

УДК 541.64:547.82

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-2-ВИНИЛПИРИДИНА И ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ВИНИЛПИРИДИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ *тристо-п-аллилхрома*¹

© 1995 г. Л. А. Шибаев, Т. А. Антонова, Л. А. Федорова, С. И. Кленин,
И. А. Барановская, Б. Л. Ерусалимский

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31
Поступила в редакцию 06.09.94 г.

Методом масс-спектрометрического термического анализа исследованы продукты термодеструкции полимеров и олигомеров 2-винилпиридида, полученных под действием *тристо-п-аллилхрома* при различной температуре и соотношении концентраций. Установлена зависимость характера и интенсивности полос масс-спектра, обнаруженных фрагментарных ионов, от соотношения мономера к инициатору и от температуры, выбранных при синтезе упомянутых выше соединений, а также от режима термодеструкции. Анализ полученных результатов и их сопоставление с данными, характеризующими термодеструкцию поли-2-винилпиридида, образующегося при радикальной полимеризации, привели к детализации механизма реакций, протекающих в системах 2-винилпиридин-*тристо-п-аллилхром*. В частности, оценена зависимость относительных вкладов реакций мономера по активным связям хрома с углеродом и хрома с азотом (возникающими при взаимодействии инициатора или растущих цепей с пиридиновыми циклами) от исходных экспериментальных условий.

ВВЕДЕНИЕ

В недавних работах [1, 2] были приведены первые данные о полимеризации 2- и 4-винилпиридида (2-ВП и 4-ВП) под действием *тристо-п-аллилхрома* (ТПХ) при варьировании концентрации и температуры, а также об использовании соответствующих "живущих" цепей для полимеризации акрилонитрила. Они свидетельствуют о чрезвычайно сложном механизме процессов, протекающих в изученных системах, что обусловлено параллельным действием активных центров (АЦ), содержащих связи хрома с углеродом и хрома с азотом. Эта специфика приводит к образованию разветвленных сетчатых структур, по-видимому, включающих циклические фрагменты.

Одним из информативных методов исследования тонкого химического строения полимеров, в особенности нерастворимых, является анализ продуктов их термодеструкции [3 - 6]. Результаты такого анализа позволяют судить о механизме образования изученных полимеров.

В настоящей работе, используя МТА [7], мы изучили продукты термодеструкции ряда полимеров и олигомеров 2-ВП. Выявленные этим путем особенности строения объектов исследования подтвердили прежние предположения [1, 2] о

механизме полимеризации 2-ВП под действием ТПХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Детали проведения МТА изложены в работе [7]. В настоящей работе использован модифицированный масс-спектрометр МХ-1320, высокий вакуум в котором (10^{-2} - 10^{-3} Па) создавали с помощью диффузионных масляных насосов. В отличие от методики [7] мы использовали расположенную в деструкторе внутреннюю термопару, на конце которой фиксировали образец с массой 0.1 - 0.2 мг с помощью алюминиевой фольги. Спектры образующихся продуктов записывали с интервалом 2 мин. Для упрощения масс-спектров и снижения степени фрагментации мы использовали низкоэнергетическое излучение (18 эВ). Скорость нагревания составляла 4 град/мин.

Условия получения и параметры изученных полимеров приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первичная информация, полученная с помощью МТА, отражает наложение трех процессов: полимеризации 2-ВП под действием ТПХ, термодеструкции этого полимера, сопровождающейся выделением летучих продуктов, характер которых зависит от структуры полимера и иони-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5796).

