

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

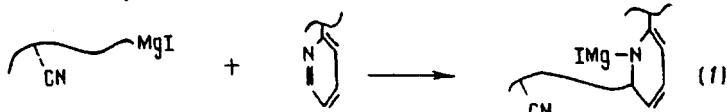
УДК 541.64:542.952

© 1992 г. И. Г. Красносельская, Л. Д. Туркова, С. Ф. Петрова,
И. А. Барановская, Н. Г. Степанов, С. И. Кленин,
Л. А. Шибаев, Б. Л. Ерусалимский

**СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
ЖИВУЩИХ АКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ
С ПОЛИ-2-ВИНИЛПИРИДИНОМ**

Полимеризация акрилонитрила под действием трибутилдимагнийиодида в присутствии поли-2-винилпиридина приводит к образованию привитых сополимеров. Структура сополимеров подробно изучена методами пиролитической газовой хроматографии и масс-спектрометрического термического анализа. Характеристики конечных продуктов определяются соотношением исходных компонентов, температурой полимеризации и природой реакционной среды.

Согласно данным работы [1], полимеризация в системе акрилонитрил (АН) — трибутилдимагнийиодид (ТБМИ) — поли-2-винилпиридин (ПВП) — толуол при -75° приводит к образованию привитых сополимеров. Этот эффект поясняет упрощенная схема



В выбранных условиях (концентрация АН 1 моль/л, ТБМИ 0,01 экв/л, ПВП из расчета на мономерное звено 0,15 моль/л) конверсия АН составила около 60% при участии ПВП в реакции прививки, равном 67%. Для повышения эффективности реакции (1) в качестве реакционной среды был использован ТГФ как лучший растворитель ПВП (ПВП растворяется в толуоле только в присутствии АН), обеспечивающий более высокую конверсию АН при его гомополимеризации в толуоле. По нашим данным, в условиях, аналогичных отмеченным выше, конверсия АН в ТГФ достигает 70% практически мгновенно, против 13% в толуоле за 10 мин.

В настоящей работе изложены результаты синтеза привитых сополимеров в системе АН—ТБМИ—ПВП—ТГФ и сопоставлены молекулярно-массовые и структурные характеристики сополимеров, полученных в ТГФ и в толуоле.

Очистка толуола, АН и 2-винилпиридина (ВП) и получение ТБМИ описаны в работе [1]. ТГФ выдерживали над KOH, перегоняли и перед использованием переконденсировали с ТБМИ в сосуд Шленка. ПВП получали полимеризацией ВП в массе под действием перекиси бензоила, переосаждали петролейным эфиром из CHCl_3 и просушивали в вакууме при 40° . Методика проведения синтеза привитых сополимеров описана в работе [1].

Полученные реакционные смеси экстрагировали хлороформом, в котором растворимы исходный ПВП и ПВП, содержащий привитые олигоакрилонитрильные цепи, присутствие которых было качественно установлено методом пиролитической газовой хроматографии (ПГХ). Освобождение сополимеров от захватываемого ими ТГФ достигалось кипячением в воде не менее 3 ч; полноту освобождения контролировали методом ПГХ.

Конверсию АН оценивали по его содержанию в нерастворимой в CHCl_3 фракции. Степень участия ПВП в реакции (1) оценивали по содержанию ПВП в нерастворимой фракции. Характеристическую вязкость полимеров измеряли в ДМФА при 25°, значение M_w ПВП рассчитывали по формуле $[\eta] = 1,47 \cdot 10^{-4} M^{0,67}$ [2]. Содержание АН в сополимерах оценивали по анализу на азот и по инкременту рефракции [1].

Структурные характеристики сополимеров изучали методами ПГХ и масс-спектрометрического термического анализа (МТА). Для ПГХ использовали хроматограф «Цвет-100» с пиролитической ячейкой, описанной в работе [3]. Продукты деструкции разделяли на колонке, наполненной целитом 545 с 10% лукоила М 500 фирмы «Chemapol». Таким же путем анализировали исходный ПВП и модельный полимер, образующийся при взаимодействии ПВП с ТБМИ.

