Этот синтез описан нами в работе [4], где хребтовой молекулой служил ПВП, полученный радикальной полимеризацией. В настоящей работе применяли анионный ПВП, так как именно он является компонентом рассматриваемых нами систем.

В работе использованы три образца ПВП: образец 1, синтез и характеристика которого приведены в табл. 1; образец 13, полученный полимеризацией в системе ВП-литийбутил-толуол при  $[ВП] = 1.5$  и  $[литийбутил] = 0.01$  моль/л, длительность процесса 3 мин при  $-20^{\circ}\text{C}$ , конверсия 100%,  $[\eta] = 0.23$ ,  $M_{\eta} = 6 \times 10^4$ ,  $M_w = 5 \times 10^4$ ; образец 5, полученный полимеризацией в системе ВП-литийбутил-толуол при  $[ВП] = 2.0$  и  $[литийбутил] = 0.03$  моль/л, длительности процесса 90 мин при  $-20^{\circ}\text{C}$ , конверсия 100%,  $[\eta] = 0.23$ ,  $M_{\eta} = 6 \times 10^4$ . Результаты представлены в табл. 3. Образец 1 является кристаллическим, содержит, по данным ПМР, более 90% изотактических триад и не растворим в ТГФ. Поэтому опыт с его участием проводили в среде смешанного растворителя. Для сравнения влияния природы растворителя этот же сме-

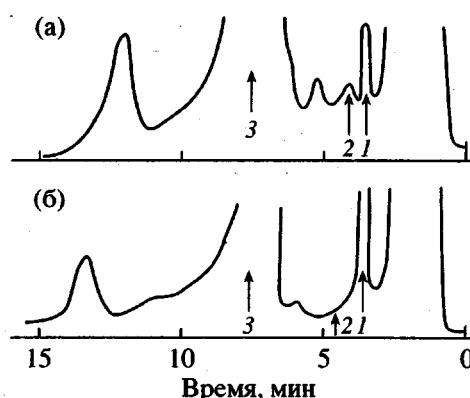


Рис. 3. Пирограммы ПВП: а – образец 12, б – 13. Пики: 1 – пиридин, 2 – николин, 3 – ВП.

шанный растворитель использовали для опыта с участием ПВП, синтезированного под действием литийбутила (табл. 3, опыт 15). В остальных опытах использовали ТГФ. Как показывают полученные результаты, варьирование исходных концентраций реагентов и природы растворителя мало отражается на составе привитых сополимеров. Однако использование ТГФ вместо смеси толуол-ДМФА ведет к значительному увеличению конверсии АН и степени использования ПВП.

Для двух образцов (табл. 3, опыты 14 и 20) определены  $M_w$ , однако условия их синтеза отличаются и по исходным концентрациям реагентов, и

Таблица 3. Полимеризация АН в присутствии ПВП (синтез привитых полимеров) (длительность процесса 60 мин (до завершения полимеризации) при  $-75^{\circ}\text{C}$ ; данные для не растворимого в хлороформе продукта)

Образец*, №	$[\text{АН}] : [\text{БМИ}] : [\text{ПВП}]$ , моль/л или экв/л	ПВП	Растворитель	Содержание ВП в продукте, %	Конверсия АН, %	Степень использования ПВП, %	$M_w \times 10^{-3}$	$[\eta]$ , дл/г
14**	1.3 : 0.010 : 0.15	1	Толуол : ДМФА = 80 : 20 об. %	7	18	7	1350	1
15	1.3 : 0.005 : 0.16	13**	То же	12	21	15	–	0.8
16	1.3 : 0.010 : 0.15	5	ТГФ	7	75	32	–	1.3
17	2.6 : 0.010 : 0.15	5	»	6	62	42	–	2.4
18	0.6 : 0.005 : 0.07	5	»	12	71	51	–	2.4
19	1.3 : 0.050 : 0.07	5	»	5	46	26	–	2.8
20	2.5 : 0.020 : 0.24	5	»	17	55	56	400	3.7

\* Номера образцов ПВП из табл. 1.