Таблица 1. Условия получения и молекулярные параметры продуктов полимеризации 2-ВП под действием *трис-π-аллилхрома*

Образец, №	Раство- ритель	Концентрация, моль/л		<i>T</i> , °C	Время, ч	Конвер- сия, %	<i>M_w</i>	Второй вириаль- ный коэффи- циент <i>A₂</i> × 10 ⁴
		2-ВП	ТПХ					
П-2-ВП-1	ТГФ	1.0	7 × 10 ⁻⁴	60	2	100	1.2 × 10 ⁶	0.1
П-2-ВП-2	Толуол	3 × 10 ⁻⁴	3 × 10 ⁻⁴	60	2	100	0.88 × 10 ⁶	2.0
П-2-ВП-3	»	3 × 10 ⁻⁴	3 × 10 ⁻⁴	60	2*	100	1.28 × 10 ⁶	0
О-2-ВП-1	»	7 × 10 ⁻²	7 × 10 ⁻³	20	2	6	390 - 1000**	—
О-2-ВП-2	»	7 × 10 ⁻²	7 × 10 ⁻³	20	2	6	—***	—***

* После двухчасовой полимеризации при 60°C реакционная смесь была выдержанна перед дезактивацией 24 дня при комнатной температуре.

** Среднее значение, определенное из соотношения между ММ и коэффициентом поступательной диффузии; подробнее см. работу [2].

*** Данный образец, полученный при дезактивации "живущего" олигомера этанолом, оказался нерастворимым (пояснения в тексте). Это обстоятельство исключило возможность определения молекулярных параметров О-2-ВП-2.

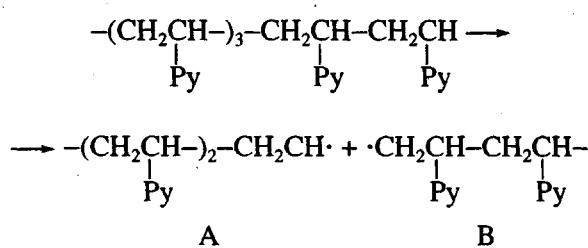
зации этих продуктов под действием электронного удара в ионном источнике масс-спектрометра. Это приводит к дополнительной фрагментации продуктов термодеструкции и усложняет интерпретацию полученных данных.

Рассмотрению особенностей механизма полимеризации в системе 2-ВП-ТПХ следует предполагать несколько общих замечаний.

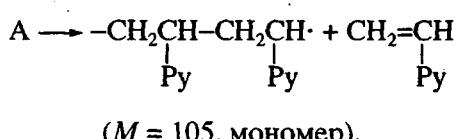
Степень фрагментации летучих продуктов, происходящей в ионном источнике, зависит от энергии электронного удара и ряда других факторов (давления в деструкторе, скорости отвода продуктов термодеструкции, скорости нагревания образца). Сумма этих факторов определяет механизм термодеструкции, к описанию которого мы переходим.

Полимеры 2-ВП (П-2-ВП), подобно полистиролу, проявляют при термодеструкции особенности, присущие однозамещенным полимерам винилового ряда. Ниже приведена схема термодеструкции, относящаяся к линейным (неразветвленным и несшитым) поливинилпиридинам (Ру-пиридиновый цикл).

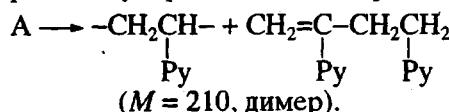
Статистический разрыв связей в основной цепи (инициирование):



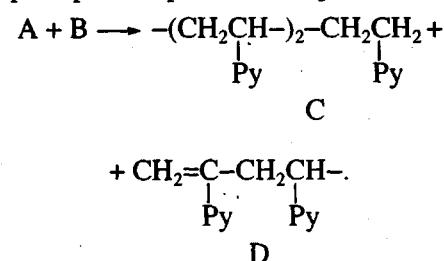
Деполимеризация:



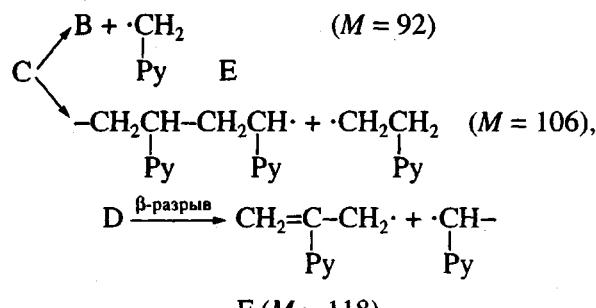
Внутримолекулярный цепной перенос:



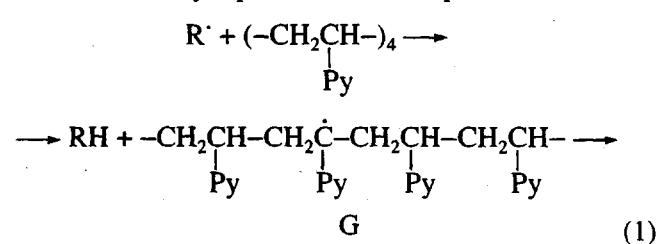
Диспропорционирование, обрыв цепи²:



Инициирование термодеструкции по концевым связям:



Межмолекулярный цепной перенос:

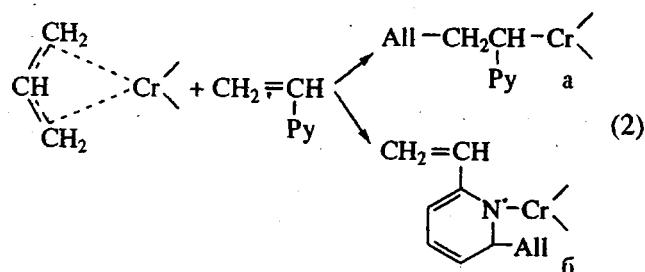


² Аналогичная стадия характерна и для радикальной полимеризации винилпиридинов. При этом образуются концевые группы, отвечающие структурам G и D.

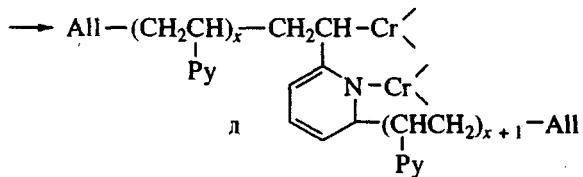
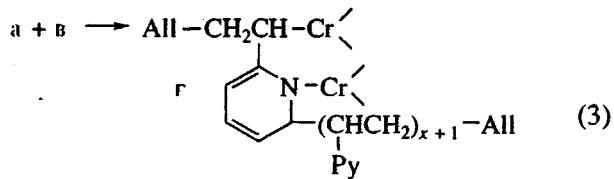
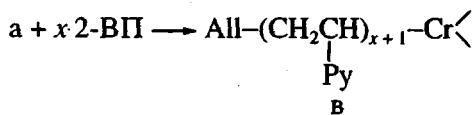
Функцию R могут выполнять радикалы A, B, E и F. Радикал G может быть источником образования разветвленных цепей.

При следующем далее обсуждении результатов МТА полимеров, полученных под действием ТПХ, мы исходили из механизма реакций, приведенных в работах [1, 2].

Первичное взаимодействие реагентов отражает схема



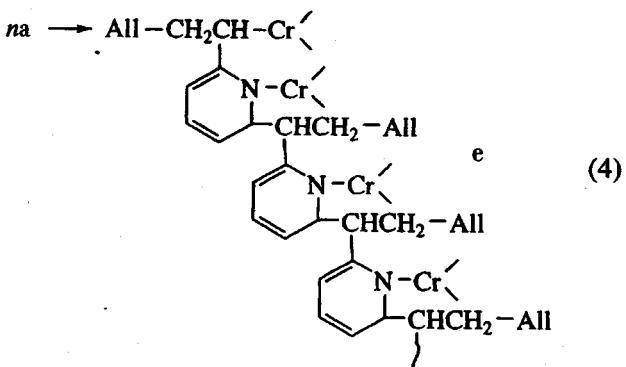
Здесь All – аллильная группа. Каждый из продуктов этого взаимодействия способен к дальнейшему присоединению мономера, что показано на примере АЦ а в схеме (3), дополненной более сложными превращениями:



В пользу реальности образования продуктов г и д, а также более сложных полимерных систем, способных возникнуть в результате реакций типа в + д, д + д и т.д., свидетельствует количественный выход полимера с $M_w = 10^6$ при соотношении ТПХ : 2-ВП = 1 : 1 [1]. В итоге образуются макромолекулы, содержащие в основной цепи, как и в боковых цепях, некоторую долю гексадиеновых гетероциклов.