Исследование полимеров методом МТА [4] проводили на масс-спектрометре МХ-1320 при скорости подъема температуры 4 град/мин. Образец прогревали в вакууме $133 \cdot 10^{-6}$ — $133 \cdot 10^{-7}$ Па. Текущую температуру определяли по внутренней термопаре, на конце которой с помощью алюминиевой фольги закрепляли образец весом около 0,1 мг. Масс-спектры выделяющихся продуктов регистрировали при энергии ионизирующих электронов 18 эВ с интервалом 1—3 мин.

Молекулярные параметры ПВП и сополимеров оценивали методами седиментации и светорассеяния, как в работе [1].

Полученные результаты исследования приведены в табл. 1. Видно, что концентрация ПВП мало отражается на составе сополимера (опыты 1—3), но существенно влияет на относительные доли сополимера с длинными и короткими цепями АН. Об этом свидетельствует заметное возрастание доли фракции, растворимой в CHCl_3 (содержащей АН по данным ПГХ) при увеличении концентрации ПВП. Очевидно, повышенная концентрация ПВП благоприятствует прививке к главной цепи полимера олигоакрилонитрильных цепей, образующихся на начальной стадии полимеризации АН; количественная оценка содержания АН в растворимой фракции привитого сополимера оказалась невозможной.

Полное исключение образования растворимой фракции привитого сополимера происходит при проведении реакции в ТГФ при —50° и пониженной концентрации ПВП (опыты 4, 5) и в толуоле при —75° и повышенной концентрации инициатора (опыт 9) или при изменении режима реакции прививки (опыт 7). Эффективность прививки заметно зависит от ММ главной цепи полимера. Повышенное значение молекулярной массы ПВП резко ограничивает его участие в реакции (1) (опыты 3 и 8). Причиной этого может быть плохая растворимость высокомолекулярного ПВП в ТГФ, затрудняющая его взаимодействие с живущими цепями АН.

Молекулярные параметры ПВП и некоторых образцов привитых сополимеров представлены в табл. 2. Существенно большее значение M_w сополимера, чем ПВП, наряду с их составом и низким значением фактора разветвленности $G_{\text{эксп}} = [\eta]_p / [\eta]_n$ (где индексы р и н относятся к разветвленным и линейным полимерам равной ММ) свидетельствуют о сильно разветвленной структуре привитого сополимера. С учетом механизма (1) им следует приписать гребнеобразное строение. В то же время константы седиментации S_0 обсуждаемых сополимеров лежат ниже значений, отвечающих линейному ПАН с ММ, равной ММ привитого сополимера, а в некоторых случаях эта характеристика не превышает значений S_0 исходного ПВП. Причина такого противоречия остается пока неясной.

Примечательно также отсутствие корреляции между значением M_w ПВП, содержанием АН в сополимере и значениями M_w , характеризующими при-

Таблица 1

74

Полимеризация АН под действием ТБМИ в присутствии ПВП
(Концентрация АН 1,5 моль/л, ТБМИ 0,01 экв/л)

Опыт, №	$M_\eta \cdot 10^{-3}$ ПВП	[ПВП], моль/л (из расчета на звено)	Раствори- тель	T°	Время, мин	Нерастворимая в CHCl_3 фракция сополимера			Наличие фракции, растворимой в CHCl_3	
						весовой состав (ВП:АН)	степень использования, %			
							АН	ПВП		
1	100	0,10	ТГФ	-75	5	12 : 88	82	80	+	
2	150	0,15	»	-75	5	17 : 83	65	70	+	
3	100	0,30	»	-75	5	18 : 82	76	45	+	
4	130	0,03	»	-50	5	4 : 96	80	100	-	
5	130	0,05	»	-50	5	8 : 92	75	100	-	
6	130	0,15	»	-50	5	15 : 85	80	80	+	
7	270	0,15	Толуол	-75	30	20 : 80	50	70	Следы	
				-20	30					
8	2240	0,30	ТГФ	-75	15	25 : 75	14	18	+	
9*	130	0,15	Толуол	-75	60	35 : 65	40	100	Следы	

* Концентрация инициатора 0,03 экв/л.