\*\* Для конечного продукта радиус инерции клубка равен 78 нм, а фактор разветвленности  $g = 0.53$ .

\*\*\* Условия синтеза и характеристики образца даны в тексте.

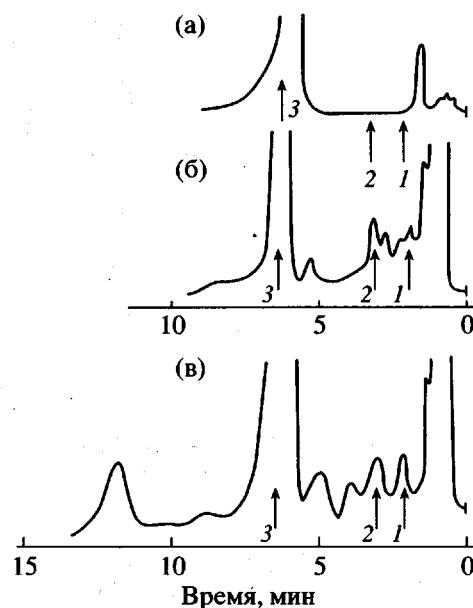


Рис. 4. Пирограммы ПВП: а – образец 5, б – привитые сополимеры 14 (б) и 20 (в). Пики: 1 – пиридин, 2 – николин, 3 – ВП.

по использованному растворителю. Поэтому трудно отдать предпочтение тому или другому фактору, сыгравшему роль в изменении  $M_w$ . Все же более высокие значения  $M_w = 13.5 \times 10^5$  и  $4.0 \times 10^5$  (табл. 3) для продуктов реакции по сравнению с  $M_w$  использованных хребтовых полимеров ( $5.0 \times 10^4$  и  $7.2 \times 10^4$ , см. выше) и полученного в аналогичных условиях ПАН ( $1.5 \times 10^5$ ) свидетельствуют о протекании в системе реакций прививки. Однако прививка происходит в незначительной степени – не более двух–трех цепей на одну цепь хребтового ПВП. В данном случае речь идет о высокомолекулярных цепях ПАН. Что касается более коротких цепей ПАН – олигоакрилонитрила (ОАН), то информация о них получена с помощью ПГХ. Используя разработанную нами ранее методику определения числа узловых звеньев<sup>2</sup> (звенья хребтовой цепи ПВП, к которым привился ОАН или ПАН) [4], мы рассчитали частоту прививки, которая оказалась практически одинаковой для обоих рассматриваемых образцов (табл. 3, опыты 14 и 20): в среднем одна привившаяся цепь ОАН или ПАН на 15 звеньев ВП хребтовой цепи ПВП (рис. 4), что соответствует 30 прививкам на одну цепь ПВП. Таким образом, в системе АН–БМИ/ПВП–растворитель параллельно протекают следующие реакции:

<sup>2</sup> Расчет числа узловых звеньев производили по соотношению площадей пиков ВП и имеющихся в пирограммах привитых сополимеров пиков пиридина и николина, отсутствующих в пирограммах исходных ПВП.

Взаимодействие БМИ с АН (инициирование – процесс А) и с ПВП – атака типа I с образованием неактивной в дальнейшем связи Mg–N (процесс Б); атака типа II с образованием связи Mg–C на хребтовом ПВП (процесс В), активность которой в присоединении АН не исключена.

Взаимодействие образовавшихся в результате процесса А “живых” ОАН и ПАН с ПВП, т.е. прививка (процесс Г).

Самодезактивация “живых” ОАН и ПАН (процесс Д).

В результате всех этих реакций образуется смесь продуктов, которая при разделении дает следующие продукты: растворимую в хлороформе фракцию – ПВП, ПВП с привившимся ОАН; не растворимую в хлороформе часть (представлена в табл. 3); ПВП с привитыми ОАН и ПАН, а также ПАН.

