

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2001, том 43, № 7, с. 1109–1114

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.2

СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОВ¹

© 2001 г. А. В. Новоселова, Л. В. Виноградова, В. Н. Згонник

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

Поступила в редакцию 20.09.2000 г.
Принята в печать 08.11.2000 г.

Методом анионной полимеризации синтезированы линейные фуллеренсодержащие ПАН низкой степени полидисперсности. Исследована полимеризация акрилонитрила в среде ДМФА под действием растущих цепей ПАН и определены условия сохранения “живой” природы концевых групп полимера. Показано, что при синтезе фуллеренсодержащих полимеров фуллерен C₆₀ взаимодействует только с растущими макромолекулами ПАН. Неиспользованный в полимеризации исходный инициатор (*трет*-бутилоксид лития) участия в процессах не принимает. Синтезированные фуллеренсодержащие ПАН обладают характеристиками, соответствующими технологическим требованиям для волокнообразующих полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Среди существующих методов синтеза фуллеренсодержащих полимеров, основанных на включении фуллера C₆₀ в состав полимера путем ковалентного присоединения, наиболее известны два подхода. В одном из них используются реакции copолимеризации фуллера с виниловыми мономерами (свободнорадикальная сополимеризация) [1] и принципы анионной полимеризации [2–7]. Второй подход базируется либо на использовании производных фуллера, полученных взаимодействием фуллера с анионными агентами типа R–Mt или R–OMt, в качестве инициаторов полимеризации виниловых и циклических мономеров [2, 3], либо на проведении реакций фуллера с “живущими” полимерами [4–7]. Последний из перечис-

ленных методов является наиболее перспективным, поскольку предусматривает применение заранее синтезированных активных полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками. Этим способом уже получены фуллеренсодержащие ПС, представляющие собой макромолекулы звездообразного строения, где центром (ядром) служит молекула фуллера C₆₀, к которой может быть сферически-симметрично присоединено до шести ПС-лучей одинаковой ММ [4–7]. Такие полимеры не только обладают идеальной структурой, но и за счет входящего в их состав фуллера проявляют особые свойства, делающие их весьма интересными для потенциального практического использования [6, 8, 9].

Описания синтеза фуллеренсодержащих полимеров на основе полярных виниловых мономеров по реакции “живущих” полимеров с фуллереном C₆₀ до настоящего времени нами не обнаружено, что, вероятно, обусловлено высокими экспериментальными требованиями. “Живущие” полярные полимеры весьма нестабильны, поэтому не подлежат хранению. Полимеризация полярных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33083а), Российской научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред”, направление “Фуллерены и атомные кластеры” (проект 98076).

E-mail: melen@hq.macro.ru (Меленевская Елена Юрьевна).

виниловых мономеров как правило протекает при низких температурах в полярных растворителях и обычно в присутствии различных дополнительных агентов. Такие условия являются весьма неблагоприятными для проведения реакций фуллерена с "живущими" полярными полимерами. Несмотря на эти обстоятельства, интерес к полярным фуллеренсодержащим полимерам, как новым материалам с ожидаемым уникальным комплексом свойств (нелинейные оптические свойства, электропроводимость, повышенная термостабильность, способность к ограничению лазерного излучения и т.д.), и в научном, и в практическом плане, достиг такого уровня, когда задача синтеза таких полимеров стала актуальной.

В настоящей работе проведены исследования, направленные на разработку методов синтеза фуллеренсодержащих ПАН с использованием методов анионной полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фуллерен с содержанием C_{60} 99% очищали от следов влаги в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) в специальной стеклянной ампуле при периодическом прогревании пламенем газовой горелки в течение 2 ч. Для приготовления раствора фуллерена в ампулу переконденсацией в вакууме вводили необходимое количество толуола. Толуол, после обычной очистки, обрабатывали концентрированным раствором *n*-бутиллития в вакууме.

ДМФА после вакуумной перегонки и первичной осушки выдерживали в вакуумной системе над прокаленным CaH_2 , проводя периодическое дегазирование для удаления летучих продуктов разложения. Перед каждым опытом ДМФА вновь тщательно дегазировали, переконденсацией в вакууме, удаляли первую фракцию и только после этого конденсировали в реактор необходимое количество растворителя.

