

УДК 541.64:539.199

ОБРАЗОВАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ “ЖИВУЩИХ” ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОВЫХ ЦЕПЕЙ В АНИОННЫХ СИСТЕМАХ

© 1994 г. Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская

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

Поступила в редакцию 10.11.93 г.

Обсужден механизм образования и формирования структуры макромолекул в системах RMt-мономер алкинилпирдиинового ряда, где Mt – металл I, II или VI группы. Рассмотрены характерные для этих систем вторичные реакции, приводящие к существованию растущих цепей, содержащих активные связи $\text{C}-\text{Mt}$ и $\text{N}-\text{Mt}$. Как показано, относительные вклады этих реакций, зависящие от природы реагентов и выбранных условий, определяют структуру конечных продуктов. Особое внимание уделено синтезу блок- и привитых сополимеров на основе “живущих” поливинилпирдииновых цепей и обнаруженнной в некоторых системах избирательности таких цепей по отношению к акрилонитрилу и MMA. Эта избирательность (отсутствующая у тривиальных анионных активных центров) проявляется в активности группировок $\text{C}-\text{Li}$ указанных цепей только по отношению к акрилонитрилу и группировок $\text{N}-\text{Li}$ только по отношению к MMA. Для интерпретации некоторых из приведенных в обзоре экспериментальных фактов привлечены результаты недавних квантовохимических исследований определенных модельных систем.

ВВЕДЕНИЕ

Значительный объем результатов, полученных за последнее десятилетие при исследовании анионной полимеризации мономеров алкинилпирдиинового ряда, чрезвычайно скромно отражен в обобщающей литературе. Даже в наиболее поздних обзора по полимеризации различных мономеров в анионных системах [1, 2] этот вопрос затрагивается лишь в малой степени. Вместе с тем итог работ, выполненных в данной области к настоящему времени, представляет определенный интерес в связи с особенностями, присущими рассматриваемым процессам.

Эти особенности состоят, во-первых, в более высокой электронодонорной способности винилпирдииновых мономеров по сравнению с такими полярными мономерами как акрилонитрил и MMA, что распространяется и на звенья соответствующих растущих цепей. Благодаря этому акты меж- и внутримолекулярного комплексообразования с участием противоиона приобретают в рассматриваемых процессах полимеризации повышенное значение. Во-вторых, комплексам противоиона с пиридиновыми циклами растущих цепей, содержащим координационные связи $\text{N}-\text{Mt}$, присуща тенденция к переходу в активные центры типа $\text{N}-\text{Mt}$, поведение которых определяется природой металла.

Изложение и обсуждение результатов, связанных с этой спецификой, составляют основное содержание настоящего обзора.

МЕСТО ВИНИЛПИРИДИНОВ В РЯДУ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ

Наряду с особенностями, характерными для анионной полимеризации других полярных мономеров, алкинилпирдиинам присущи черты, типичные для их неполярных аналогов – мономеров стирольного ряда. Особенно отчетливо это проявляется в пассивности тех и других мономеров по отношению к алкоксидам щелочных металлов, эффективных инициаторов полимеризации акриловых мономеров. Единственное известное исключение составляет система метоксид калия–ДМСО, вызывающая полимеризацию 4-винилпирдилина (4-ВП) [3].

Об определенном сходстве рассматриваемых групп мономеров свидетельствует также возможность выбора условий, обеспечивающих безобрывный рост алкинилпирдииновых цепей [4]. Это, однако, не является общей чертой анионной полимеризации алкинилпирдиинов. В большинстве случаев она сопровождается побочными реакциями, относительная роль и характер которых зависит главным образом от природы противоиона и реакционной среды.

Что касается стереохимии полимеризации, то только 4-ВП можно рассматривать в качестве аналога стирола. В каждом из этих случаев анионная полимеризация в гомогенных системах приводит к атактическим полимерам [2]. Напротив, для 2-винилпирдилина (2-ВП), 2-изопропенилпирдилина и 3-метил-2-винилпирдилина (МВП) известны

случаи образования полимеров с преимущественным содержанием изо- или синдиотактических последовательностей.

Специфика алкенилпиридинов, отличающая их поведение от акриловых мономеров, в известной степени обусловлена различием в электроно-донорной способности этих соединений. Некоторое представление о степени этого различия дают константы комплексообразования K , полученные в системах пикрат лития–диоксан при 25°C; приведенные ниже данные относятся к комплексам состава 1 : 1 [5]:

Соединение	4-ВП	2-ВП	Акрилонитрил	MMA
K , л/моль	6.6	1.1	0.43	0.16

Эта специфика проявляется в заметном влиянии малых количеств винилпиридинов на кинетику анионной полимеризации акрилонитрила и метилакрилата, характер и масштаб которого зависят от природы каждого из двух компонентов. К этому вопросу и к другим, бегло затронутым выше, мы обратимся в последующих разделах.

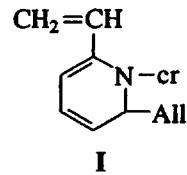
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКЕНИЛПИРИДИНОВ В ПРОЦЕССАХ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Кинетические характеристики анионной полимеризации алкенилпиридинов ограничиваются данными, приведенными в табл. 1. Очевидно, что такой скромный итог явно недостаточен для оценки индивидуальных особенностей обсуждаемых мономеров. Представление о различии в реакционной способности некоторых из них может дать сопоставление качественных результатов, полученных в сравнимых условиях. Показательны в этом отношении данные по полимеризации 2-ВП и 4-ВП под действием *n*-бутиллития в толуоле при -20°C (табл. 2). В тех же концентрационных условиях 2-метил-5-винилпиридин начинает полимеризоваться лишь при 40 - 50°C; при продолжительности опыта 20 ч отмечен выход оли-

гомера около 6%. Существенно пониженную реакционную способность этого мономера по сравнению с двумя другими можно приписать его пространственному строению, менее благоприятному для реакций инициирования и роста цепи.

Следующая из данных табл. 2 несколько повышенная реакционная способность 2-ВП согласуется с квантово-химическими характеристиками 2-ВП и 4-ВП, приведенными в табл. 3. Так, заметно меньший суммарный отрицательный заряд на C_{α} -атоме 2-ВП по сравнению с 4-ВП можно рассматривать как фактор, благоприятствующий взаимодействию 2-ВП с анионным активным центром. Еще более существенным является различие в потенциалах ионизации сопоставляемых мономеров. Его значение в случае 2-ВП на ~0.5 эВ меньше, что способствует повышению эффективности донорно-акцепторного взаимодействия этого мономера на стадии образования промежуточного комплекса с активным центром. Вероятность того, что данная стадия определяет эффективность полимеризации в системах обсуждаемого типа, вполне реальна.

Такое представление может оказаться применимым и к другим случаям, однако оно не является универсальным. В частности, при полимеризации 2-ВП и 4-ВП под действием *tris-*n*-аллилхрома* (ТПХ), был обнаружен противоположный эффект. Так, в системе 2-ВП-ТПХ-толуол реакция при 0°C ограничивается образованием аддукта I, не подвергающегося дальнейшим изменениям (здесь *cr* – эквивалент атома хрома и All – аллильная группа) [12]



I

При 20°C в той же системе образуется около 1% полимера за 2 ч. Заметим, что эти же условия приводят к эффективной полимеризации 4-ВП.

Таблица 1. Константы скорости реакции роста на ионных парах k_p^{\pm} и свободных ионах k_p^- в процессах анионной полимеризации алкенилпиридинов

Мономер	Инициатор	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$k_p^{\pm}, \text{л}/\text{моль с}$	$k_p^-, \text{л}/\text{моль с}$	Литература
2-ВП	"Живущий" олигомер 2-ВП, противоион натрий*	ТГФ	0	1.4×10^3	1.5×10^4	[6]
2-ВП	"Живущий" олигомер 2-ВП, противоион цезий**	ТГФ	0	1.08×10^3	10.5×10^4	[6]
2-ВП	Бензилпиколилмагний	Бензол	20	3.0	–	[7]
4-ВП	<i>n</i> -Бутиллитий	Толуол	31.4	0.331 - 0.217***	–	[8]
Изопропенил- пиридин	1,1-Дифенилгексиллитий	Толуол	20	4.5	–	[9]

* Получен под действием динатрийтетрамера α -метилстирола.