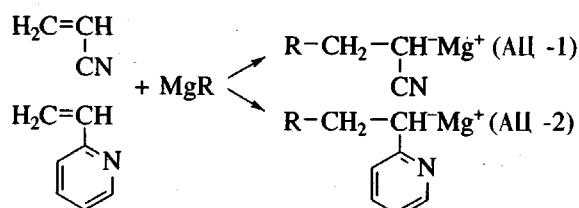
Если считать, что наиболее быстрой реакцией является инициирование А, то в начальной стадии процесса образуется большое число коротких цепей ПАН, которые будут прививаться к ПВП или самодезактивироваться. “Прорастает” лишь незначительное число “живых” цепей ПАН, для которых конец роста также определяется либо прививкой к ПВП (процесс Г) с образованием твердого продукта, не растворимого в хлороформе, который и является основным предметом изучения (табл. 3), либо самодезактивацией с образованием ПАН (процесс Д); который в выделенных продуктах, не растворимых в хлороформе, сопутствует привитому сополимеру. Следует учитывать значительно меньшее число “длинных” цепей ПАН по сравнению с ОАН, а также тот факт, что прививка “длинных” цепей ПАН на ПВП происходит в малой степени вследствие конкурирующих процессов Г и Д. Поэтому не растворимый в хлороформе привитой сополимер будет представлять собой хребтовую цепь ПВП с привившимися к нему цепями ОАН и ПАН, что подтверждается данными ПГХ. Состав растворимого в хлороформе продукта также подтверждается данными ПГХ: его пирограмма (рис. 5) показывает наличие ПВП, ОАН, ПВП с привившимися цепями ОАН пиками пиридина и николина.

#### Синтез разветвленного ПАН

Синтез разветвленного ПАН осуществлялся полимеризацией в системе АН/ВП–БМИ–толуол при  $[АН] : [ВП]$  от 10 до 100. Изучали продукт, не растворимый в хлороформе. При определении

$M_w$  все приготовленные растворы предварительно центрифугировали. Результаты представлены в табл. 4.

Подобную систему мы изучили ранее [3, 12]. Полученные новые данные (табл. 4) позволяют сделать более определенные выводы о закономерностях, протекающих в этой системе процессах. При введении инициатора в толуольный раствор АН и ВП идут конкурирующие реакции инициирования



с образованием двух типов активных центров (АЦ). При этом АЦ-1 может присоединять только АН, тогда как АЦ-2 – и АН, и ВП, но после присоединения АН он превращается в АЦ-1 и к дальнейшему присоединению ВП не способен. Весьма показательны в этом отношении данные, полученные при проведении полимеризации в системе АН/ВП–БМИ–толуол при концентрации ВП, значительно превышающей концентрацию АН – 1.5 и 0.3 моль/л соответственно, и концентрации БМИ 0.024 экв/л. Температуру полимеризации варьировали от  $-75^\circ\text{C}$  до комнатной, длительность – до 20 ч. Конверсия ВП во всех случаях не превышала 2–7%, что можно объяснить неспособностью АЦ к полимеризации ВП блокированием их вследствие присоединения молекул АН.

Конкуренция реакций образования АЦ-1 и АЦ-2 и полимеризации на них ВП и АН приводит к образованию цепей ПАН с участием ПВП. Пока такая цепь “живая”, она может прививаться к другой такой же цепи за счет взаимодействия с пиридиновым кольцом ее поливинилпиридинового участка. Такие акты могут происходить неоднократно и участвовать в них может любое число цепей. В результате образуется полимер со сложной разветвленной структурой. Кроме того, для рассматриваемой системы не исключено взаимодействие БМИ и “живых” цепей олиго-ВП и ОАН с третичным атомом водорода поливинилпиридиновых участков цепей. Для изучения происходящих в системе процессов был поставлен ряд опытов, в которых варьировали условия проведения полимеризации в широком интервале концентраций исходных реагентов. Как показывают данные табл. 4, наиболее низкие значения фактора разветвленности  $g = [\eta]_p/[\eta]_l$  (где индекс-