Акрилонитрил последовательно сушили хлоридом кальция и CaH_2 и ректифицировали на колонке. Окончательную осушку мономера проводили в вакуумной системе над прокаленным CaH_2 . *Трет*-бутиксид лития синтезировали в гексане в атмосфере сухого аргона реакцией металлического лития с *трет*-бутиловым спиртом. Раствор аллоксида через фильтр Шотта собирали в вакуумированную ампулу. Растворитель удаляли переконденсацией в вакууме, аллоксид очищали от следов спирта многократной возгонкой в вакууме и использовали в виде раствора в толуоле.

Полимеризацию акрилонитрила проводили при температуре $-60\ldots -50^\circ C$ в двугорлом реакторе,

снабженном механической мешалкой, в токе сухого аргона. ДМФА и мономер вводили переконденсацией в вакууме. Растворы инициатора и фуллерена добавляли с помощью сосудов Шленка в противотоке сухого аргона. Пробы отбирали с помощью специального сифона.

Дезактивацию реакционных смесей осуществляли ДМФА, содержащим небольшое количество уксусной кислоты. Полимеры высаживали в дистиллированную воду и сушили в вакууме при $60^\circ C$.

Вязкость растворов полимеров в ДМФА измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда. Для расчета M_n использовали формулу $[\eta] = 2.33 \times 10^{-4} M_n^{0.75}$ [10].

ВЭЖХ-анализ полимеров проводили на микроколоночном хроматографе ХЖ-1309 (Научно-техническое объединение РАН) с использованием фотометрического детектора ($\lambda = 260$ нм). В качестве сорбента использовали гель G-5, а элюента – ДМФА с добавлением 0.001 М трифтруксусной кислоты и 0.01 М трифторацетата натрия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от процессов полимеризации сложных эфиров акриловой и метакриловой кислоты, для которых уже сформированы представления о механизме отдельных стадий и разработаны высокоэффективные инициирующие системы, позволяющие вести строго контролируемые безобрывные процессы [11–13], исследование полимеризации акрилонитрила еще не достигло такого уровня по ряду причин. Так, полимеризация акрилонитрила протекает гомогенно только в среде таких высокополярных растворителей, как ДМФА. Большинство традиционных инициаторов анионной полимеризации (например, металлалкилы и их комплексные производные) нестабильны в растворах ДМФА вследствие высокой активности растворителя. К числу других особенностей полимеризации акрилонитрила следует также отнести высокие скорости, сопровождающиеся значительным тепловым эффектом, низкая степень использования инициатора, специфические реакции обрыва (циклизация нескольких концевых звеньев полимера) [14], завершающие полимеризацию, и склонность ПАН к циклизации под действием избытка инициатора при повышении температуры реакционной смеси [14]. Несмотря на

это, к настоящему времени уже найдены оптимальные условия полимеризации акрилонитрила и подобраны инициаторы, позволяющие с хорошей воспроизводимостью получать высокомолекулярные полимеры со сравнительно низкой полидисперсностью ($M_w/M_n = 1.3-1.4$ [15]). К таким инициаторам относятся аллоксиды лития [16, 17]. Рост полимерных цепей ПАН в подобных системах происходит с участием смешанных ассоциатов [16], основную часть которых составляет аллоксид лития.

В настоящей работе проведены опыты по включению фуллера C_{60} в состав ПАН за счет ковалентного присоединения растущих цепей ПАН к молекуле фуллера. С целью получения полимера, который можно было бы использовать в качестве определенного стандарта (ПАН-аналог), была проведена гомополимеризация акрилонитрила в среде ДМФА. В качестве инициатора был использован *трет*-бутоксид лития, зарекомендовавший себя как очень стабильный при хранении и позволяющий получать наиболее воспроизводимые результаты [16]. Чтобы обеспечить получение высокомолекулярного продукта, образующего по окончании полимеризации раствор необходимой вязкости, в этом опыте и в синтезах фуллеренсодержащих ПАН использовали концентрацию мономера 1 моль/л и инициатора 0.004 моль/л. Полимеризация протекала в течение ~3 с с количественным выходом полимера. ММ полученного ПАН, оцененная по характеристической вязкости ($[\eta] = 3.3 \text{ мл/г}$), $M_n = 380 \times 10^3$. Эта величина в пределах погрешности совпала с результатами предшествующих опытов по полимеризации акрилонитрила в аналогичных условиях [16, 17]. Эффективность инициирования составила ~3%, что также соответствовало ранее установленным закономерностям использования *трет*-бутоксида лития в выбранной системе.