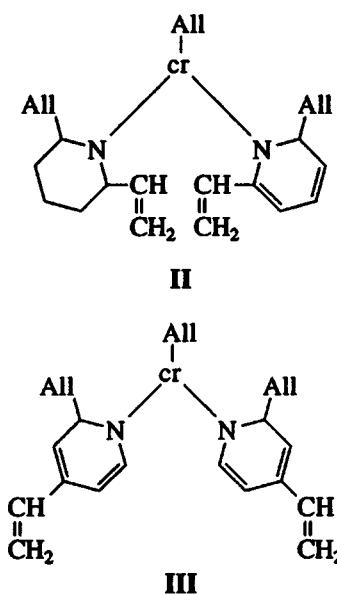
** Получен под действием кумилцезия.

*** Размерность константы ($\text{л}/\text{моль с}$)^{1/2}.

Таблица 2. Полимеризация 2-ВП и 4-ВП под действием η -бутиллития [10] (концентрация мономеров и инициатора 0.6 и 0.007 моль/л соответственно; растворитель толуол; -20°C)

Мономер	Время, обеспечивающее 100%-ную конверсию, мин	M_{η} полимера
2-ВП	2	5.0×10^4
4-ВП	10	2.5×10^4

Причиной такого специфического поведения может быть структура продуктов первичного взаимодействия реагентов. Как было показано на примере пиридина, эта реакция завершается миграцией двух аллильных групп ТПХ на два пиридиновых цикла; третья аллильная группа остается связанной с хромом [13]. Можно допустить, что при реакции ТПХ с 2-ВП и 4-ВП образуются аналогичные аддукты



Очевидно, что связи хром–азот в структуре III зазкрапированы заместителями в положениях 2,4 пиридинового цикла в меньшей степени, чем в 2,6-замещенной структуре II. Обусловленная этим различная пространственная доступность активных связей для внедрения мономера (связь хром–аллил в их число не входит [14]) может быть причиной особенностей рассматриваемых систем.

Таблица 3. Квантово-химические характеристики 2-ВП и 4-ВП, полученные методом МПДП [11]

Мономер	Заряд на атоме						Потенциал ионизации, эВ	
	суммарный			π -заселенность				
	C_{α}	C_{β}	N	C_{α}	C_{β}	N		
2-ВП	-0.087	-0.002	-0.237	1.056	0.926	1.158	9.07	
4-ВП	-0.078	-0.032	-0.224	1.031	0.958	1.151	9.53	

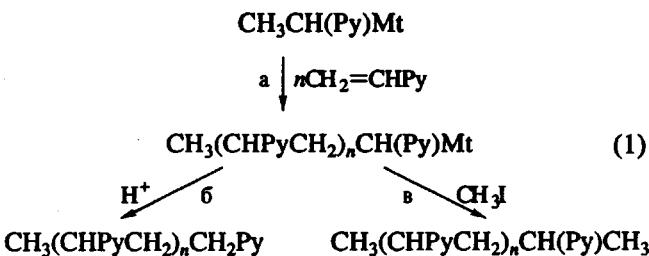
Конечно, соображения о возможных причинах различного поведения 2-ВП и 4-ВП в процессах полимеризации под действием η -бутиллития и ТПХ являются гипотетическими. Бесспорен лишь факт зависимости скорости сопоставляемых процессов не только от структуры мономеров, но и от природы инициаторов. Вероятность подобной специфики не исключена и для других процессов анионной полимеризации алкенилпиридинов.

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Стереохимия реакций инициирования и роста цепи, характеризующая анионную полимеризацию алкенилпиридинов, изучена весьма обстоятельно. Наиболее подробная информация получена при исследовании различных модельных систем, главным образом в цикле работ Хоген-Эша и сотр. Остановимся сначала на результатах, относящихся к этому направлению.

Реакции в модельных системах

Большой объем данных получен при изучении следующих реакций [15]:

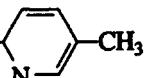


Здесь Py – пиридиновый цикл в *ортого-* или *пара-*положении к группе CH, Mt – щелочной металл; в большинстве случаев $n = 1 - 4$.

Влияние природы металла на стереохимию реакций иллюстрирует содержание мезодиад m в продукте метилирования соединения, моделирующего двузвенный активный центр полимеризации 2-ВП (реакция (1в); данные получены в ТГФ при -78°C [15]):

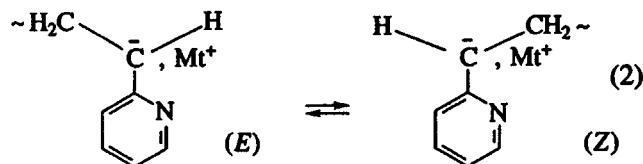
Mt	Li	Na	K	Rb	Cs
$m, \%$	98	96	85	75	65

Для аналогичной реакции в случае 4-ВП и $\text{Mt} = \text{Li}$ содержание мезодиад в продукте дезактивации составило 60%.

Стереохимическая селективность реакции (1а) резко уменьшается с возрастанием степени олигомеризации, что, в частности, показано на примере системы 2-ВП-CH₃CH(Li)-.

	Структурные единицы	<i>m</i>	<i>mm</i>	<i>mmm</i>
Содержание, %	в димере	99.3	70.0	56.3
	в тримере			

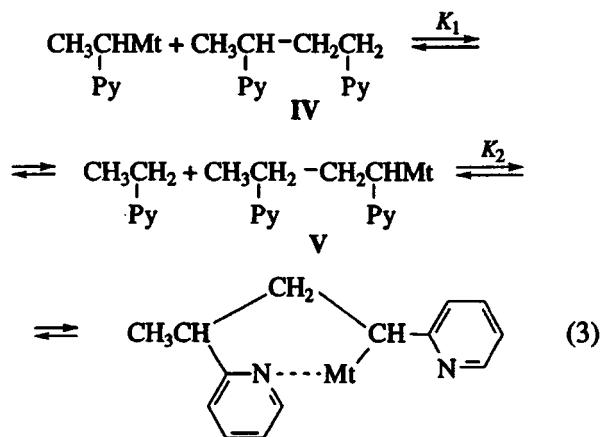
Авторы объясняют эти изменения чувствительностью равновесия (2) к числу звеньев мономера в олигомере [16]



Здесь *E* и *Z* – геометрические изомеры с противоположным и односторонним положением заместителей соответственно. Основанием для этого являются следующие данные, полученные методом ЯМР ¹³C в ТГФ при 25°C.

Соединение	CH ₃ CH(Py)Li	CH ₃ CH(Py)CH ₂ CH(Py)Li
Соотношение	16	1
<i>E/Z</i>		

Некоторые из модельных активных центров были использованы для оценки внутримолекулярного комплексообразования. Одну из серий соответствующих опытов отражает схема [17]



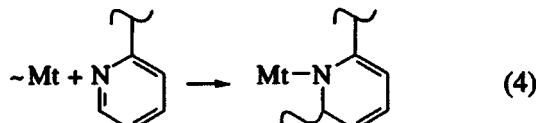
Положение равновесия (3), устанавливающееся сравнительно медленно, фиксировали по содержанию продуктов в реакционной смеси, дезактивированной этилиодидом. Такая дезактивация, протекающая почти мгновенно, приводит к этил-производным, отвечающим металлоорганическим компонентам системы, т.е. соединениям CH₃CH(Py)Et (VI) и CH₃CH(Py)-CH₂CH(Py)Et (VII). Суммарную константу равновесия (3) $K_c = K_1 +$

+ $K_1 K_2$ рассчитывали из концентрационного отношения компонентов дезактивированной системы

$$K_c = \frac{[V] : [VII]}{[VI] : [IV]}.$$

Допуская, что эффективность этилирования карбанионных фрагментов металлоорганических соединений слабо зависит от заместителя при C_α-атоме, авторы приняли значение K_1 близким к единице и выразили константу K_2 через $K_c - 1$. Некоторые из результатов, характеризующих зависимость K_2 от природы противоиона, приведены в табл. 4.