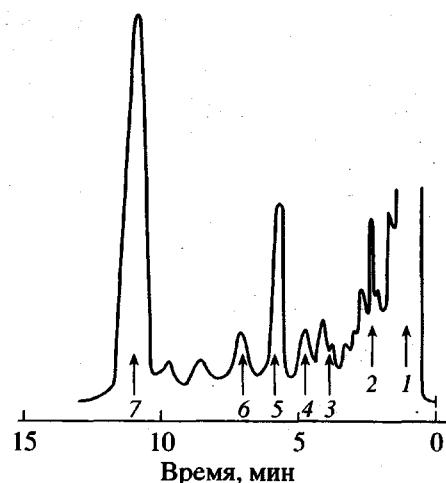


Рис. 5. Пирограмма привитого сополимера, растворимого в хлороформе (экстрагированная хлороформом часть образца 14 (табл. 3)). Пики: 1, 4, 6, 7 относятся к АН, 2 – пиридин, 3 – пиколин, 5 – ВП.

сы р и л относятся к разветвленным и линейным полимерам равной ММ), свидетельствующие о протекании в системе реакций прививки, получены для низких концентраций исходных реагентов.

Наиболее эффективным в изученных нами условиях оказалось паритетное соотношение [ВП] : [катализатор] = 0.005 : 0.005 (табл. 4, опыт 21), при котором  $g = 0.02$ . Увеличение этого соотношения ведет к повышению  $g$ , т.е. к уменьшению разветвленности. Однако еще более понижает разветвленность рост исходных концентраций всех реагентов. Так, опыт 23, в котором указанное соотношение равно 3 : 1, и опыт 25 в котором оно составляет 1 : 1 отличающиеся по концентрациям реагентов, показывают, что  $g$  меньше для образца 23, несмотря на непаритетное соотношение [ВП] : [катализатор]. Дальнейшее увеличение отношения и концентраций реагентов приводит к росту  $g$  до значений, близких к единице, т.е. к подавлению реакций прививки. Также не стимулируют реакцию прививки увеличение концентрации ВП и повышение температуры полимеризации, о чем свидетельствуют близкие к единице величины  $g$  и низкие значения  $M_w$  полученных полимеров (табл. 54, опыты 34 и 35). Малоэффективным в этом отношении оказалось и изменение методики проведения процесса, а именно – предварительная полимеризация ВП с последующим вводом АН, полимеризация которого происходит уже под действием “живых” цепей ПВП.

Таблица 4. Полимеризация в системе АН/БМИ–толуол при  $-75^{\circ}\text{C}$  (длительность 60–90 мин)

Образец, №	Концентрации исходных реагентов АН, ВП (моль/л), БМИ (экв/л)	Конверсия АН, %	$[\eta]$ , дл/г	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	Радиус инерции клубка, нм	g
21	0.50/0.005/0.005	14	—	—	410	—	0.02
22	0.75/0.005/0.005	20	0.4	22	990	59	0.04
23	0.75/0.015/0.005	9	0.6	40	435	80	0.09
24	0.75/0.030/0.005	11	1.1	83	570	78	0.12
25	1.5/0.010/0.010	30	1.55	125	375	58	0.30
26	1.5/0.030/0.010	23	2.1	190	—	—	—
27	1.5/0.060/0.010	30	2.8	280	—	—	—
28	1.5/0.080/0.010	27	1.15	84	—	—	—
29	3.0/0.060/0.020	33	3.4	365	313	50	1.0
30	3.0/0.120/0.020	33	3.6	385	478	47	0.66
31	4.2/0.170/0.028	42	3.4	360	—	—	—
32*	1.5/0.150/0.015	90	2.2	200	323	58	0.47
33	3.0/0.0/0.020	28	2.9	295	435	42	0.65
34**	1.5/1.0/0.024	20	—	—	137	37	0.75
35***	1.5/1.0/0.024	28	—	—	172	50	0.69
36	1.0/0.070/0.010	20	1.2	90	256	47	0.37
37	1.0/0.070/0.010	40	1.0	71	133	50	0.48

\* Режим полимеризации: 90 мин при  $-75^{\circ}\text{C}$  и 3 суток при комнатной температуре.