Представляется вероятным образование фрагментов цепей, содержащих только гексадиеновые циклы вместо пиридиновых. Если для простоты допустить полноту реакции (2а) и последу-

ющее взаимодействие ее продуктов по типу а + а + + а и т.д., то мы придем к схеме



Получение полимера такой идеальной структуры в результате подбора условий, исключающих другие реакции, весьма сомнительно. В частности, трудно избежать взаимодействия мономера с продуктом е по связи углерода с хромом. С другой стороны, участие связей хрома с азотом в том же продукте в качестве АЦ реакции роста является маловероятным из-за того, что эти связи сильно экранированы.

Учитывая механизм термодеструкции П-2-ВП (схема (1)) и предполагаемые реакции в системе 2-ВП-ТПХ, рассмотрим результаты, полученные при исследовании обсуждаемых продуктов методом МТА.

На рисунке представлена масс-термограмма образца П-2-ВП-1. Показанные на нем кривые выделения летучих продуктов достаточно симметричны и имеют максимум при 400°C. Однако проследить за характером выделения летучих продуктов по термограмме трудно, поэтому соответствующая основная информация приведена в табл. 2, содержащей данные для 10 - 12 ионов, характеризующихся наиболее интенсивными полосами. Конечно, информация, связанная с ионами, полосы которых имеют меньшую интенсивность, при этом утрачивается.

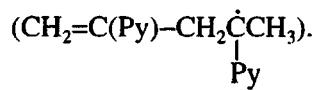
В табл. 2 приведены данные и о растворимом полимере 2-ВП, полученном при радикальной полимеризации (П-2-ВП-Р). Здесь же приведены результаты, отвечающие трем спектрам, полученным для каждого полимера в начале и конце термодеструкции (T_n и T_k) и в точке максимума (T_m) выделения продуктов термодеструкции. Для выявления структурной специфики полимеров 2-ВП, образующихся под действием ТПХ, представляется полезным привлечение аналогичных характеристик полимера П-2-ВП-Р. Его строение можно читать слаборазветвленным, свободным от "структурных загадок". Интенсивность полос ионов, обнаруженных при термодеструкции это-

го полимера при 390°C, уменьшается в следующем ряду:

Масса	105	79	104	210	132	118
Интенсивность	1000	462	310	150	149	24
Масса	106	93	223	209	78	107
Интенсивность	124	124	70	65	40	17

Два последних иона с полосами малой интенсивности упомянуты в связи с тем, что для других объектов они оказались структурно чувствительными. Структуры фрагментарных ионов, отвечающих упомянутым выше массам, приведены в табл. 3.