Интересным кажется следующее из данных табл. 4 отсутствие у литиевых активных центров необратимых превращений типа (4), установленных для поли-2-винилпиридилилита (П-2-ВПЛ) в неполярной среде



По-видимому, этому препятствует участие молекул ТГФ в качестве лигандов при атомах лития, которое не отражено в структуре комплекса, фигурирующего в схеме (3). ТГФ-лиганды должны существенно ослаблять координационную связь $-Li\cdots N\equiv$ и тем самым исключать условие, благоприятствующее превращению (4).

Стереорегулярность полимеров

Среди рассматриваемых мономеров 2-ВП отличается наибольшей склонностью к образованию в анионных системах макромолекул с высокой стереорегулярностью. Примечательно, что в противоположность сложным эфирам акрилового и метакрилового рядов особенно значительные стереоспецифические эффекты достигаются при использовании не литийорганических, а магнийорганических инициаторов и некоторых соединений переходных металлов (табл. 5).

Таблица 4. Константы внутримолекулярного комплексообразования K_2 двузвенного модельного активного центра 2-ВП [17] (концентрация 0.01 моль/л, растворитель ТГФ)

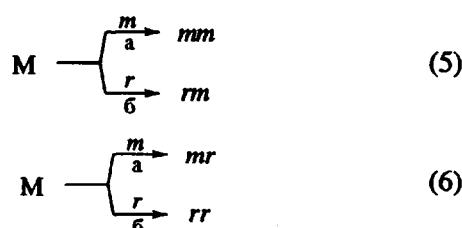
Противоион	<i>T</i> , °C	K_2 , л/моль
Литий	0	20.0
	-35	28.7
Натрий	0	3.0
	-35	4.1
Калий	0	1.9

Среди магнийорганических инициаторов обращает на себя внимание бензилпиколилмагний (БПМ), моделирующий однозвездный активный центр 2-ВП. Повышенной стереоспецифичности БПМ сопутствует практически равное единице отношение $M_n/M_{\text{теор}}$, свидетельствующее о высокой эффективности инициирования, т.е. об отсутствии побочных реакций с участием инициатора. Этот результат существенно отличается от поведения других магнийорганических инициаторов, хотя их стереоспецифичность практически совпадает с БПМ.

Распределение звеньев в полимерах, синтезированных под действием БПМ, удовлетворительно согласуется со статистикой Маркова первого порядка. Это следует из сопоставления содержания пентад, оцененных экспериментальным путем Π_3 , с теоретическими значениями Π_r , рассчитанными при допущении указанной статистики. Так, основные структурные единицы этих полимеров ($mmmm$, $mmrr$ и $mmrt$, где m – мезодиада, r – рацемическая диада) характеризуются соотношениями Π_3/Π_r , равными 1.01, 0.89 и 0.89 соответственно. У последовательностей, отличающихся малыми вкладами, такое совпадение отсутствует. Например, пентадам $rrrr$, содержание которых в полимерах составляет ~1%, отвечает

соотношение $\Pi_3/\Pi_r = 15$. Причиной этого может быть частичная реализация статистики Маркова более высокого порядка.

Механизм стереорегулирования, предложенный в работе [4], предусматривает промежуточное образование комплексов активный центр–мономер, в которых противоион связан одновременно с пиридиновыми циклами мономера и растущей цепи. Согласно этому представлению, последовательность звеньев в актах роста определяется конформацией концевых диад активных центров. Имеется в виду преимущество направлений (5) перед реакциями (6)



Вывод о таком преимуществе частично согласуется с результатами недавних теоретических расчетов, выполненных на примерах взаимодействия 2-ВП с мезо- и рацемическими формами соединения, моделирующего двузвездный активный центр растущих цепей с магниевым проти-

Таблица 5. Микротактичность поли-2-винилпиридина, полученного под действием металлоорганических инициаторов

Инициатор	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	Триады, %			Литература
			mm	mr	rr	
<i>n</i> -Бутиллитий	Толуол	-78	40	60	60	[18]
Флуорениллитий	ТГФ	-80	70	30	30	[19]
Флуоренилкалий	»	-23	45	55	55	[19]
Фенилмагнийбромид	Толуол	45	98	2	2	[19]
Ди- <i>втор</i> -бутилмагний	»	25	92	7	1	[4]
Дибензилмагний	Бензол	25	89	9	2	[4]
Бензилпиколилмагний	»	25	93	7	7	[4]
Диаллилциклогенталиенилтитан	Толуол	25	80	20	20	[19]
Пентаметилциклогентадиенилметилциклогексил-гафний	»	25	98	2	2	[19]
Трис- <i>п</i> -аллилхром	»	60	40	60	60	[20]
Системы литийалкил-триалкилалюминий*	Неполярные среды	-	-	-	-	[21]
Комплекс <i>трет</i> -бутиллития с <i>трет</i> -буксилитием (1 : 2)	ТГФ	-78	70	15	15	[22]

* Количественные данные не приведены, но упомянуто преимущественное содержание синдиотактических последовательностей.

воионом: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{MgCH}_3$. В работе [23] методом МПДП рассчитаны значения теплот образования ΔH_f продуктов рассматриваемых реакций

Структура	<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rm</i>	<i>rr</i>
ΔH_f , кДж/моль	-607.15	-586.38	-617.18	-621.74

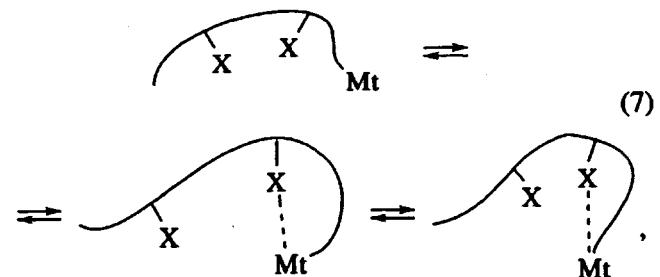
Согласно этим значениям, реакция (5а) на 20.77 кДж/моль выгоднее реакции (6а). Однако из превращений рацемической диады некоторое преимущество (на 4.56 кДж/моль) обнаружено для направления (6б).

Необходимо подчеркнуть, что расхождение между теоретическими расчетами и соображениями, основанными на экспериментальных данных работы [4], может быть обусловлено выбором указанного выше критерия оценки. Решающая роль может принадлежать значениям ΔH_f , относящимся к промежуточным комплексам активный центр–мономер или к переходным состояниям, которые не были рассчитаны.

Необычные для анионной полимеризации структурные эффекты наблюдаются при полимеризации изопропенилипирива (ИПП) и МВП. ИПП образует полимеры с преимущественным содержанием синдиотактических последовательностей как в полярной, так и в неполярной средах. ПМВП, полученный в системе ТГФ–литийорганический инициатор (т.е. в условиях, часто благоприятствующих синтезу синдиотактических полимеров), существенно обогащен изотактическими триадами. Качественные данные приведены в табл. 6. В нее включены результаты, полученные для 4-ВП; как уже упоминалось, он образует в анионных системах лишь атактические полимеры.

Все эти особенности поддаются интерпретации, основанной на учете образования либо межмолекулярных, либо внутримолекулярных комплексов. Для последних из них определенную роль играет положение равновесия между раз-

вернутой и псевдоциклической формами растущих цепей



где X – полярная группа мономерного звена.

Приведенные в упрощенной схеме (7) примеры далеко не исчерпывают типы структур, возможных в реальных системах; они могут различаться числом X-лигандов при противоионе и их принадлежностью к тем или иным звеньям активной макромолекулы. Поэтому значительную избирательность стереохимического направления реакции роста цепи в данных системах позволяет рассматривать как следствие преобладания одной из нескольких в принципе возможных форм активного центра.