\*\* Длительность полимеризации 120 мин, конверсия ВП 20%, содержание связанного ВП в полимере 55%.

\*\*\* Длительность полимеризации 120 мин при  $-30^{\circ}\text{C}$ , конверсия ВП 19%, содержание связанного ВП в полимере 46%.

Таким образом, ПВП, независимо от того, образуется он в присутствии или в отсутствие АН, обладает одними и теми же возможностями присоединять АН. Такое поведение ПВП можно рассматривать с точки зрения независимости происходящих при его полимеризации процессах от наличия АН. По-видимому, при относительно высоких концентрациях ВП основным процессом является блок-сополимеризация ВП–АН, мало отличающаяся от гомополимеризации АН (табл. 4, опыты 29 и 33). При низких концентрациях ВП и инициатора, где реакция прививки достаточно заметна (табл. 4), в происходящих в системе процессах с самого начала задействованы все имеющиеся в наличии реагенты: при протекании описанных выше для полимеризации ВП реакций АН будет в них участвовать в виде мономера и "живых" цеп-

ей ОАН и ПАН. Образующийся продукт может частично терять растворимость и выпадать в осадок. Показательны в этом отношении величины  $M_w$ , полученные для одного и того же образца до и после центрифугирования (90 мин при скорости 14000 об/мин) используемого раствора:  $9 \times 10^6$  и  $410 \times 10^3$  соответственно (табл. 4, опыт 21). Центрифугирование удаляет утративший растворимость продукт полимеризации и прививки. Возможной причиной решающего влияния концентрации реагентов на наличие реакций прививки может быть физическое состояние реакционной смеси. Полимеризация в системе АН–ВП–БМИ–толуол сопровождается гелеобразованием. Вследствие этого при низких концентрациях реагентов доступность участвующих в реакциях цепей повышается, что благоприятствует прививке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krasnoselskaya I.G., Turkova L.D., Erusalimskii B.L. // Macromol. Rep. A. 1993. V. 30. Suppl. 5. P. 367.
2. Красносельская И.Г., Туркова Л.Д., Барановская И.А., Кленин С.И., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 993.
3. Krasnoselskaya I.G., Krasikov V.D., Vinogradova L.V., Baranovskaya I.A., Klenin S.I., Erusalimskii B.L. // Macromol. Rep. A. 1991. V. 28. Suppl. 2. P. 121.
4. Красносельская И.Г., Туркова Л.Д., Петрова С.Ф., Барановская И.А., Степанов Н.Г., Кленин С.И., Шибаев Л.А., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 72.
5. Arichi S., Matsuura H., Tanimoto U., Murata H. // Bull. Soc. Chem. Jpn. 1966. V. 39. № 3. P. 439.
6. Cleland H., Stockmayer V. // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. P. 473.
7. Туркова Л.Д., Беленъкий Б.Г., Новикова Е.М. Синтез, структура и свойства полимеров / Под ред. Котона М.М. Л.: Наука, 1970. С. 80.
8. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986. С. 288.
9. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964. С. 719.
10. Schmitz F.R., Hilgers H., Gemmel B. // Makromol. Chem. 1990. В. 191. № 5. S. 1033.
11. Красносельская И.Г., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 5.
12. Красносельская И.Г., Туркова Л.Д., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 322.

**Formation of Branched Polymers in Homo- and Copolymerization  
of 2-Vinylpyridine and Acrylonitrile Initiated  
by Tributylmagnesium Iodide**

**I. G. Krasnosel'skaya, N. V. D'yakonova, L. D. Turkova, L. A. Shibaev,  
A. V. Adamov, S. I. Klenin, and B. L. Erusalimskii**

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

**Abstract**—Homopolymerization of 2-vinylpyridine, polymerization of acrylonitrile in the presence of poly(vinylpyridine), and copolymerization of acrylonitrile with 2-vinylpyridine initiated by tributylmagnesium iodide were studied. It was shown that the occurrence of the secondary reactions and their extent are controlled by the reaction conditions and the initial concentration of the reagents.