Таблица 2

Молекулярные параметры исходных ПВП и некоторых привитых сополимеров на их основе

Образец	Содержание, АН, мас. %	$[\eta]$, дл/г	$S_0 \cdot 10^{-13}$, с ⁻¹	$M_w \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^{-4}$	$G_{\text{эксп}}$	G	n	$M_{\text{бц}} \cdot 10^{-3}$
ПВП—А*	—	0,29	2,0	100	6,0	—	—	—	—
Сополимер 1	88	0,60	2,3	490	2,6	0,228	0,228	10—15	25—40
Сополимер 3	82	0,50	2,0	370	3,5	0,232	0,231	10—15	20—30
ПВП—Б**	—	0,50	3,4****	150	4,0	—	—	—	—
Сополимер ПС 2	83	0,50	1,1	240	6,5	0,318	0,310—0,315	5—10	9—15
ПВП—В***	—	0,80	3,85	270	3,7	—	—	—	—
Сополимер 7	80	0,70	5,0	1200	1,0	0,139	0,134—0,140	10—25	90—400

Примечание. Номера сополимеров соответствуют номерам опытов в табл. 1.

* Использован для синтеза сополимеров 1, 3; **2 и ***7.

**** Значение относится к основной доле полимера (пояснения в тексте).

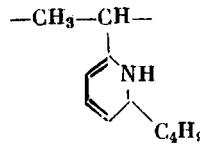
витой сополимер. Зависимость эффективности прививки от молекулярной массы ПВП позволяет считать основной причиной этого явления полидисперсность ПВП. Седиментограммы использованных образцов ПВП указывают на широкое, а в отдельных случаях на бимодальное молекулярно-массовое распределение ПВП. Так, для образца ПВП-В (табл. 2) получена двухгорбая седиментограмма со значениями S_0 , равными $3,4 \cdot 10^{-13} \text{ c}^{-1}$ (данный пик составляет около 70% от общей массы полимера) и $1,5 \cdot 10^{-13} \text{ c}^{-1}$. Естественным следствием этого является пониженное значение M_w сополимера против расчетного. Полидисперсностью ПВП можно объяснить и значительное расхождение между M_w ПВП и величинами M_n , рассчитанными по формуле, приведенной выше. Отмеченные расхождения могли бы быть в принципе объяснены присутствием в привитом сополимере некоторой доли гомополимера АН. Такое допущение, которое не кажется особенно правдоподобным, не поддается непосредственной проверке, поскольку обсуждаемые сополимеры и ПАН не различаются по растворимости в ДМФА.

Для детализации структуры привитых сополимеров на основе молекулярных параметров мы прибегли к подходу, используемому для исследования разветвленных гомополимеров. Имеется в виду сопоставление фактора $G_{\text{эксп}}$ с рассчитанным на основании экспериментальных данных значением $G = g^{\epsilon}$, где g — отношение среднеквадратичных радиусов инерции ($\langle R^2 \rangle$) разветвленных и линейных полимеров с равными MM , а ϵ лежит в термодинамически хороших растворителях в пределах от 1 до 2,5. О качестве растворителя судили по значению второго вириального коэффициента A_2 .

Среднее число привитых АН-цепей n , приходящихся на молекулу ПВП, рассчитывали исходя из гребнеобразной модели с учетом значений γ (отношения суммарной степени полимеризации ветвлений к степени полимеризации хребтовой молекулы) и F — функциональности узла ветвления (УВ). При расчетах подбирали значения n , отвечающие минимальным различиям между $G_{\text{эксп}}$ и G , принимая $F = 3$ и оценивая γ по содержанию АН в сополимере. Детали использованного подхода подробнее изложены в работах [5—7].

Учет полученных значений n вместе с молекулярными параметрами ПВП и привитых сополимеров и содержанием АН в последних позволил приблизенно оценить MM боковых цепей ($M_{\text{бц}}$); эти данные также включены в табл. 2.

