

УДК 66.095.26

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА ПОЛИМЕР
ПРИ АНИОННОЙ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА
МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ¹**

Тарасов А.Е., Грищук А.А., Черняк А., Бадамшина Э.Р.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия,**e-mail: atarasov@icp.ac.ru*

Анионная (со)полимеризация АН сопровождается протеканием внутри и межмолекулярной передачи цепи на полимер, что приводит к образованию разветвленных продуктов. Исследовано влияние концентрации иницирующей системы, содержания этиленоксида в ее составе, а также температуры полимеризации на протекание побочных реакций.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры и сополимеры акрилонитрила (АН), содержащие не менее 85 % звеньев АН, являются одними из важнейших полимеров, производимых в промышленных масштабах и идущих в основном на производство углеродных волокон. В связи с этим на первый план выходит способность ПАН к волокнообразованию, которая определяется молекулярно-массовыми параметрами полимера и его линейным строением, т.е. минимальным содержанием в составе макромолекулы разветвленных структур.

Впервые образование разветвленных структур в процессе полимеризации АН было зафиксировано в [1], а затем было установлено [2], что разветвленный ПАН в процессе радикальной полимеризации АН

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 18-03-00612-а.

под действием азобисизобутиронитрила в среде диметилформамида образуется за счет передачи цепи на полимер. Анионная полимеризация АН характеризуется большей по сравнению с радикальными процессами интенсивностью протекания реакций передачи цепи на полимер [3].

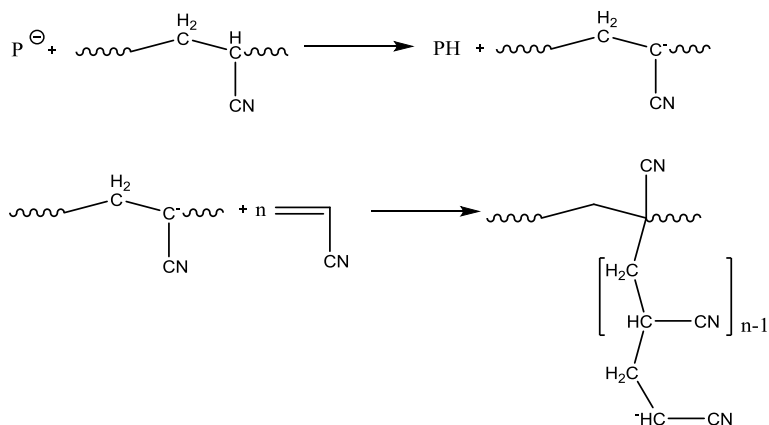


Рис. 1. Межмолекулярная передача цепи на полимер с образованием длинноцепных разветвлений.

длинноцепных разветвлений, так и внутримолекулярно (рис. 2) с формированием короткоцепных разветвлений.