Одно из главных требований, предъявляемых при постановке задачи синтеза фуллеренсодержащих полярных полимеров, – сохранение активности концевых групп полимерных цепей в момент взаимодействия их с фуллереном. Для многих полярных полимеров (полиакрилаты, полиметакрилаты, поливинилпиридины) в литературе имеются многочисленные сведения, подтверждающие “живую” природу полимерных цепей после завершения полимеризации. Традиционными доказательствами этого являются пропорциональное увеличение ММ полимера с сохранением монодисперсного характера ММР после полимеризации новой порции того же мономера или образование блок-сополимера при введении мономера другой природы. Для ПАН описание таких исследований нами

не обнаружено. Вероятно, указанные способы в данном случае не вполне приемлемы. Как было отмечено выше, для полимеризации акрилонитрила в условиях, позволяющих контролировать процесс, характерна очень низкая степень использования инициатора (~3%), поэтому полимеризация новой порции акрилонитрила или другого мономера может быть инициирована исходным инициатором, а не активными концевыми группами цепей ПАН. Другими обстоятельствами, затрудняющими проведение подобных экспериментов, является высокая вязкость полимеризационной смеси и сложности в регулировании температурных условий при введении дополнительной порции мономера. Совершенно очевидно, что ожидать однозначной интерпретации результатов таких опытов невозможно. Учитывая все это, нами был предложен новый подход к решению задачи.

Суть экспериментов заключалась в использовании ПАН в качестве макроинициатора для полимеризации акрилонитрила. Предварительно синтезировали ПАН с использованием *трет*-бутоксида лития в качестве инициатора, выдерживали реакционную смесь до 5 мин при температуре около -60°C , после чего извлекали из нее определенную порцию и вводили в свежеприготовленный раствор акрилонитрила в ДМФА, охлажденный до той же температуры. По истечении 0.3–5 мин смесь дезактивировали подкисленным ДМФА. Заметим, что в этих экспериментах продолжительность выдерживания реакционной смеси в десятки раз превышала время, использованное для полимеризации ПАН-аналога в описанном выше опыте (~3 с). Как следует из данных, представленных в таблице, выходы полимеров являются близкими к количественным, а значения $[\eta]$ ПАН, полученных под действием макроинициатора (опыты 2 и 4), более, чем в 2 раза превышают аналогичные характеристики полимеров-предшественников (опыты 1 и 3). При этом эффективность инициирования f , оцененная по M_n с учетом общей концентрации лития в полимеризационной смеси, заметно не увеличивается. Полученные результаты свидетельствуют о том, что рост полимерных цепей осуществляется только на макроинициаторе, исходный инициатор *трет*-бутоксид лития в полимеризации новой порции акрилонитрила не участвует.

Полимеризация акрилонитрила под действием *трет*-бутоксида лития и "живущего" ПАН (растворитель ДМФА, температура $-60\ldots-50^\circ\text{C}$)

Опыт, №	Инициатор	Литий	Мономер	Время, мин	Выход, %	$[\eta]$, мл/г	$M_\eta \times 10^{-3}$	$f, \%$
		моль/л	моль/л					
1	<i>Трет</i> -бутоксид лития	0.007	0.15	1.0	100	0.8	50	2.0
2	"Живой" ПАН	0.006	0.19	0.3	70	2.0	190	1.0
3	<i>Трет</i> -бутоксид лития	0.030	0.45	2.0	100	0.7	46	1.7
4	"Живой" ПАН	0.015	0.68	5.0	100	1.8	155	2.0