К выводу о существенной роли межмолекулярных комплексов приводят данные по полимеризации 2-ВП и 4-ВП. Большая взаимная удаленность двух донорных позиций в 4-ВП исключает возможность его функционирования в качестве бидентатного лиганда. Эту специфику 4-ВП, отличающую его от 2-ВП, принято еще со времен Натта считать причиной образования атактического П-4-ВП в любых экспериментальных условиях.

Сопоставление результатов, полученных в модельных системах и в реальных процессах полимеризации приводит к допущению о возможной зависимости микротактичности полимеров от присутствия продуктов побочных реакций, способных к доноро-акцепторному взаимодействию с активными центрами. Существование зависимости такого рода установлено на многих примерах анионной полимеризации сложных эфиров акрилового ряда [26]. Сходные явления вероятны и

Таблица 6. Микротактичность полимеров ИПП, МВП и 4-ВП, образующихся в анионных системах

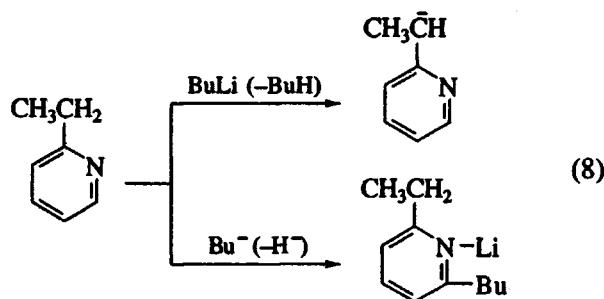
Мономер	Инициатор	Растворитель	<i>T</i> , °C	Содержание триад, %			Литература
				<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>	
ИПП	α-Литий-2-этилпиридин	ТГФ	-78	43	8	89	[24]
	η-Бутиллитий	Толуол	-78	1	15	84	[24]
	Бензилпиколилмагний	Толуол	0	5	15	80	[24]
МВП	Без инициатора	ТГФ	-78	83	16	1	[25]
	η-Бутиллитий	ТГФ	0	27	46	27	[18]
4-ВП		Толуол	0	28	–	–	[18]

для алкенилпиридинов, побочные реакции при анионной полимеризации которых характеризуются значительными вкладами.

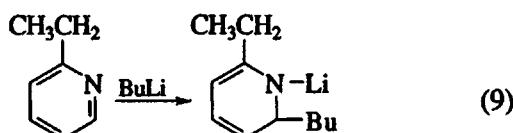
ВТОРИЧНЫЕ РЕАКЦИИ И ИХ СЛЕДСТВИЯ

Вторичные реакции, сопутствующие анионной полимеризации алкенилпиридинов, подробно рассмотрены в работе [27], обобщающей литературные данные и содержащей оригинальные результаты. Из числа последних упомянем взаимодействие 2-этилпиридина с *n*-бутиллитием, моделирующее реакцию между растущими цепями 2-ВП и звеньями П-2-ВП.

Анализ реакционной смеси (ТГФ, -20°C, соотношение реагентов 1 : 1) привел авторов к развернутой схеме, включающей, в частности, следующие превращения:



Количественная оценка выхода продуктов реакций (8), заключения о структуре которых основаны на данных масс-спектроскопии, в работе [27] отсутствует. Тем не менее существование в данной системе активных соединений с отрицательными зарядами на атомах углерода и азота очевидно. Последний из этих типов не показан в схеме (8) в явном виде, однако образование фигурирующего в ней 2-этил-6-бутилпиридина возможно лишь через промежуточную стадию

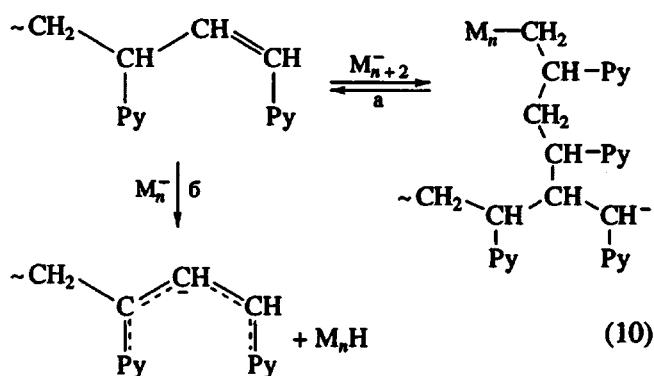


Вторичные реакции в реальных системах были изучены на примерах моно- и бифункциональных цепей в ТГФ [28]. При комнатной температуре цепи Li-M_n-Li (где M – 2-ВП) подвергаются заметным изменениям при времени выдерживания τ , превышающем 15 мин. Они проявляются в возникновении на хроматограммах дезактивированных полимеров плача в области значений ММ, в ~2 раза превышающем исходное. Максимальный эффект зафиксирован при $\tau = 2$ ч. Дальнейшее выдерживание "живущего" полимера изменения не вызывает, а при -78°C какие-либо изменения в спектре вообще отсутствуют. По оценке автора работы [28], возрастание ММ по-

лимеров затрагивает не более 10% от общего количества макромолекул.

УФ-спектры цепей, полученных при комнатной температуре, характеризуются уменьшением интенсивности полосы поглощения карбанионов (при 315 нм), которое отвечает модификации около 14% активных соединений; такой предел отмечен при $\tau = 48$ ч. Далее УФ-спектр сохранял почти полную устойчивость в течение нескольких недель. Единственный дополнительный эффект – появление слабого плача в области 425 - 525 нм.

По аналогии с данными, известными для "живущих" цепей стирольного ряда [29], автор работы [28] считает первичным актом, ответственным за дальнейшие превращения, отщепление гидрида металла от активного центра. Удвоение ММ некоторой доли полимера приписано взаимодействию дезактивированной цепи (продукта отщепления гидрида металла от активного центра) с активной цепью

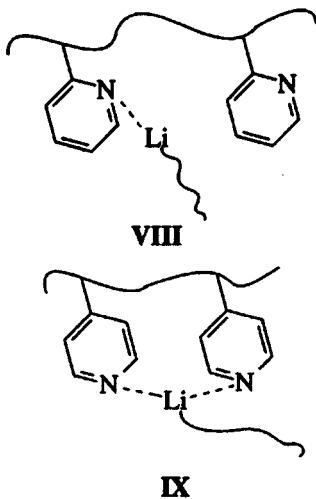


Обратимость акта (а) принята для объяснения невысокого выхода полимера с удвоенной ММ и слабой интенсивности полосы поглощения при 515 нм. Направление (б), по-видимому, введено в схему в связи с уже упомянутым появлением поглощения в длинноволновой области УФ-спектра. Заметим, однако, что обратимость акта (а) должна была бы вызвать гораздо больший вклад направления (б), который, по данным работы [28], чрезвычайно мал.

Интересные эффекты обнаружены в поведении ПВПЛ-цепей при их выдерживании в толуоле. В данных системах, являющихся гетерогенными, установлена зависимость конечного результата от природы исходного мономера. Так, в случае П-2-ВПЛ после завершения полимеризации происходит постепенное возрастание ММ полимера (рис. 1). Механизм этого превращения кратко формулирует схема (4), приведенная в предыдущем разделе.

С другой стороны, П-4-ВПЛ, также не растворимый в толуоле, аналогичному превращению в тех же условиях не подвергается. Объяснить столь резкое различие в поведении "живущих" цепей сходной природы затруднительно. Упомянем все же попытку, предпринятую с этой целью в

работе [31]. Она состоит в допущении определенной роли структуры промежуточных комплексов, образование которых предшествует необратимым превращениям типа (4). С учетом заторможенной подвижности сегментов "живущих" цепей в твердой фазе предполагается повышенная вероятность образования монолигандных комплексов в случае П-2-ВПЛ и полилигандных для П-4-ВПЛ; они моделируются структурами VIII и IX соответственно



Согласно представлению, развитому в работах [32, 33], необратимые превращения рассматриваемого типа возможны только для монолигандных комплексов.