Структурная характеристика сополимеров методом ПГХ в значительной мере основана на сопоставлении пирограмм исходного ПВП и продукта его взаимодействия с ТБМИ, протекающего по реакции типа (1). В этом случае модификация пиридиновых циклов приводит к звеньям, дезактивированной форме которых отвечает структура



Использование в настоящей работе более эффективной, чем ранее [1], разделительной колонки (см. эксп. часть) позволило зафиксировать значительно большее число пиков в пирограмме модифицированного полимера (ПВП^м), многие из которых отсутствуют в пирограмме исходного ПВП (рис. 1). Отнесение большинства из них основано на данных о времени удерживания t имевшихся в нашем распоряжении индивидуальных веществ:

Соединение	Бутан	ТГФ	Гептан	Октан	Пиридин	α -Пиколин	ВП
t	15 с	50 с	1 мин	1 мин	2 мин	2 мин	7 мин
$T_{\text{кип}}^{\circ}$	—0,6	65	98,4	126	116	128	158

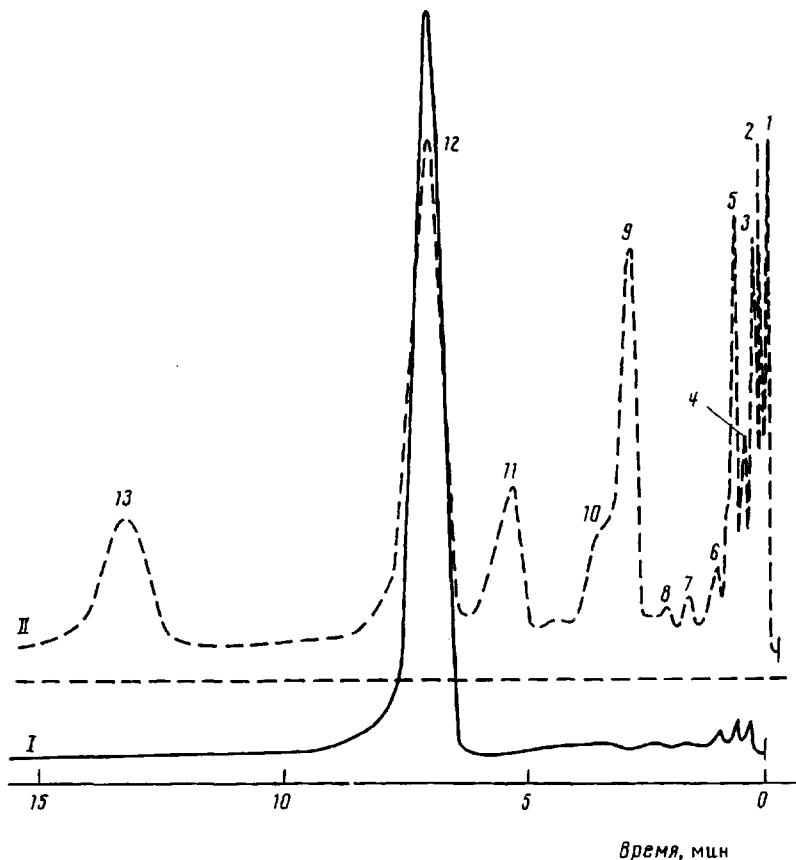
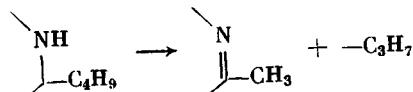


Рис. 1 Пирограммы ПВП (I) и ПВП* (II). Отнесение пиков: 1 — бутан, 2—4 — не идентифицированы, 5 — ТГФ, 6 — гептан, 7 — октан, 8 — пиридин, 9 — α -пиколин, 10 — не идентифицирован, 11 — предположительно изо-пропилпиридин, 12 — 2-винилпиридин, 13 — предположительно *n*-пропилпиридин. Здесь и на рис. 2 температурный режим: колонка 60°, испаритель 190°, пиролиз 500°. Скорость 60 мл/мин

Пики, которые таким путем не идентифицированы (рис. 1, пик 11 и 13), по-видимому, относятся к изо- и *n*-пропилпиридинам. Это следует из значений τ на обсуждаемой пирограмме при учете $T_{\text{кип}}$ указанных соединений (159 и 165° соответственно).

Общей чертой пирограмм привитых сополимеров, синтезированных в толуоле и ТГФ (рис. 2), является наличие пиков, характерных для продуктов деструкции ПАН (пики 3—5). По набору остальных пиков пирограммы этих сополимеров довольно близко совпадают с данными для ПВП*, но различаются интенсивностью некоторых пиков. Это особенно относится к пику α -пиколина, менее интенсивному в случае привитого сополимера. Не исключено, что причина этого состоит в благоприятном для ПВП* образовании α -пиколина по механизму



Различия между пирограммами сополимеров, синтезированных в разных средах, сравнительно малы. Подчеркнем, однако, необходимость тщательного освобождения привитого сополимера от ТГФ (см. эксп. часть); сополимер прочно удерживает ТГФ, что существенно влияет на вид соответствующих пирограмм.