Реакцию "живущего" ПАН с фуллереном C_{60} осуществляли сразу же по окончании полимеризации акрилонитрила, проведенной в условиях, идентичных описанным выше для синтеза ПАН-аналога. Фуллерен выступал в данном случае как ограничитель роста цепей. Соотношение инициатор:фуллерен составляло 9 : 1, что с учетом степени использования инициатора соответствовало отношению числа активных цепей ПАН к фуллерену 0.3 : 1. Таким образом, несмотря на избыток *трет*-бутоксида лития в системе, количество C_{60} , взятого для реакции с "живущим" ПАН в ~ 3 раза превосходило число концевых активных групп

ПАН. Выход продукта составил 100%, а полимер характеризовался значением $[\eta] = 3.3$ мл/г, совпадающим со значением $[\eta]$ для ПАН-аналога. Этот результат был достаточно неожиданным. Известно, что в случае неполярных "живущих" полимеров к одной молекуле фуллерена C_{60} присоединяются сразу несколько полимерных цепей [5, 6]. В последнем случае образуются макромолекулы звездообразного строения, характеристическая вязкость которых существенно отличается от соответствующих характеристик линейных полимеров [7, 18]. Совпадение величин $[\eta]$ для ПАН-аналога и фуллеренсодержащего полимера можно объяснить присоединением только одной цепи ПАН к каждой молекуле фуллерена, в результате чего сохраняется линейное строение макромолекул. Результаты ВЭЖХ-анализа подтверждают этот вывод. Как следует из рис. 1, хроматограммы ПАН-аналога и фуллеренсодержащих ПАН совпадают в пределах погрешности. Оценка с помощью селективного фотометрического детектирования долей фуллеренсодержащей фракции и гомо-ПАН, не вступившего в реакцию с фуллереном, оказалась затруднительной вследствие того, что для ПАН характерно поглощение в том же УФ-диапазоне длины волн, что и для фуллерена C_{60} [19].

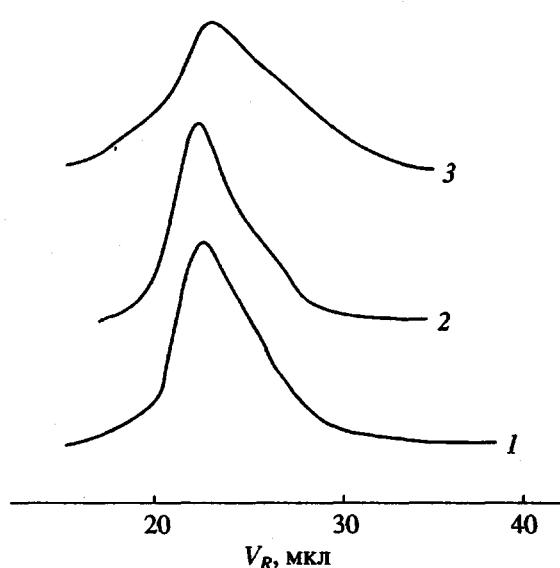


Рис. 1. ВЭЖХ-хроматограммы ПАН-аналога (1), фуллеренсодержащего ПАН, синтезированного по реакции "живого" ПАН с фуллереном C_{60} (2), и фуллеренсодержащего ПАН, полученного при полимеризации акрилонитрила в присутствии C_{60} (3).

Представлялось важным проверить, играет ли при синтезе фуллеренсодержащих ПАН заметную роль неиспользованный в полимеризации инициатор, существует ли конкуренция реакций фуллерена с "живущими" цепями ПАН и *трет*-бутоксида лития. С этой целью был проведен дополнительный эксперимент с изменением порядка введения реагентов. В охлажденную до -50°C смесь мономера и фуллерена в ДМФА был добавлен раствор *трет*-бутоксида лития. Все остальные условия эксперимента были идентичны предшествующим. Через ~ 5 с реакционная смесь была дезак-