Можно было ожидать, что различие в поведении сопоставляемых цепей исчезнет при их выдерживании в гомогенных условиях. Такие условия обеспечило использование блок-сополимеров $M_p^{\prime}M_nLi$, где M' – стирол и M – 2-ВП или 4-ВП. При значениях $p = 150$ и $n = 60$ эти "живущие" цепи растворимы в толуоле. Эффект, однако, оказался неожиданным: в таких случаях выдерживание активных цепей в течение длительного времени не сопровождается возрастанием ММ ни для П-2-ВПЛ, ни для П-4-ВПЛ-производных [31]. В то же время у обоих типов появилась особенность, характерная для литий-амидных соединений пиридинового ряда, а именно инициирующая активность по отношению к MMA, которая у исходных ПВПЛ-цепей отсутствует. Этот результат указывает на то, что превращения общего вида (4) протекают в гомогенных условиях по внутримолекулярному механизму. Его предпочтительность в данном случае является естественным следствием низкой концентрации активного центра (порядка 5×10^{-5} моль/л).

Межмолекулярные взаимодействия такого же характера обнаружены и в системе 2-ВП-трибутилдимагнийиодид-толуол. Так, после достижения предельной конверсии 2-ВП (85% при -60°C) ММ полимера возрастает от 1.5×10^5 до 2.0×10^5 [34]. Пирограмма полученного полимера содер-

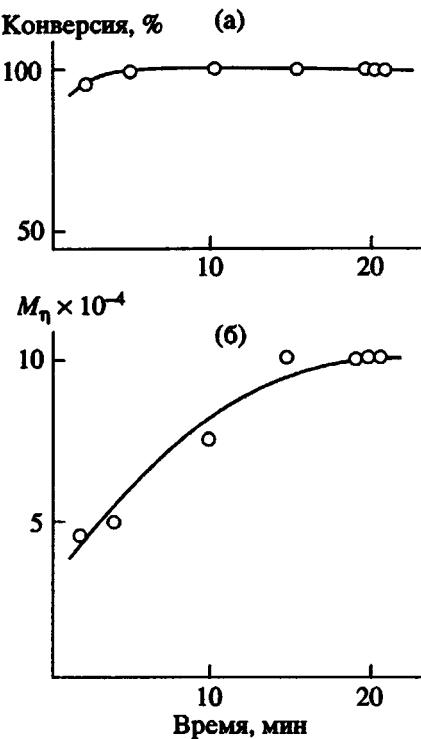
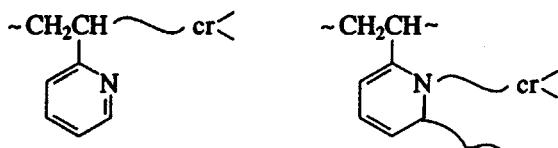


Рис. 1. Зависимость конверсии 2-ВП (а) и молекулярной массы П-2-ВП (б) от продолжительности полимеризации в системе 2-ВП-*n*-бутиллитий-толуол при -20°C . Концентрация мономера 0.6, инициатора 0.007 моль/л [30].

жит пики, отвечающие пиридину и α -пиколину, образование которых обусловлено наличием узлов разветвления в исходных макромолекулах. Последний вывод следует из отсутствия таких пиков в пирограмме П-2-ВП, полученного при radicalной полимеризации (рис. 2).

Особенно большим вкладом вторичных реакций отличается полимеризация 2-ВП и 4-ВП, инициированная ТПХ. Об этом свидетельствуют молекулярные параметры, образующиеся в данных случаях полимеров, которые указывают на их существенную разветвленность [35, 36]. К такому же заключению привел анализ структурных характеристик тех же продуктов, исследованных методами пиролитической газовой хроматографии и масс-спектроскопического термического анализа. Фрагменты, обнаруженные этими методами, согласуются с механизмом полимеризации с участием двух типов активных центров; ниже они показаны на примере полимеризации 2-ВП [36].



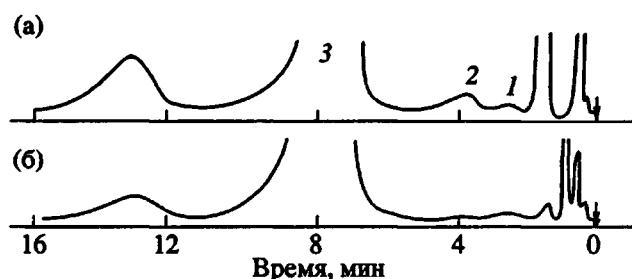


Рис. 2. Пирограммы образцов П-2-ВП, полученных под действием трибутилдимагнийиодида в толуоле при -60°C (а) и при радикальной полимеризации (б) [34]. Пик 1 отвечает пиридину, 2 – α -пиколину; широкий сигнал 3 соответствует 2-ВП.

Уместно заметить, что участие обоих типов активных центров в суммарном процессе сопоставимо. Поэтому понятие побочных реакций трудно считать применимым к рассматриваемым случаям.

ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ВИНИЛПИРИДИНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Понятием гибридные полимеры мы объединяем блок-сополимеры и привитые сополимеры. Применительно к обсуждаемым далее полимерным системам это особенно уместно, так как в их число входят сложные комбинации, сочетающие в пределах индивидуальных макромолекул

фрагменты, присущие как тем, так и другим сополимерам.

Блок-сополимеры

Большинство известных сополимеров этого типа получено путем взаимодействия анионных стирольных или диеновых цепей с различными полярными мономерами. Лишь в последние годы круг сополимеров такого рода расширился за счет синтеза продуктов, содержащих полярные блоки разной природы. Простейшими из них являются блок-сополимеры акрилатного ряда, например, ПММА – полиэтилакрилат [37]. Их образование не связано с каким-либо специфическим механизмом по сравнению с синтезом соответствующих гомополимеров.

Иная ситуация характерна для образования блок-сополимеров при использовании поливинилпиридиновых “живущих” цепей. В этих случаях существенное значение имеет большая склонность концевых звеньев исходных цепей к превращениям фрагментов $>\text{C}-\text{Mt}$ в $>\text{N}-\text{Mt}$ -формы.

Интересные следствия этих превращений были выявлены при изучении систем П-2-ВПЛ-М-толуол, где М – акрилонитрил или ММА [38]. Свежеприготовленный П-2-ВПЛ инициирует полимеризацию акрилонитрила, образуя соответствующий блок-сополимер, но не реагирует с ММА. По отношению к последнему инициирующей способностью отличается только “состаренный” П-2-ВПЛ, содержащий некоторую долю связей $>\text{N}-\text{Mt}$. На стадии существования тех и других форм активного центра возможен синтез блок-

Таблица 7. Полимеризация акрилонитрила под действием “живущих” поливинилпиридиновых цепей

Синтез ПВП-цепей (растворитель толуол)		Полимеризация акрилонитрила					Характеристики блок-сополимеров			Литература
мономер	инициатор	$M_n \times 10^{-3}$	акрило- нитрил, моль/л	растворитель	$T, ^{\circ}\text{C}$	конверсия, %	[акрилонит- рил], %	$[\eta]$, дл/г	$M_n \times 10^{-3}$	
		концентрация $c \times 10$, моль/л								
2-ВП (2)	Трибутилди- магнийиодид (0.1)	10	1.5	Толуол	-50	50	80	2.7	260	[39]
4-ВП (2)	То же	10	1.5	»	-50	57	85	2.0	180	[39]
2-ВП (6)	<i>n</i> -Бутиллитий (0.07)	80	1.0	»	-50	100	50	0.85	-	[38]
2-ВП (0.4)	<i>n</i> -Бутиллитий (0.04)	-	1.0	ДМФА : толуол = = 70 : 30	-20	100	-	1.2	89	[30]
2-ВП (4)	<i>n</i> -Бутиллитий (0.2)	-	1.0	ДМФА : толуол = = 70 : 30	-20	100	85	0.45	24	[30]

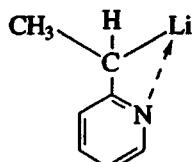
* Эти значения весьма приближенны, так как рассчитаны по формуле, принятой для полиакрилонитрила [30]; к такой оценке прибегали в случае блок-сополимеров с относительно малым содержанием ВП.