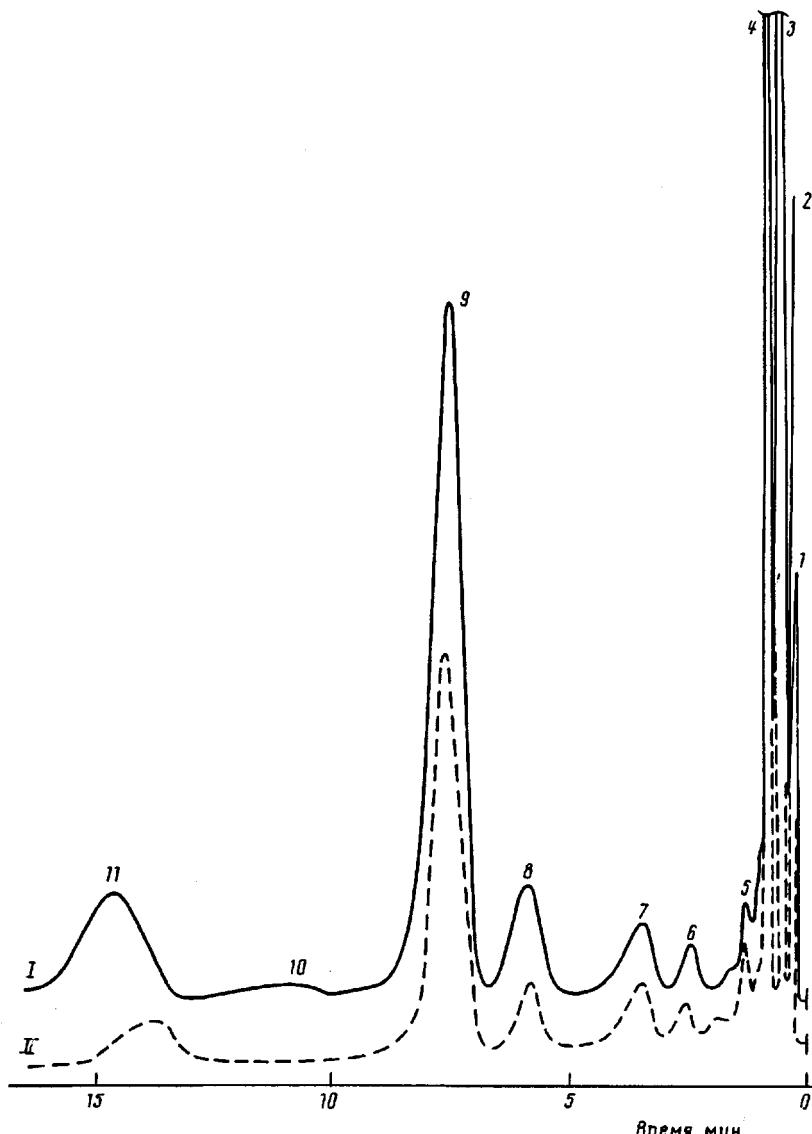


Рис. 2. Пирограммы привитого сополимера, синтезированного в ТГФ (I) и толуоле (II). Образцы соответствуют опытам 1 и 7 (табл. 1) соответственно. Отнесение пиков: 1 — бутан, 2, 3, 5, 10 — продукты термодеструкции ПАН, 4 — акрилонитрил, 6 — пиридин, 7 — α -пиколин, 8 — предположительно изо-пропилпиридин, 9 — 2-винилпиридин, 11 — предположительно n -пропилпиридин.