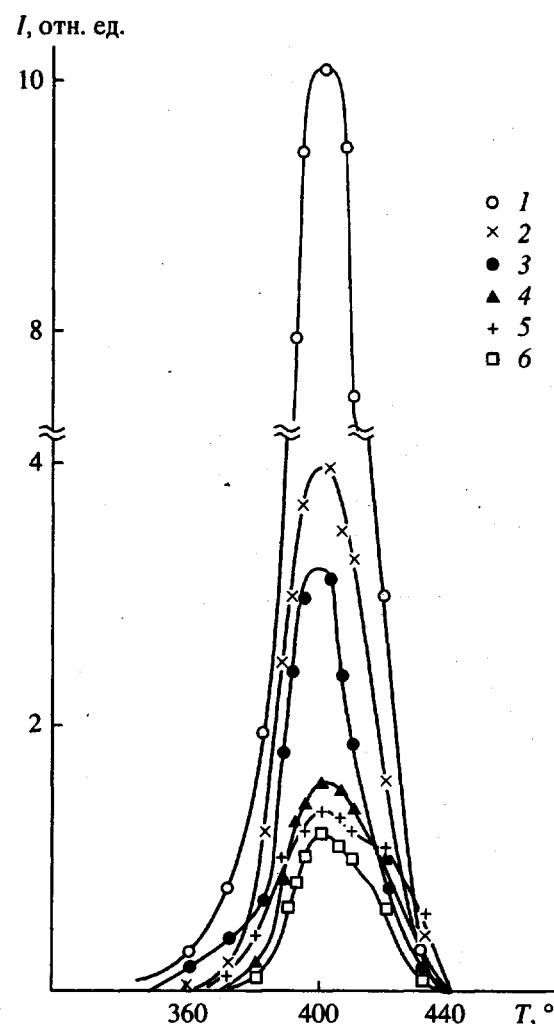
Определим, какие из этих ионов меняют свое положение в ряду интенсивности в процессе термодеструкции, поскольку известно, что в конце термодеструкции повышается концентрация сщитых структур, возникших либо в ходе термодеструкции, либо при полимеризации. Это прежде всего ион с массой 93 ($\text{CH}_3\text{-Py}$); напомним, что при деструкции фрагмента $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Py}$ образуется радикал $\cdot\text{CH}_2\text{-Py}$, трансформирующийся в $\text{CH}_3\text{-Py}$ в результате присоединения атома водорода. При разрыве другой связи в фрагменте $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Py}$ может образоваться ион с массой 107 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Py}$); к концу термодеструкции интенсивность его полосы увеличивается на порядок. На той же стадии возрастает интенсивность полос ионов с массами 79 (пиридин) и 223



Вернемся теперь к объектам, представляющим непосредственный интерес с точки зрения исследуемого механизма полимеризации. Образец П-2-ВП-1 дает при термодеструкции тот же набор ионов, что и полимер П-2-ВП-Р, характеризующийся близкой к нему интенсивностью полос. Практически совпадают и значения T_i и T_m процессов термодеструкции. Как отсюда следует, в условиях синтеза полимера П-2-ВП-1 (табл. 1) доминирует обычный механизм полимеризации, приводящий к макромолекулам преимущественно линейной структуры с примерно столь же малой разветвленностью, которая характеризует полимер П-2-ВП-Р.

Существенно иные результаты получены при термодеструкции образца П-2-ВП-2, синтезированного при эквимольном соотношении мономера и инициатора (табл. 1). Образование в этих условиях высокомолекулярного полимера вместо ожидавшегося олигомера позволяло предвидеть заметное отклонение характеристик, полученных методом МТА для данного образца, от характеристик, установленных для П-2-ВП-1.

Действительно, в продуктах деструкции П-2-ВП-2 прежде всего заметно уменьшение от-



Выход летучих продуктов термодеструкции образца П-2-ВП-1 при давлении в деструкторе 5×10^{-3} Па и скорости нагревания 4 град/мин. Массы характеристических ионов: 1 – 105 (мономер), 2 – 79 (пиридин), 3 – 104 (табл. 3), 4 – 210 (димер), 5 – 93 (пиколин), 6 – 118 (табл. 3).

носительного количества мономера, наряду с возрастанием интенсивности полос, относящихся к фрагментам с массами 93, 118, 210, 223 и 106. Практически не изменилась интенсивность пиков ионов с массами 79, 78, 104, 107 и 132 относительно интенсивности полосы ионов мономера. Эти результаты приводят к выводу о правомерности схем (3) и (4). К концу термодеструкции образца П-2-ВП-2 (как и в случаях П-2-ВП-Р и П-2-ВП-1) интенсивность полос некоторых ионов возрастает особенно заметно. Это относится прежде всего к ионам с массами 93, 118, 106 и 210.