полимеров 2-ВП как с акрилонитрилом, так и с ММА. Однако при условии полного превращения карбанионных активных центров в литийамидные способность "живущих" П-2-ВП-цепей к реакции с акрилонитрилом утрачивается при сохранении активности по отношению к ММА.

Роль описанных эффектов и некоторые характеристики полученных блок-сополимеров отражают данные табл. 7.

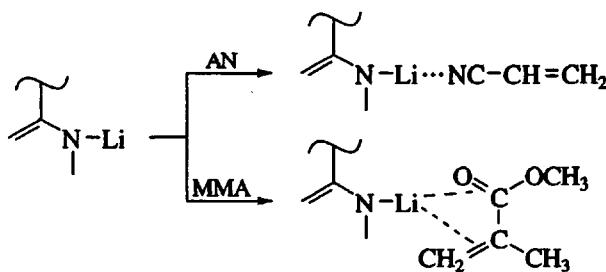
Обнаруженная в работах [38, 40, 41] избирательность сопоставленных активных центров по отношению к акрилонитрилу и ММА заслуживает внимания как особый случай, принципиально отличающийся от поведения обычных >C-Li и >N-Li инициаторов. Полная интерпретация обсуждаемых эффектов пока не представляется возможной. Некоторые соображения могут быть высказаны лишь по следующему поводу.

В случае исходного П-2-ВПЛ активные центры, по-видимому, существуют в виде внутримолекулярных комплексов с прочной координационной связью. К такому выводу приводят квантово-химические характеристики соединения, моделирующего двузвенный активный центр полимеризации 2-ВП



Показательны в этом отношении приведенные в табл. 8 значения межатомных расстояний и энергии двухатомных связей. Вероятно, реакции инициирования под действием активных центров такой структуры должен предшествовать разрыв связи $\text{Li}\cdots\text{N}$. Не исключено, что подобный эффект может вызвать акрилонитрил, но не ММА, являющийся существенно более слабым электронодонором.

Труднее найти подход к объяснению противоположного характера избирательности литийамидных активных центров по отношению к тем же мономерам. Правдоподобным кажется предположение об ответственности геометрии промежуточных комплексов активный центр–мономер за обсуждаемое различие; оно может быть обусловлено следующей спецификой взаимной ориентации реагентов:



Привитые сополимеры

Наиболее подробно изучены процессы прививки акрилонитрила к цепям ПВП. Для этого были использованы следующие способы: 1) введение ПВП в реакционную смесь, содержащую предварительно полученные "живущие" цепи акрилонитрила; 2) анионная полимеризация акрилонитрила в присутствии одного из полимеров ВП; 3) полимеризация акрилонитрила под действием активированных полимеров ВП, т.е. хребтовых макромолекул, содержащих анионные активные центры на пиридиновых циклах некоторых из внутренних звеньев.

Результаты, полученные по первым двум из этих путей, кратко отражены в табл. 9 и 10. Молекулярные параметры, оцененные для некоторых синтезированных полимеров, отвечают 10 - 15 акрилонитрильным ветвленим на ПВП-цепи при M_w ветвлений порядка 10^4 .

С точки зрения механизма обсуждаемых процессов интересен факт резкого подавления (возможно даже исключения) реакции спонтанного отрыва, типичного для анионной полимеризации акрилонитрила. Это следует из отсутствия явных признаков наличия гомополимеров акрилонитрила в изученных реакционных смесях. По-видимому, акты прививки (11) успешно конкурируют

Таблица 8. Квантово-химические характеристики соединения, моделирующего однозвенный активный центр 2-ВП [42]

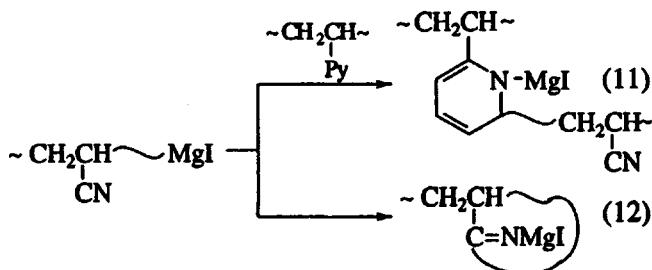
Фрагмент	Межатомное расстояние, Å	Энергия двухатомной связи, эВ
Li-C _α	1.965	-6.909
Li-N	2.109	-5.003

Примечание. Данные получены методом МПДП.

Таблица 9. Взаимодействие ПВП с "живущими" цепями акрилонитрила, полученными под действием α -бутиллития (концентрация инициатора 0.01 моль/л, [акрилонитрил] = 4 моль/л, [ПВП] = 1 мас. %, растворитель ДМФА : толуол = 70 : 30, -50°C, конверсия акрилонитрила 100%) [43]

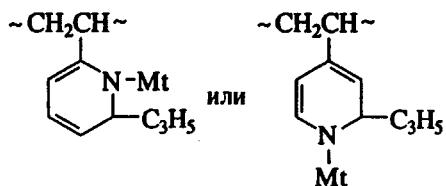
Хребтовый полимер тип	$M_w \times 10^3$	Привитой сополимер		
		выход, %	содержание акрилонитрила, %	степень превращения ПВП, %
П-2-ВП	92	35	67	43
П-4-ВП	19	64	69	90

с реакцией обрыва, которую применительно к обсуждаемым системам формулирует схема (12)



Иное соотношение между аналогичными по типу конкурирующими реакциями обнаружено для системы П-2-ВП-ТБМ-ММА-толуол. Здесь установлена лишь незначительная прививка MMA-цепей к хребтовому полимеру [46]. Очевидно, в этом случае доминирует спонтанный обрыв растущих цепей MMA.

В третьем из отмеченных выше способов в качестве инициаторов полимеризации акрилонитрила были использованы полимеры 2-ВП и 4-ВП, активированные аллильными соединениями металлов VI группы, т.е. ПВП-цепи, содержащие циклы



Здесь Mt – эквивалент атома хрома, молибдена или вольфрама.

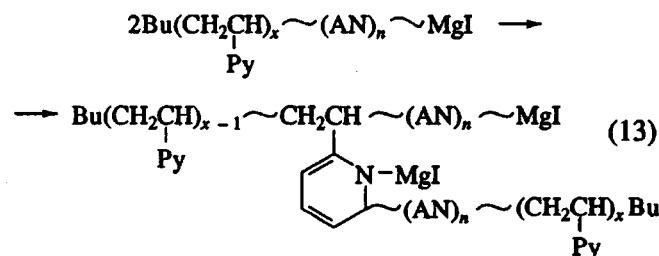
Эффективность синтеза привитых сополимеров по этому способу иллюстрируют данные табл. 11. В условиях, близких к приведенным в таблице, осуществлена также прививка MMA к П-2-ВП, активированному ТПХ. Полученные при этом результаты приведены ниже (раствори-

тель толуол : пиридин = 9 : 1, комнатная температура) [48]:

П-2-ВП	Конверсия		Привитой сополимер		
	[η], дл/г	M _n	содержание ММА, %	[η], дл/г	M _w
0.15	3 × 10 ⁴	68.5	82.0	0.03	1.3 × 10 ⁵

Полимеры смешанной структуры

Один из примеров такого рода обнаружен при изучении полимеризации акрилонитрила под действием ТБМ в присутствии малых количеств электронодоноров пиридинового ряда, в том числе 2-ВП [49]. Особенность процесса, проведенного при соотношении акрилонитрил : [2-ВП] = 30 (толуол, -75°C) состоит в наличии отчетливого индукционного периода, в течение которого происходит медленная полимеризация 2-ВП. Фактическим инициатором развивающейся далее полимеризации акрилонитрила является "живущий" олиго-2-винилпиридин. Однако процесс в данной системе не ограничивается образованием поликарилонитрила, содержащего концевые олигомерные блоки 2-ВП. Растущие цепи акрилонитрила атакуют пиридиновые циклы этих блоков по внутри- или межмолекулярному механизму; второму из них отвечает схема



Заключение о реализации таких актов прививки основано на наличии сигналов, характерных

Таблица 10. Полимеризация акрилонитрила под действием трибутилдимагнийиодида (ТБМ) в присутствии поливинилпиридинов ([акрилонитрил] = 1.5 моль/л) [44, 45]

[ТБМ], экв/л	Хребтовый полимер				Раство- ритель	° C	Конверсия акрилонитрила, %	Привитой сополимер		
	тип	[η], дл/г	M _n × 10 ⁻³	концентрация*, моль/л				содержание акрило- нитрила, %	[η], дл/г	степень превращения ПВП, %
0.01	П-2-ВП	0.38	130	0.05	ТГФ	-50	75	92	1.11	100
0.03	П-2-ВП	0.38	130	0.15	Толуол	-75	40	65	0.86	100
0.01	Поли-2- метил-5- винил- пиридин	0.73	87	0.15	»	-75	8	45	-**	55

* Из расчета на 1 звено.

