

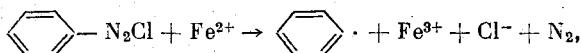
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ

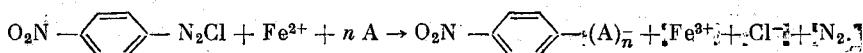
Глубокоуважаемый редактор!

Существующие методы получения блоксополимеров по реакции цепной полимеризации связаны со значительными экспериментальными трудностями. Кроме того, как правило, в результате блоксополимеризации образуется смесь трех продуктов: гомополимер $-(A)_n-$, гомополимер $-(B)_m-$, блоксополимер $-(A)_n-(B)_m-$.

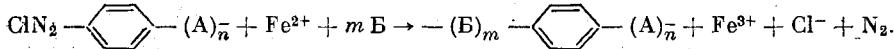
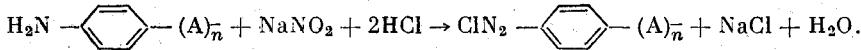
Нами разрабатывается новый метод получения блоксополимеров, применимый к большинству мономеров, полимеризующихся по свободно-радикальному механизму. Метод основан на образовании активных свободных радикалов при восстановлении солей диазония [1], например:



и заключается в применении в качестве инициатора полимеризации ароматической соли диазония, содержащей, кроме диазогруппы, также свободную аминогруппу или группу, из которой путем дальнейших превращений может быть получена свободная аминогруппа (например, группы NO_2 , NHCOCH_3 , NHSO_3H , $\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ и т. п.). До настоящего времени ароматические диазосоединения использовались в качестве инициаторов только привитой сополимеризации [2, 3]. Полимеризация при получении блоксополимера происходит в присутствии восстановителя, например, солей Fe^{2+} или Cu^{+1} по следующей схеме (на примере соли диазония *n*-нитроанилина):

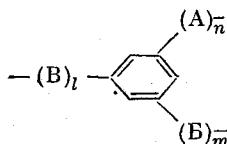


Как видно из схемы, макромолекулы полученного полимера содержат на одном из своих концов нитрогруппу, которую можно восстановить, а образовавшуюся аминогруппу продиазотировать и использовать для полимеризации другого мономера:



Таким образом, образуется блоксополимер двух мономеров — А и Б.

Если в молекуле инициатора, кроме диазогруппы, содержится несколько различных групп, каждую из которых в определенных условиях можно превратить в аминогруппу, создается возможность синтеза нового типа блоксополимеров, макромолекулы которых будут построены из нескольких различных блоков, соединенных в одной точке; например, в случае использования нитроаминояцетанилида можно получить блоксополимер, строение которого можно схематически представить так:



Применение в качестве инициаторов полимеризации солей диазония позволяет осуществлять описанные процессы в водных растворах или эмульсиях, а в случае необходимости и в органических растворителях, при низких температурах ($0-60^\circ$). Величину каждого из блоков, т. е. значения n и m можно изменять в широких пределах, изменения условия полимеризации или добавляя регуляторы роста цепи. Как правило, образование гомополимеров при описанном методе блоксополимеризации не имеет места.

Нами были получены по этой схеме блоксополимеры акрилонитрила с 2-метил-5-винилпиридином и акрилонитрила с акриловой кислотой с различным содержанием каждого из компонентов. Исследования в этой области продолжаются.

Поступило в редакцию
28 XII 1961

Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Margvel, H. Z. Friedlander, S. Swann, H. K. Inskip, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3846, 1953.
2. L. Valentine, B. Chapman, Ricerca scient., 25, 278, 1955.
3. З. А. Роговин, Суль-тун, А. Д. Вирник, Н. М. Хостенко, Высокомолек. соед., 4, 571, 1962.

NEW METHOD OF SYNTHESIZING BLOCK COPOLYMERS

Yu. G. Kryashev, Z. A. Rogovin

Summary

A new method has been proposed for the synthesis of block copolymers, based on using as reaction initiator the free radical polymerization of aromatic diazo compounds with protected amino group. After polymerization of one monomer the amino group becomes free, is diazotized and is used for polymerization of the second monomer.

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ

Уважаемый редактор!

Для получения привитых сополимеров без одновременного образования гомополимера по реакции радикальной полимеризации необходимо, чтобы иницирование полимеризации мономера осуществлялось только макрорадикалами полимера, а обрыв растущей привитой цепи проходил без образования низкомолекулярного радикала, способного инициировать гомополимеризацию мономера.

Нами найдено, что эти условия выполняются при синтезе привитых сополимеров на окислительно-восстановительных системах, состоящих из полимеров, содержащих группы, обладающие восстановительными свойствами (например, альдегидные или аминогруппы), и соединений пятивалентного ванадия в качестве окислителя.

Сущность метода заключается в том, что окисление полимеров, содержащих указанные группы, соединениями пятивалентного ванадия, так же как и ионами четырехвалентного церия [1], протекает через стадию образования свободных макрорадикалов, способных инициировать полимеризацию, находящихся в контакте с ними мономеров, а обрыв цепи осуществляется при взаимодействии растущего макрорадикала с ионом окислителя.

Прививка по этому способу осуществляется в водном растворе (или в водной эмульсии) мономера при pH < 5 и температуре 50–60° с применением минимальных количеств соединений пятивалентного ванадия.

По этому методу нами синтезированы привитые сополимеры диальдегидцеллюлозы с полиакрилнитрилом, полиакриламидом и поли-2-метил-5-винилпиридином; полиметакролеина с полиакрилнитрилом; препаратов целлюлозы, содержащих ароматическую аминогруппу (продукт взаимодействия целлюлозы с сернокислым эфиrom 4-β-оксиэтилсульфонил-2-аминоанизола с γ=3–15), с полиакрилнитрилом и поли-2-метил-5-винилпиридином и др. Синтез привитых сополимеров целлюлозы без предварительного введения альдегидных или аминогрупп по описанному методу пока осуществить не удалось.

Исследование этого метода привитой сополимеризации продолжается.

Поступило в редакцию

9 I 1962

Р. М. Лившиц, З. А. Роговин

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Mino, S. Kaizerman, J. Polymer. Sci., 31, 122, 242, 1958.

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS, USING PENTAVALENT VANADIUM COMPOUNDS

R. M. Livshitz, Z. A. Rogovin

Summary

A new method has been proposed for synthesizing graft copolymers without formation of the homopolymer. The reaction is carried out in an oxidation-reduction system of polymers containing reducing groups and pentavalent vanadium compounds as oxidizing agents.