Образец П-2-ВП-3 получен в тех же условиях, что и П-2-ВП-2, но при большей продолжительности опыта. Такое различие, способствующее повышенной эффективности межмолекулярных превращений, отразилось на составе продуктов

Таблица 2. Основные продукты термической деструкции П-2-ВП и О-2-ВП по данным МТА

Образец	Температура деструкции, °C	Интенсивность фрагментарного иона с различной массой												
		78	79	93	104	105	106	107	118	129	132	209	210	223
П-2-ВП-Р	380 (T_h)*	33	330	100	310	1000	133	33	150	—	150	67	183	83
	395 (T_m)**	40	462	124	310	1000	124	14	124	—	149	65	150	70
	405 (T_k)***	33	550	158	320	1000	158	159	133	—	158	83	280	150
П-2-ВП-1	380 (T_h)	37	571	178	357	1000	214	69	179	—	179	71	250	71
	400 (T_m)	39	455	159	318	1000	182	19	129	—	144	76	144	38
	420 (T_k)	34	450	380	333	1000	428	70	214	—	167	119	309	190
П-2-ВП-2	380 (T_h)	45	490	422	356	1000	400	66	244	—	155	91	267	180
	395 (T_m)	46	486	570	430	1000	514	91	340	—	170	114	340	277
	410 (T_k)	55	550	777	444	1000	666	105	500	—	222	—	420	129
П-2-ВП-3	375 (T_h)	52	539	470	402	1000	490	78	265	—	118	—	78	29
	385 (T_m)	62	435	648	417	1000	704	151	296	—	130	—	93	46
	405 (T_k)	90	550	150	500	1000	950	380	350	—	350	—	350	200
О-2-ВП-1	390	91	489	556	422	1000	489	133	200	133	133	133	133	89
О-2-ВП-2	390	300	478	1000	349	565	478	522	174	304	174	217	130	—

Примечание. Условия синтеза продуктов, полученных под действием ТПХ, приведены в табл. 1. Полимер П-2-ВП-Р получен при радикальной полимеризации 2-ВП.

* T_h – температура в начале деструкции.

** T_m – температура в точке максимума выделения летучих продуктов деструкции.

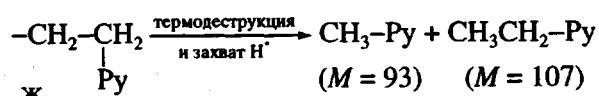
*** T_k – температура в конце деструкции.

термодеструкции. Так, при температуре деструкции 405°C наибольшая интенсивность полосы соответствовала иону с массой 93, почти выравнялись интенсивности полос мономера и иона с массой 106, заметно возросла интенсивность полос ионов с массами 107, 210, 118 и 132.

Из характеристик олигомеров 2-ВП следует, что образец О-2-ВП-1 сравнительно мало отличается по структуре от П-2-ВП-1. Основными продуктами деструкции и в данном случае являются ионы с массами 105, 93, 79 и 106. Резкое отличие спектров МТА от уже рассмотренных обнаружено для О-2-ВП-2. Причиной такой специфики является использование различных дезактиваторов "живущих" цепей сопоставляемых олигомеров – ДМФА в случае О-2-ВП-1 и этанола для О-2-ВП-2. По-видимому, обусловленное этим обстоятельством различие концевых заместителей в дезактивированных олигомерах существенно отражается на механизме термодеструкции. В пользу такого заключения свидетельствует совпадение конверсии 2-ВП при синтезе обсуждаемых олигомеров (табл. 1). Данный факт позволяет полагать, что степень олигомеризации О-2-ВП-1 и О-2-ВП-2 также совпадает. Определить ее удалось только для первого из указанных образцов. В случае О-2-ВП-2 этому воспрепятствовала нерастворимость данного олигомера.

Упомянем также, что для дезактивации "живущих" цепей, отвечающих образцам П-2-ВП-1 и П-2-ВП-2, был использован толуол, подкисленный соляной кислотой. Следовательно, как в этих случаях, так и в случае О-2-ВП-2 (дезактивация этанолом) происходила замена противоиона на атом водорода. Поэтому наиболее информативным является сопоставление характеристик, полученных МТА для рассмотренных полимеров 2-ВП именно с характеристиками образца О-2-ВП-2. Подчеркнем, что данные, полученные для указанного олигомера, можно считать ключевыми для понимания механизма обсуждаемой полимеризации. Попытаемся расшифровать его структуру на основе масс-спектров и некоторых других характеристик.