Данные рис. 1 и 2 позволяют принять α -пиколин и пиридин за основные продукты, образующиеся за счет УВ. При таком допущении образование ВП и пропилпиридинов можно приписать деструкции участков ПВГ (за вычетом УВ), не подвергшихся модификации. По аналогии с подходом, использованным в работе [1], эти соображения были положены в основу приближенной оценки доли УВ в изученных полимерах. Принцип такой оценки состоит в расчете отношения площадей определенных пиков, а именно

$$\text{Содержание УВ, масс. \%} = \frac{[\text{пиридин} + \text{пиколин}]}{[\text{ВП} + n\text{-пропилпиридин} + \text{изо-пропилпиридин} + \text{пиридин} + \text{пиколин}]}$$

Таблица 3

Структурные характеристики сополимеров, рассчитанные по данным ПГХ

Образец, * №	УВ : ВП	n'	$M_{бц} \cdot 10^{-3}$	Степень использования инициатора, ** %
1	1 : 10	86	8,5	69
2	1 : 11	119	6,1	80
3	1 : 17	53	8,7	67
7	1 : 10	234	4,6	95

* Номера образцов соответствуют номерам опытов в табл. 1.

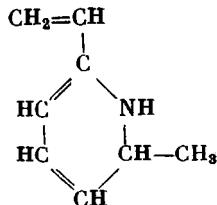
** Оценена по количеству ПВП, участвовавшего в образовании привитого сополимера с учетом соответствующего значения n' .

Выполненные расчеты привели для ПВП* к молярному отношению УВ : ВП = 1 : 3. Аналогичные данные для сополимеров приведены в табл. 3. Полученные результаты (с учетом молекулярной массы ПВП и сополимера) позволили оценить среднее число ветвлений n' , приходящихся на основную цепь макромолекулы и средние значения $M_{бц}$ (табл. 3). Поскольку метод ПГХ фиксирует наличие модифицированных циклов, возникших при взаимодействии ПВП как с живущими (в том числе с олиго-) АН-цепями, так и с инициатором, значения n' заметно превышают значения n , приведенные в табл. 2; последние отражают присутствие в сополимерах только достаточно длинных АН-ветвлений.

Дополнительная структурная характеристика некоторых образцов гомополимеров ВП и АН получена методом МТА. Заметим, что в масс-спектрограммах этих гомополимеров обнаружены тождественные значения m/e , а именно 105, 119 и 210; их отнесение вместе с другими МТА-данными приведено в табл. 4.

Результаты, характеризующие привитые сополимеры, синтезированные в толуоле и ТГФ, отражены в табл. 5 (образцы 7 и 2 соответственно). Отметим значения m/e , отсутствующие в масс-спектрограммах гомополимеров. Это сигналы 106 и 121. Первый из них проще всего отнести к димеру АН. При попытке найти причину отщепления данного фрагмента только от привитого сополимера, но не от гомо-ПАН, необходимо учитывать различие в интенсивности сигнала 106 в изученных образцах. Она гораздо выше в случае сополимера, содержащего (согласно данным табл. 2) более короткие АН-ветвления. Не исключено, что это обусловлено повышенной легкостью отщепления $(\text{АН})_2$ от УВ, к которым привиты цепи АН с невысокими значениями ММ.

Отнесение сигнала 121 является более трудной задачей. Кроме пропилпиридинов этому значению отвечает и структура



Ее образование за счет УВ не менее вероятно.

При сопоставлении данных табл. 4 и 5 обнаруживается наличие в масс-спектрограммах ПАН сигналов 209 и 318 (отвечающих структурам $(\text{АН})_4$ за вычетом ЗН) и $(\text{АН})_6$ соответственно) наряду с их отсутствием в случае сополимера. Это можно объяснить тем, что спонтанная дезактивация живущих АН-цепей, образующихся под действием ТБМИ, происходит преимущественно в результате внутримолекулярной циклизации, согласно краткой схеме [8]