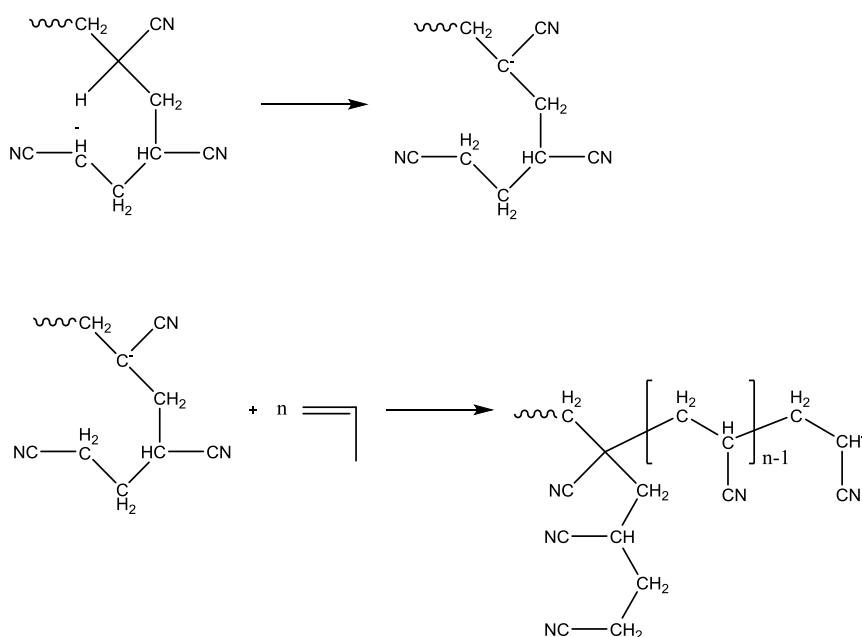


Рис. 2. Внутримолекулярная передача цепи на полимер с образованием короткоцепных разветвлений.

отсутствие в их составе примесных атомов серы, фосфора и галогенов.

Целью настоящей работы является исследование реакций передачи цепи на полимер при анионной полимеризации АН под действием новых

В цикле работ [4-6] было показано, что передача цепи на полимер при анионной полимеризации АН может протекать как межмолекулярно (рис. 1) с образованием

Нами предложены новые иницирующие системы анионной полимеризации АН на основе бициклических аминов и низших эпоксидов [7, 8], особенностью которых является

инициирующих систем 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана и низших эпоксидов (этиленоксида или пропиленоксида).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Акрилонитрил (Acros Organics, 99+%) сушили над свежeproкаленным CaCl_2 , непосредственно перед использованием перемораживали в сосуд с CaH_2 на вакуумной установке. Диметилсульфоксид (ДМСO) (Sigma-Aldrich, $\geq 99,5\%$) сушили над прокаленной CaO , перегоняли в вакууме над CaH_2 и хранили в сосуде на вакуумной установке над CaH_2 .

Тетрагидрофуран (ТГФ) (Sigma-Aldrich, Chromasolv® Plus for HPLC) после выдержки над CaH_2 перемораживали на вакуумной установке в сосуд для хранения с CaH_2 .

1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (ДАБКО) (Acros Organics, 97 %) перед использованием вакуумировали при повышенной температуре для удаления влаги. Этиленоксид (ЭО) (Fluka, purum, 99,8 %) перемораживали в вакууме в сосуд для хранения на вакуумной установке над CaH_2 . Пропиленоксид (ПО) (Aldrich, ReagentPlus®, $\geq 99\%$) перемораживали в вакууме в сосуд для хранения на вакуумной установке над CaH_2 . Аргон (ОАО «Линде Газ Рус», ТУ 6-21-12-94, 99,998 %) использовали без дополнительной очистки.

Полимеризация

Полимеризацию АН проводили в стеклянном круглодонном сосуде, снабженном штуцером, подсоединенном к вакуумной установке и помещенным в термостатируемую водяную баню. Перемешивание реакционной смеси производили с использованием магнитной мешалки. В отгазированный реакционный сосуд в вакууме перемораживали растворитель и АН, раствор термостатировали при комнатной температуре при перемешивании.

По окончании полимеризации реакционный сосуд отделяли от вакуумной установки, полученный раствор полимера выливали в большой объем подкисленной дистиллированной воды, выпавший осадок полимера промывали на фильтре водой, после чего сушили на воздухе до постоянного веса.

Анализ полимеров

Определение ММР полимеров проводили с использованием хроматографа «Waters CPCV 2000», снабженного рефрактометрическим (РФ) и вискозиметрическим (ВЗ) детекторами, а также детектором светорассеяния (СР) «DAWN Heleos II» фирмы «Wyatt», колонкой PLGel 5хm Mixed C 7,6х300 mm. Элюент – 1-метилпирролидон с добавлением 0,2 г/л LiCl, скорость элюирования – 1 мл/мин. Регистрацию и обработку хроматограмм проводили по программам «Empower» и «ASTRA». Использование СР-детектора позволило определять параметры ММР без калибровки по стандартам.