Высокая интенсивность полос, характерная для ионов с массами 93 и 107 (1000 и 522 соответственно), указывает на большее число концевых групп, приходящихся на одну молекулу, чем в полимере. В олигомере, дезактивированном этанолом, для этих групп вероятна структура ж; механизм ее термодеструкции отражает схема

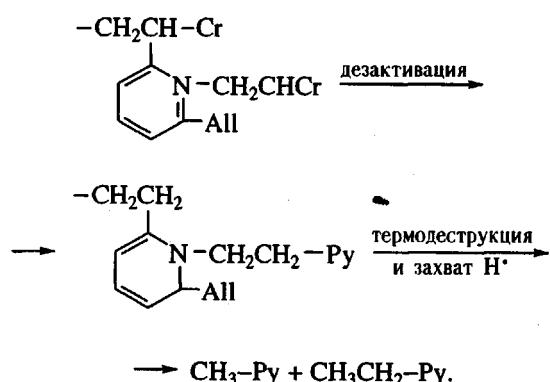


Без захвата H^{\cdot} могут образоваться фрагменты с массами 92 и 106.

Таблица 3. Структура фрагментарных ионов, образующихся при термической деструкции П-2-ВП и О-2-ВП (Ру – пиридиновый цикл)

Масса иона	Структура	Масса иона	Структура
78		118	$\text{CH}_2=\overset{\mid}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ Py
79		129	$-\overset{\mid}{\text{C}}=\text{CH}_2-$
93	CH ₃ -Py		
104	$\text{CH}_2=\overset{\mid}{\text{C}}-$ Py	132	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\mid}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ или $\text{CH}_2=\overset{\mid}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ или $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\mid}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\mid}{\text{CH}}-$ и др. Py Py Py
105	$\text{CH}_2=\overset{\mid}{\text{CH}}$ Py	209	$\text{CH}_2=\overset{\mid}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\mid}{\text{CH}}-$ Py Py
106	$-\overset{\mid}{\text{CH}}_2-\text{CH}_2$ Py	210	$\text{CH}_2=\overset{\mid}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\mid}{\text{CH}}_2$ Py Py
107	CH ₃ - $\overset{\mid}{\text{CH}}_2$ Py	223	$\text{CH}_2=\overset{\mid}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\mid}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ Py Py

Те же продукты термодеструкции могут образовываться за счет концевых групп олигомеров, в образовании которых участвовали активные связи хрома с азотом



Заметим, что только участие АЦ этого типа объясняет образование продуктов полимеризации, сочетающих низкое значение ММ (порядка 10³), нерастворимость и большое число концевых групп; интенсивность полос ионов с массами 93 и

107 в 4 - 5 раз выше, чем в случае П-2-ВП-1. Нерастворимость обсуждаемого продукта может быть обусловлена образованием либо сильно разветвленных структур, либо структур типа е; на их присутствие в продуктах термодеструкции указывает высокая интенсивность полос ионов с массой 129.

Следующая из данных МТА возможность протекания реакций по типам (2) - (4) вызывает вопрос о конкурентоспособности присоединения мономера к АЦ хром-углерод и хром-азот. Строгие суждения по этому поводу затруднительны. Правдоподобными представляются следующие соображения.

При 20°C и соотношении мономера и инициатора порядка 10³ полимеризация 2-ВП отличается крайне малой эффективностью [1]. По-видимому, в данном случае взаимодействие реагентов ограничивается в основном образованием комплекса 2-ВП · ТПХ, концентрация которого в силу обратимости комплексообразования, невысока. Следы полимера, обнаруженные в этих условиях, возникают скорее всего в результате внутримолекулярного превращения указанных

комплексов в АЦ, содержащих связи хром-азот. Дальнейшее протекание полимеризации затрудняют значительные пространственные препятствия.