Основные продукты термической деструкции ПВП и ПАН по данным МТА при 400°

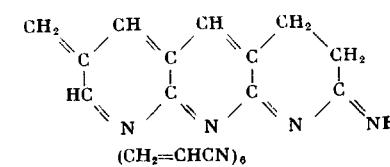
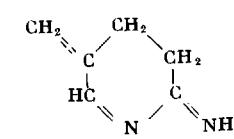
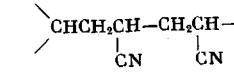
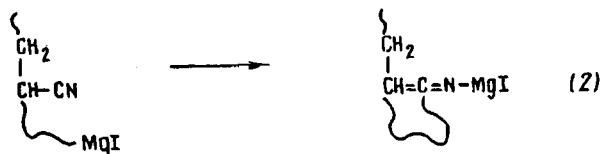
ПВП—Б			ПАН, полученный в ТГФ под действием ТБМИ при —75°		
Масса фрагментарного иона	Интенсивность иона, отн. ед.	Предполагаемая структура	Масса фрагментарного иона	Интенсивность иона, отн. ед.	Предполагаемая структура
105	1000	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	105	1000	$[(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2 - \text{H}]$
210	515	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-$	210	200	
224	144	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-\text{CH}_2-$	318	159	$(\text{CH}_2=\text{CHCN})_6$
93	87	$\text{CH}_3-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	209	153	$[(\text{CH}_2=\text{CHCN})_6 - 3\text{H}]$
120	82	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-$	107	153	
119	72	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	119	139	

Таблица 5

Основные продукты термической деструкции привитых сополимеров ПВП — ПАН, синтезированных в толуоле (образец 7) и в ТГФ (образец 2) по данным МТА

Образец 7			Образец 2		
Масса фрагментарного иона	Интенсивность пика, отн. ед.	Структура*	Масса фрагментарного иона	Интенсивность пика, отн. ед.	Структура*
105	1000	ВП	106	1000	(АН) ₂ или (ВП + Н)
120	789	[Пропилпиридин (ПП) — Н]	93	984	Пиколин
106	554	(АН) ₂ или (ВП + Н)	107	863	[(АН) ₂ + Н]
93	546	Пиколин	105	651	ВП
210	429	(ВП) ₂ или (АН) ₄ — 2Н	119	469	[(АН) ₂ + СН]
119	273	[(АН) ₂ + СН] или (ПП — 2Н)	120	272	(ПП — Н)
107	218	[(АН) ₂ + Н]	121	227	(текст)
121	156	(текст)	210	174	(ВП) ₂ или [(АН) ₄ — 2Н]

* Подробнее см. табл. 4.



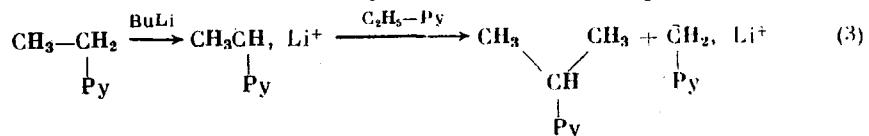
Превращения типа (2) приводят к возникновению в ПАН циклов разного размера, что способно благоприятствовать отщеплению обсуждаемых фрагментов. Напротив, при синтезе привитых сополимеров основной (если не единственной) причиной дезактивации АН-цепей являются акты (1), исключающие возникновение концевых циклов в АН-ветвлениях. Наличие некоторой доли циклических АН-фрагментов в продуктах пиролиза сополимеров (см. структуры, допускаемые для сигналов 107 и 210 в табл. 4) может быть обусловлено вторичными реакциями, протекающими в условиях МТА.

В масс-спектрограммах ПВП, ПАН и сополимеров обращают на себя внимание сигналы 93 и 107, отвечающие метил- и этилпиридину. В случае сополимеров их интенсивность несравненно выше, чем гомополимеров. Это обусловлено содержанием в привитых сополимерах модифицированных пиридиновых циклов, т. е. нарушением структуры основной цепи полимера, существенно влияющим на механизм ее фрагментации. Степень этого нарушения определяется числом ветвлений на основной цепи, о чем свидетельствует особенно высокая интенсивность сигналов 93 и 107 в случае сополимера, содержащего большее число привитых цепей (табл. 5 и 2, образец 2).

В связи с данными, полученными методом МТА, подчеркнем момент, особенно важный для предмета настоящего обсуждения. Он состоит в заметном различии между результатами, относящимися к сополимерам, синтезированным в разных средах. При совпадающем наборе сигналов установлено различие в их интенсивности, проявляющееся в наибольшей мере для $m/e = 107, 119$ и 120 . Установление причин, приводящих к обнаруженным различиям, требует изучения большего числа образцов сополимеров, синтезированных в тех же средах при варьировании других экспериментальных условий.