Интенсивность протекания реакции передачи цепи на полимер определяли с помощью методов ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии с использованием спектрометра Avance-500 фирмы «Bruker», рабочая частота ^1H 500 МГц, внешний стандарт для ^1H тетраметилсилан. Анализировали раствор полимера в ДМСО- D_6 концентрацией ~10 вес%.). Количество линейных звеньев на одно разветвленное определяли по отношению удвоенной площади сигнала -СН-группы ПАН к площади сигнала концевой -СН₂-СН-группы, которая образуется в результате протекания реакций передачи цепи на полимер.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные нами исследования синтезированного ПАН с использованием метода ^{13}C ЯМР-спектроскопии свидетельствуют, что в случае полимеризации АН под действием иницирующей системы ДАБКО-ЭО протекают обе указанные реакции (рис. 1).

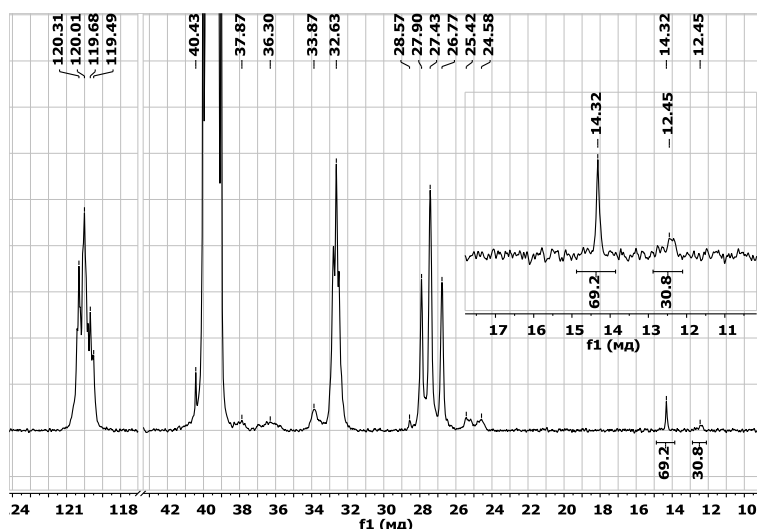


Рис. 3. ^{13}C ЯМР-спектр ПАН, полученного анионной полимеризацией под действием иницирующей системы ДАБКО-ЭО ($T=22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{АН}}=5,1$ моль/л, $C_{\text{ЭО}}=C_{\text{ДАБКО}}=0,03$ моль/л, растворитель – ДМСО).

Сигнал, имеющий химический сдвиг 12,45 м.д., относится к группе $-\text{CH}_2-\text{CN}$ в ответвлении, содержащем два мономерных звена, а имеющий химический сдвиг 14,32 м.д. – к группе $-\text{CH}_2-\text{CN}$ в ответвлении от основной цепи ПАН, содержащем более двух мономерных звеньев [9]. Другими словами, сигнал при 12,45 м.д. характеризует короткоцепные разветвления, образующиеся по реакции внутримолекулярной передачи цепи на полимер, а, соответственно, сигнал 14,32 м.д. – длинноцепные разветвления, формирующиеся по реакции межмолекулярной передачи цепи. Видно, что реакция межмолекулярной передачи цепи на полимер превалирует над внутримолекулярной. Варьирование условий полимеризации, указанных в табл. 1, существенного влияния на соотношение количества длинноцепных к короткоцепным боковым звеньям в полимере не оказывает – оно хаотично колеблется в интервале от 60/40 до 70/30.

Анализ результатов исследования влияния условий полимеризации на протекание реакций передачи цепи (табл. 1) свидетельствует, что увеличение концентрации иницирующей системы приводит к их интенсификации. Одновременно с увеличением количества разветвленных звеньев при возрастании концентрации иницирующей системы понижается молекулярная масса образующегося полимера, значения индекса полидисперсности остаются практически постоянными. При этом скорость изменения как количества разветвленных звеньев, так и

молекулярной массы полимера с ростом концентрации иницирующей системы замедляется.