При той же начальной температуре, но при эквимольном соотношении реагентов, ситуация резко меняется из-за мгновенного повышения температуры до 50 - 60°C, обусловленного большой эффективностью комплексообразования в данных концентрационных условиях. Такой температурный скачок благоприятствует каждой из реакций, приведенных в схеме (2), и дальнейшему межмолекулярному взаимодействию продуктов этих превращений. Естественно, что низкая концентрация "свободного" мономера существенно ограничивает реализацию обычных актов роста.

Вклад обычных актов роста в системе 2-ВП-ТПХ становится доминирующим при соотношении мономера и инициатора, близком к 10^3 и температуре 60°C. Вывод о сравнительно небольшой роли вторичных реакций в таких условиях следует из малого различия в составе продуктов термодеструкции образцов П-2-ВП-1 и П-2-ВП-Р.

Итак, на основании анализа продуктов термодеструкции ряда полимеров и олигомеров 2-ВП, проведенного с помощью МТА, установлено, что в системе 2-ВП-ТПХ реализуются три процесса: полимеризация по виниловой группе за счет связей хром-углерод, реакция ТПХ и растущих цепей с пиридиновыми циклами (образование активных связей хром-азот) и полимеризация за счет связей хром-азот. Относительные вклады этих процессов зависят от температуры полимеризации, соотношения мономера и инициатора, от конверсии мономера.

Первый из указанных процессов является основным при 60°C и при соотношении мономера, инициатора порядка 10^3 , что приводит к образованию линейного слабо разветвленного полимера (образец П-2-ВП-1). При той же температуре, но эквимольном соотношении реагентов существенное значение приобретает второй из отмеченных выше процессов. Следствие этого эффекта – образование разветвленных полимеров, содержащих гексадиеновые гетероциклы. Все три процесса реализуются в условиях синтеза олигомеров (соотношение мономер : инициатор равно 10, температура 20°C). Вследствие низкой конверсии мономера образуются низкомолекулярные разветвленные (или сшитые) продукты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кленин С.И., Федорова Л.А., Шибаев Л.А., Дьяконова Н.В., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 5.
2. Федорова Л.А., Кленин С.И., Барановская И.А., Быкова Е.Н., Дьяконова Н.В., Шибаев Л.А., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 11.
3. Hirata T., Kashiwagi T., Brown J. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 7. P. 1440.
4. Kashiwagi T., Inaba A., Brown J., Hatada K., Kitayama T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2160.
5. Shibaev L.A., Stepanov N.G., Zuev V.V., Sazanov Yu.N., Solovskaya N.A. // Thermochim. Acta. 1993. V. 186. P. 19.
6. Заикин В.Г., Марданов Р.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 9. С. 1561.
7. Шибаев Л.А., Сазанов Ю.Н., Степанов Н.Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2543.

Analysis of the Products of Thermal Degradation of Poly(2-vinylpyridine) and Peculiarities of the Mechanism of 2-Vinylpyridine Polymerization Using Tris(π -allyl)chromium

L. A. Shibaev, T. A. Antonova, L. A. Fedorova, S. I. Klenin, I. A. Baranovskaya, and B. L. Erusalimskii

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

Abstract – The products of thermal degradation of poly(2-vinylpyridine)s and oligo(2-vinylpyridine)s prepared with tris(π -allyl)chromium at various temperatures and concentration ratios were studied using mass spectrometric thermal analysis. The pattern and intensity of the peaks in the mass spectrum of ion fragments depend on the monomer-to-initiator ratio, the temperature of the synthesis of the above compounds, and the regime of thermal degradation. Analysis of the obtained data and their comparison with the data on thermal degradation of poly(2-vinylpyridine) prepared by radical polymerization made it possible to elucidate the details of the mechanism of reactions in 2-vinylpyridine-tris(π -allyl)chromium systems. Specifically, the dependence of relative contributions of the reactions of the monomer with chromium-carbon and chromium-nitrogen active bonds (they appear when initiator or a growing chain react with pyridine rings) on the starting conditions of the experiment was estimated.