Использованный в настоящей работе способ синтеза привитых сополимеров в принципе применим и к другим системам типа анионный инициатор — полярный ненасыщенный мономер M — полимер полярной природы P_n . Однако возможность реализации синтезов такого рода определяется природой всех реагентов. Столь высокая эффективность реакции прививки как для $M = \text{АН}$ и $P_n = \text{ПВП}$ пока беспрецедентна. Например, в системе ТБМИ — ММА — толуол при -50° отмечено лишь незначительное образование ММА-ветвлений на ПВП [9]. Что же касается «обратного» случая, т. е. $M = \text{ВП}$ и $P_n = \text{ММА}$, то здесь образование привитого сополимера в сходных условиях вообще не обнаружено [9]. Такое различие в поведении систем сравнительно близкой природы является иллюстрацией конкурентности актов спонтанной дезактивации растущих цепей и их взаимодействия с «чужими» полярными группами. В системах, составивших предмет настоящего исследования, доминирует второй из отмеченных эффектов.

В заключение заметим, что при общем подходе к механизму образования привитых сополимеров в родственных системах следует учитывать многообразие реакций металлоорганических соединений с различными производными пиридина, в том числе с ПВП. Эти реакции подробно рассмотрены в работе [10], обобщающей литературные данные и дополненной собственными результатами тех же авторов. Из их числа упомянем данные о взаимодействии 2-этилпиридинина с бутиллитием в ТГФ при -20° .



(Py — пиридиновый цикл [10])

Для системы бутиллитий — АН — ПВП допустимы сходные акты, способные привести к возникновению активных позиций на углеводородной части основной цепи макромолекулы. В присутствии избытка АН следствием этого может быть образование привитого сополимера по механизму, отличающемуся от схемы (1). Применительно к синтезам, описанным в настоящей работе, мы не сочли необходимым принимать это во внимание, поскольку для такого инициатора, как ТБМИ, превращения типа (3) маловероятны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красносельская И. Г., Туркова Л. Д., Ерусалимский Б. Л., Барановская И. А., Кленин С. И.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 993.
2. Arichi S., Matsuura H., Tanimoto Y., Murata H.//Bull. Chem. Soc. Jpn. 1966. V. 39. № 3. Р. 439.
3. Туркова Л. Д., Беленький В. Г., Новикова Е. М.//Синтез, структура и свойства полимеров/Под ред. Котона М. М. Л., 1970. С. 80.
4. Шибаев Л. А., Сазанов Ю. Н., Степанов Н. Г.//Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2543.
5. Будтов В. П., Беляев В. М., Отрадина Г. А.//Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 227.
6. Домарева Н. М., Смирнова В. А., Будтов В. П., Докукина А. Ф., Отрадина Г. А., Питеркин В. Д., Сульженко Л. Л.//Пласт. массы. 1975. № 2. С. 31.
7. Mrkvickova-Vaculova L//Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1972. V. 37. № 6. Р. 2015.
8. Erussalimsky B. L., Krasnoselskaya I. G., Krasulina V. N., Novoselova A. V., Zashitsherinsky E. V.//Eur. Polym. J. 1970. V. 6. № 10. Р. 1391.
9. Красносельская И. Г., Со Зен Ук, Туркова Л. Д., Ерусалимский Б. Л.//Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 587.
10. Schmitz F. P., Hilgers H., Gemmel B.//Makromol. Chem. 1990. В. 191. № 5. С. 1033.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
29.12.91

I. G. Krasnosel'shaya, L. D. Turkova, S. F. Petrova,
I. A. Baranovskaya, N. G. Stepanov, S. I. Klenin,
L. A. Shibaev, B. L. Yerusalimskii

SYNTHESIS AND CHARACTERISTIC OF GRAFTED COPOLYMERS FORMED AS A RESULT OF INTERACTION OF LIVING ACRYLONITRILE CHAINS WITH POLY-2-VINYLPYRIDINE

Summary

Polymerization of acrylonitrile under the action of tributyl magnesium iodide in the presence of poly-2-vinylpyridine results in formation of grafted copolymers. Their structure has been studied in details by pyrolysis gas chromatography and mass spectrometry methods. Characteristics of final products depend on the ratio of initial components, temperature of polymerization and nature of reaction medium.