Таблица 1. Влияние условий полимеризации на интенсивность реакции передачи цепи на полимер и ММР полиакрилонитрила.

Условия синтеза	Количество линейных звеньев на одно разветвленное*	M_n	M_w/M_n
Влияние концентрации иницирующей системы ($C_{\text{ДАБКО}}=C_{\text{ОЭ}}$, $C_{\text{АН}}=5,1$ моль/л, растворитель ДМСО)			
0,01 моль/л	12,5	500000	4,40
0,02 моль/л	8,47	59600	4,65
0,03 моль/л	7,36	75300	3,05
0,04 моль/л	9,38	47800	6,84
0,05 моль/л	6,22	29600	4,70
Влияние соотношения ЭО/ДАБКО ($C_{\text{ДАБКО}}=0,03$ моль/л, $C_{\text{АН}}=5,1$ моль/л, растворитель ДМСО)			
0,33	11,99	291000	2,85
1,00	7,36	75300	3,05
4,00	5,04	41100	3,26
7,67	3,40	17600	1,65
Влияние температуры полимеризации ($C_{\text{ДАБКО}}=C_{\text{ОЭ}}=0,01$ моль/л, $C_{\text{АН}}=5,1$ моль/л, растворитель ДМСО)			
0 °С	3,57	34300	1,88
8 °С	3,31	29700	1,93
22 °С	2,81	12200	2,45

* Разветвленное звено, образованное в результате протекания как межмолекулярной, так и внутримолекулярной передачи цепи на полимер.

Данные табл. 1 демонстрируют также рост количества разветвленных звеньев с увеличением соотношения ЭО/ДАБКО, причем эта зависимость имеет линейный характер. По-видимому, наряду с ролью сокомпонента в формировании цвиттер-иона [7], иницирующего анионную полимеризацию акрилонитрила, ЭО может принимать участие и в побочной реакции передачи цепи, с учетом того, что при $\text{ЭО/ДАБКО} > 1$ в системе априори присутствует свободный ЭО. Можно предположить, что этим объясняется снижение ММ полимера с увеличением соотношения ЭО/ДАБКО (таблица 1).

Снижение температуры, неожиданно для нас, практически не оказало влияния на количество разветвленных звеньев в полимере (таблица 1). Однако при этом значительно снижается скорость полимеризации и молекулярная масса ПАН.

Таким образом, результаты исследований позволяют заключить, что анионную полимеризацию АН под действием иницирующей системы ДАБКО-ЭО целесообразно проводить при комнатной температуре, как минимум, при эквимольном соотношении компонентов иницирующей системы, а одной из стоящих перед нами задач остается дальнейший поиск эффективных способов подавления побочных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Peebles L.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. Т.80. №21. С.5603–5607.
2. *Ulbricht J.* // Zeitschrift für Phys. Chemie. 1962. Т.221О. №1. С.346–356.
3. *Galín M., Galín J.C.* // J. Macromol. Sci. Part B. 1975. Т.11. №2. С.165–194.
4. *Scheller D., Krippner, W., Grossmann, G., Berger, W.* // Acta Polym. 1982. Т.33. №11. С.632–634.
5. *Malsch G., Dautzenberg H., Krippner W., Scheller D., Fritzsche P., Berger W.* // Acta Polym. 1982. Т.33. №11. С.626–631.
6. *Malsch G., Fritzsche P., Dautzenberg H.* // Acta Polym. 1981. Т.32. №12. С.758–763.
7. *Estrin Y.I., Tarasov A.E., Grishchuk A.A., Chernyak A.V., u Badamshina E.R.* // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2016. Т.6, №108. С.106064–106073.
8. *Estrin Y.I., Grishchuk A.A., Tarasov A.E., Perepelitsina E.O. u Badamshina E.R.* // Polym. Sci. Ser. B. 2016. Т.58, №1. С.19–26.
9. *Ono H., Hisatani K., Kamide K.* // Polym. J. 1993. Т.25. №3. С.245–265.