тивирована. Выход выделенного из реакционной смеси полимера составил 51%, а полученный ПАН обладал высокой характеристической вязкостью $[\eta] = 3.3 \text{ мл/г}$. Сам факт образования полимера уже является свидетельством того, что *трет*-бутоксид лития в реакции с C_{60} практически не участвовал. Вероятно, реакционная способность алкоголята даже в такой высокополярной среде, как смесь ДМФА и акрилонитрила, значительно уступает активности растущих цепей ПАН. Рост цепей происходит параллельно с реакциями обрыва за счет взаимодействия фуллерена с "живущими" цепями, поэтому конверсия мономера не является полной. Результаты ВЭЖХ-анализа фуллеренсодержащих ПАН согласуются с этими выводами. Как следует из хроматограммы, представленной на рис. 1, полученный фуллеренсодержащий ПАН наряду с основной фракцией содержит заметное количество низко- и высокомолекулярной фракций. Увеличение полидисперсности полимера при полимеризации акрилонитрила в присутствии C_{60} свидетельствует о том, что ограничение роста цепей по реакции с фуллереном осуществляется на протяжении всего времени полимеризации.

В заключение отметим, что предложенный в настоящей работе метод синтеза фуллеренсодержащих полярных полимеров на основе ПАН позволяет получать полимерные продукты с характеристиками, отвечающими технологическим требованиям (низкая полидисперсность, высокая характеристическая вязкость, линейная структура макромолекул).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Новокрещенова А.В., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 9. С. 1538.
2. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Быкова Е.Н., Кленин С.И. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1159.
3. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1733.
4. Згонник В.Н., Быкова Е.Н., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Киппер А.И., Терентьев И.В., Новоселова А.В., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 964.
5. Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 9. P. 2546.
6. Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.Н., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247.
7. Weber V., Duval V., Ederle Y., Mathis C. // Carbon. 1998. V. 36. № 5/6. P. 839.
8. Алешин А.Н., Бирюлин Ю.Ф., Виноградова Л.В., Згонник В.Н., Макарова Т.Л., Меленевская Е.Ю., Миронков Н.Б., Михеев В.П. // Письма в журн. техн. физики. 1995. Т. 21. № 23. С. 64.
9. Janot J.M., Eddaoudi H., Ederle Y., Mathis C. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 302. P. 103.
10. Cleland R.L., Stockmayer W.H. // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. P. 473.
11. Müller A.H.E. // Recent Advances in Anionic Polymerization / Ed. by Hogen-Esch T.E., Smid J. New York: Elsevier, 1987. P. 205.
12. Schlaad H., Schmitt B., Müller A.H.E., Jüngling, Weiss H. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 3. P. 573.
13. Schlaad H., Schmitt B., Müller A.H.E. // Angew. Chem. 1998. B. 110. № 10. S. 1497.
14. Новоселова А.В., Згонник В.Н., Спирина Т.Н., Любимова Г.В., Орлова Г.А., Шулагина Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 510.
15. Новоселова А.В., Нефедов П.П., Френкель С.Я., Кузнецова М.А., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 10. С. 751.
16. Novoselova A.V., Orlova G.A., Erussalimsky B.L., Adler H.-J., Berger W. // Acta Polymerica. 1985. B. 36. № 11. S. 599.
17. Erussalimsky B.L., Novoselova A.V. // Faserforschung und Textiltechnik. 1975. B. 26. S. 293.
18. Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
19. Румянская И.Г., Агранова С.А., Новоселова А.В., Романова Е.П., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 7. С. 1195.

Synthesis of Linear Fullerene-Containing Poly(acrylonitriles)**A. V. Novoselova, L. V. Vinogradova, and V. N. Zgonnik***Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—Linear fullerene-containing poly(acrylonitriles) with a low polydispersity index were synthesized by anionic polymerization. The polymerization of acrylonitrile in DMF initiated by the growing chains of poly(acrylonitrile) was studied, and prerequisites for the preservation of the living end groups of the polymer were determined. It was shown that, in the synthesis of fullerene-containing polymers, C₆₀ fullerene only reacts with the growing macromolecules of poly(acrylonitrile). The initial initiator, lithium *tert*-butoxide, which was not consumed in polymerization was found to be uninvolved in the reactions under study. The produced fullerene-containing poly(acrylonitriles) are suited to the technological requirements for fiber-forming polymers.