** Полимер нерастворим в ДМФА.

для подобных модифицированных пиридиновых циклов, в пирограммах полученных продуктов [49]. О степени вклада реакций (13) в суммарный процесс позволяет в известной мере судить возрастание ММ полимеров после прекращения полимеризации акрилонитрила (рис. 3). Обращает на себя внимание большое сходство между эффектами, зафиксированными на рис. 1 и 3, по-видимому, обусловленное общностью механизма обнаруженных явлений.

Как следует из изложенного, обсуждаемый продукт, включающий фрагменты, типичные для блок- и привитых сополимеров, представляет собой гибридный полимер смешанной структуры.

К аналогичному выводу приводят молекулярные и структурные параметры гибридных полимеров, синтезированных в системах "живущий" ПВП-акрилонитрил при использовании 2-ВП или 4-ВП и ТПХ в качестве исходных реагентов. Как было отмечено выше, образующиеся в этих случаях "живущие" цепи ПВП содержат два типа активных связей, а именно, хром-углерод и хром-азот. Первые из них, находящиеся на концевых звеньях, приводят к образованию блоков акрилонитрила. Вторые, связанные преимущественно с пиридиновыми циклами внутренних звеньев, способны обусловить возникновение акрилонитрильных ветвлений на исходных цепях ПВП. Механизм образования подобных полимерных систем, подробно рассмотренный в работах [35, 36, 50], хорошо согласуется с полученными для обсуждаемых продуктов масс-спектроскопическими характеристиками.

Гибридные полимеры, образующиеся в таких случаях, отличаются большей степенью разветленности, чем приведенные в табл. 11. На это ука-

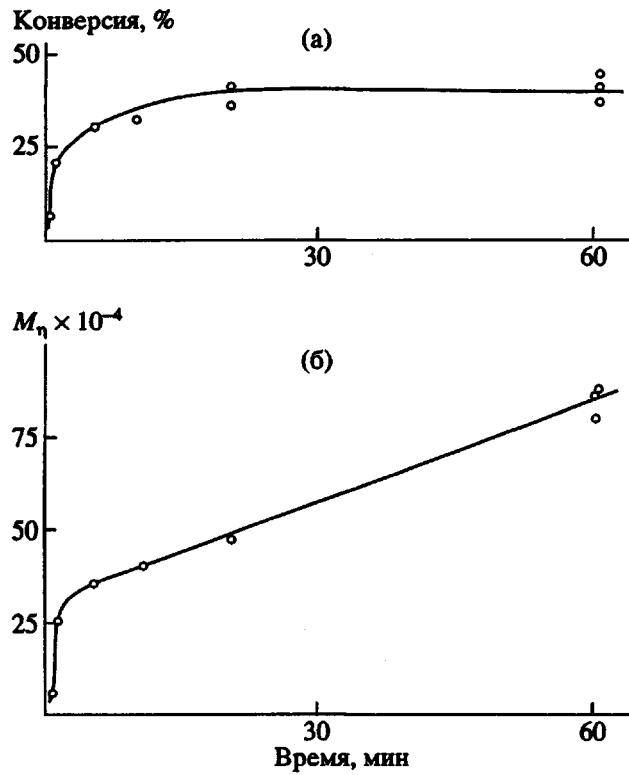


Рис. 3. Изменение конверсии акрилонитрила (а) и ММ полиакрилонитрила (б) при полимеризации в системе акрилонитрил-2-ВП-ТБМ-толуол при -75°C . [Акрилонитрил] = 3.0; [2-ВП] = 0.05 моль/л; [ТБМ] = 0.01 экв/л [49].

зывают значения фактора ветвления $g = [\eta]/[\eta]_{\text{лин}}$, где $[\eta]$ – экспериментальная величина характеристической вязкости, а $[\eta]_{\text{лин}}$ – значение, относящееся к линейному полимеру той же молекулярной

Таблица 11. Прививка акрилонитрила к активированным поливинилпиридинам (условия активирования: толуол, 20°C , 2 ч, [активатор] = 7×10^{-3} моль/л, [ПВП] = 31.3 г/л, [акрилонитрил] = 1.0 моль/л; растворители ДМФА : толуол = 95 : 5 (опыты 1, 2, 4) и ДМФА : пиридин = 95 : 5 (опыт 3)) [47]

№ Опыт, №	Активатор	ПВП		$T, ^{\circ}\text{C}$	Время, ч	Конверсия акрило- нитрила, %	Привитой сополимер				
		тип	$M_{\eta} \times 10^{-3}$				[η], дл/г	$M_w \times 10^{-5}$	g^*	n^{**}	содержание акрило- нитрила, %
1	ТПХ	П-4-ВП	22	20	48	100	2.18	2.7	0.60	2 - 3	62
2	ТПХ	П-2-ВП	80	20	2	20	1.32	3.4	0.25	4 - 9	25
3	Комплекс тетра- аллилмолибдена с ТГФ (1 : 1)	П-2-ВП	80	20	2	88	0.90	5.0	0.15	8 - 27	43
4	Комплекс тетра- аллилвольфрама с ТГФ (1 : 1)	П-2-ВП	50	-60	24	78	1.25	-	-	-	56

* $g = [\eta]/[\eta]_{\text{лин}}$ (см. текст).

** Число привитых цепей, рассчитанное из значений g при использовании звездообразных и статистических привитых сополимеров в качестве моделей; такой расчет приводит к некоторому интервалу значений n .

массы. Напомним, что возрастанию степени разветвленности отвечает повышенное отклонение параметра g от единицы.

Для иллюстрации различий между сопоставляемыми полимерами приведем данные для продуктов, полученных при взаимодействии акрилонитрила с П-4-ВП, активированном ТПХ (полимер А), и при полимеризации акрилонитрила под действием "живущих" цепей, образующихся в системе 4-ВП-ТПХ (полимер Б) [36]

Полимер	Содержание акрилонитрила, %	$M_w \times 10^{-5}$	g
А	62	2.7	0.60
Б	50	5.0	0.35

При попытке интерпретировать обнаруженные различия необходимо считаться с тем, что обсуждаемые полимеры получены в сопоставимых концентрационных условиях, но в разных средах: А – в ДМФА, а Б – в толуоле. Следует также учитывать известный факт дезактивирующего действия ДМФА на активные центры [51]. Поэтому пониженная разветвленность полимера Б может иметь причиной отсутствие дезактивирующего эффекта, понижающего концентрацию действующих активных центров.

Следует подчеркнуть некоторую условность принятого в настоящем разделе отнесения полимеров к разным структурным типам. Строгий подход к этому вопросу не позволяет пренебречь возможностью усложнения структуры блок-сополимеров за счет меж- и внутримолекулярных реакций "живущих" цепей. Ограничимся упоминанием двух частных случаев подобного рода, возможных в системах ПВПЛ-акрилонитрил. Один из них – прививка блока акрилонитрила, растущего на ПВП, к пиридиновому циклу "чужого" блок-сополимера. Второй – внутримолекулярная циклизация по аналогичному механизму.

Каждый из этих эффектов приводит к гибридным полимерам смешанной структуры.

НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ДАННОЙ ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования в рассмотренных направлениях существенно отличаются по степени завершенности. Наиболее полно изучены стереохимические эффекты на многих примерах модельных и реальных систем. В значительной мере это относится и к механизму вторичных реакций, однако информация о них отнюдь не является исчерпывающей. Под вопросом остается возможность регулирования относительных вкладов конкретных реакций и тем самым воздействия на параметры конечных продуктов.

Дальнейшие исследования в этом направлении актуальны по следующим причинам. Во-первых,

они могут привести к получению модельных полимеров с заданной степенью разветвленности, т.е. объектов, представляющих интерес для детализации связи между данным показателем и другими молекулярными параметрами полимеров. В пользу такой возможности свидетельствуют первые результаты исследования П-2-ВП и П-4-ВП, синтезированных под действием ТПХ.

Во-вторых, более глубокого изучения заслуживает синтез гибридных полимеров на основе ПВП, предусматривающий регулирование числа и размеров ветвлений на хребтовой макромолекуле. По существу структура полученных к настоящему времени полимеров такого рода является случайной. Вместе с тем итог выполненных исследований свидетельствует о возможности выявления структурных особенностей подобных полимеров. Это выдвигает на первый план необходимость поиска условий, способных обеспечить синтез гибридных полимеров с заранее заданными параметрами.

Заметим также, что основное место в прежних исследованиях по синтезу гибридных полимеров обсуждаемой природы занимало взаимодействие "живущих" ПВП-цепей с акрилонитрилом или "живущих" акрилонитрильных цепей с ПВП. Целесообразно расширить круг таких полимерных систем за счет включения других полярных мономеров в аналогичные исследования. В этом направлении сделаны лишь первые шаги применительно к системам ПВП-ПММА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Müller A.H.E. // Comprehensive Polymer Sci. / Ed. by Allen G., Bevington J.C. N.Y.: Pergamon Press, 1989. V. 3. P. 387.
2. Bywater S. // Comprehensive Polymer Sci. / Ed. by Allen G., Bevington J.C. N.Y.: Pergamon Press, 1989. V. 3. P. 433.
3. Kalir R., Zilkha A. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. № 8. P. 557.
4. Soum A., Fontanille M. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 6. S. 1743.
5. Dimov D.K., Petrova E.B., Panayotov I.M., Tsvetanov Ch. B. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 9. P. 2733.
6. Honnore D., Favier J.C., Sigwalt P. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. № 5. P. 425.
7. Soum A., Fontanille M. // Polym. Prepr. 1980. V. 21. P. 23.
8. Spiegelmann P., Parravano G. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 5. P. 2243.
9. Abondalle A., Soum A., Fontanille M., Hogen-Esch T.E. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. № 10. P. 671.
10. Красносельская И.Г. Неопубл. данные.
11. Ерусалимский Г.Б. Неопубл. данные.
12. Федорова Л.А. Неопубл. данные.

13. Федорова Л.А., Мазурек В.В., Широков Н.А., Туркова Л.Д. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1749.
14. Федорова Л.А. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1989.
15. Hogen-Esch T.E. // 31 Intern. Symp. Pure Appl. Chem. Sofia, 1987. Sect. 8. P. 27.
16. Hogen-Esch T.E., Tien C.F. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 207.
17. Meverden C.C., Hogen-Esch T.E. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1983. V. 4. № 8. P. 563.
18. Matsuzaki K., Matsubara T., Kanai T. // J. Polym. Sci. 1977. V. 15. № 7. P. 1573.
19. Meijer-Veldman M.E.E., Tan, Y.Y., de Liefde Meijer H.J. // Polym. Commun. 1985. V. 26. № 2. P. 200.
20. Денисов В.М., Федорова Л.А. Неопубл. данные.
21. Hogen-Esch T.E., Dimov D. // Polym. Prepr. 1989. V. 30. № 2. P. 429.
22. Hogen-Esch T.E. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 67. P. 43.
23. Якиманский А.В., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 5.
24. Fontanille M., Hogen-Esch T.E. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. № 8. P. 671.
25. Khan I.M., Hogen-Esch T.E. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 10. P. 2335.
26. Yuki H., Hatada K. // Adv. Polym. Sci. 1979. V. 31. P. 1.
27. Schmitz F.P., Hilgers H., Gemmel B. // Makromol. Chem. 1990. V. 191. № 5. S. 1033.
28. Toreki W. // Dissertation. Florida, 1988.
29. Glasse M.D. // Progr. Polym. Sci. 1983. V. 9. P. 133.
30. Steinbrecher Ch., Adler H.-J., Berger W., Krasnoselskaya I.G., Erussalimsky B.L. // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 7. S. 374.
31. Красносельская И.Г., Малахова И.И., Ерусалимский Б.Л. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 3. С. 379.
32. Erussalimsky B.L. // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 11/12. S. 667.
33. Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1571.
34. Krasnoselskaya I.G., Turkova L.D., Erussalimsky B.L. // J. Macromol. Sci., Chem., Macromol. Rep. 1993. V. 30. Suppl. 5. P. 357.
35. Кленин С.И., Федорова Л.А., Шибаев Л.А., Дьяконова Н.В., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 5.
36. Федорова Л.А., Кленин С.И., Шибаев Л.А., Дьяконова Н.В., Тарабукина Е.Б., Степанов Н.Г., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 373.
37. Kitayama T., Shinohara T., Sakamoto T., Yamamoto M., Hatada K. // Makromol. Chem., Suppl. 1989. B. 15. S. 167.
38. Krasnoselskaya I.G., Erussalimsky B.L. // Acta Polymerica. 1986. B. 37. № 2. S. 72.
39. Berger W., Steinbrecher C., Adler H.-J., Krasnoselskaya I.G., Lyubimova G.V., Erussalimsky B.L. // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 7. S. 396.
40. Krasnoselskaya I.G., Erussalimsky B.L. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 2. P. 191.
41. Красносельская И.Г., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 5.
42. Якиманский А.В., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 2. С. 40.
43. Красносельская И.Г., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 442.
44. 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.
45. Красносельская И.Г., Туркова Л.Д., Барановская И.А., Кленин С.И., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 993.
46. Красносельская И.Г., Со Зен Ук, Туркова Л.Д., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 587.
47. Erussalimsky B.L., Fedorova L.A., Vinogradova L.V., Klenin S.I., Baranovskaya I.A., Beck M. // Makromol. Chem., Suppl. 1989. B. 15. S. 39.
48. Erussalimsky B.L., Berger W., Morgenstern U. // Acta Polymerica. 1992. B. 43. № 1. S. 38.
49. Красносельская И.Г., Туркова Л.Д., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 322.
50. Федорова Л.А., Со Зен Ук, Бартошевич С.Ф., Кленин С.И., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 804.
51. Fedorova L.A., Mazurek V.V., Shirokov N.A., Turkova L.D. // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 15. № 3. P. 361.

Synthesis and Peculiarities of Behavior of Living Polyvinylpyridine Chains in Anionic Systems

B. L. Erusalimskii and I. G. Krasnosel'skaya

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

Abstract – The mechanism of formation of the structure of macromolecules in the systems RMt-monomer of the alkenylpyridine series, where Mt is the metal of I, II, or VI group, was discussed. The typical secondary reactions, which led to coexistence of the growing chains with the $\gtextrm{C}-\text{Mt}$ and $\gtextrm{N}-\text{Mt}$ active bonds, were considered. The relative contributions of these reactions depending on the nature of reagents and reaction conditions determined the structure of the end products. Particular emphasis was given to the synthesis of block and graft copolymers based on living polyvinylpyridine chains and to the selectivity of these chains displayed in some systems with respect to acrylonitrile (AN) and methylmethacrylate (MMA). This selectivity, which was not observed with trivial anionic active centers, was manifested by the fact that the $\gtextrm{C}-\text{Li}$ groupings of these chains were active only toward AN, whereas the $\gtextrm{N}-\text{Li}$ groupings showed activity only toward of MMA. The data of the recent quantum-chemical studies of certain model systems were used to interpret the experimental results.