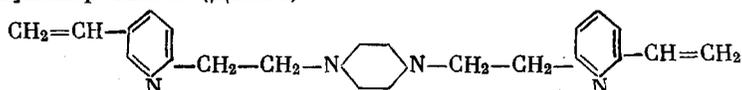


УДК 678.01 : 53 + 678.765

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СПИВАЮЩЕГО АГЕНТА НА СТРУКТУРУ
СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2-ВИНИЛПИРИДИНА

Н. Б. Галицкая, Е. И. Люстгартен, С. М. Ткачук,
И. М. Тодрес

Сшивающие агенты, содержащие ионогенную основную группу, представляют интерес для получения анионообменных материалов. В литературе имеются сообщения об анионитах, полученных сополимеризацией винильных производных пиридинов с 2,5-дивинилпиридином (ДВП) [1—3] и длинноцепочечным сшивающим агентом N,N'-ди-[(5-винилпиридил-2)этилен]пиперазином (ДППЗ)



Данная работа посвящена исследованию сополимеризации 2-винилпиридина (2-ВП) с ДВП и ДППЗ и изучению влияния природы сшивающего агента на структуру трехмерных сополимеров.

Экспериментальная часть

В работе использованы свежеперегнанные 2-ВП (т. кип. 63—65°/20 мм, n_D^{20} 1,5498, d_4^{20} 0,975) и ДВП (83—95°/10 мм, n_D^{20} 1,5908, d_4^{20} 0,9814).

ДППЗ — перекристаллизованный из эфира, кристаллический продукт с т. пл. 104—105°.

Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах в присутствии 0,15 моль/л динитрила азоизомасляной кислоты при постепенном повышении температуры от 40 до 90°. Количество не вступивших в реакцию мономеров, а также линейных полимеров определяли последовательной экстракцией образцов *n*-гептаном и метанолом в приборе Сокслета.

Для определения эффективной степени сшивания сополимеров предварительно взвешенные образцы выдерживали в парах бензола или метанола в течение 3—4 недель. По достижении равновесия образцы термостатировали при 20° 4—5 час., затем извлекали и взвешивали. Плотность сополимера определяли гидростатическим взвешиванием образца в *n*-октане.

Рентгенограммы образцов снимали на приборе УРС-50ИМ на медном излучении с никелевым фильтром. Термомеханические кривые получены на весах Каргина усовершенствованной конструкции. Регистрировали деформацию, развивающуюся в образце за 10 сек. при удельной нагрузке 0,7 кг/см².

Результаты и их обсуждение

Закономерности сополимеризации 2-ВП с ДВП и ДППЗ зависят от природы сшивающего агента.

Скорость сополимеризации 2-ВП с ДВП и ДППЗ и степень превращения в трехмерный сополимер (при 50°) практически одинаковы, что говорит о близкой реакционной способности винильных групп обоих сшивающих агентов (табл. 1).

Доля трехмерного сополимера в полимерном продукте повышается по мере протекания реакции при 50°, достигая 90—95%. Состав полимерного

продукта зависит от природы сшивателя: количество растворимых в метаноле линейных полимеров при сополимеризации с ДППЗ в 2 раза меньше, чем при сополимеризации с ДВП, и составляет 8—10%.

При сополимеризации с ДВП выход сополимера резко понижается при увеличении концентрации ДВП выше 8%. При сополимеризации 2-ВП с длинноцепочечным сшивающим агентом ДППЗ степень превращения повышается с увеличением содержания ДППЗ до 20% (рис. 1). Такое различие в поведении двух систем следует отнести прежде всего за счет различной реакционной способности диолефинов на средних и глубоких стадиях трехмерной полимеризации, зависящей от подвижности и стерической доступности «повешенных» к полимерной цепи винильных групп [4]. Эти факторы определяются длиной и гибкостью молекулы сшивателя, которая должна быть значительно выше у ДППЗ.

С увеличением концентрации сшивателя средняя длина отрезка полимерной цепи между соседними узлами уменьшается, поэтому эластичность трехмерной сетки и соответственно реакционная способность макрорадикалов становятся незначительными. Таким образом, с увеличением содержания жесткого сшивателя автоторможение сополимеризации наступает при меньшей степени превращения, что приводит к понижению выхода сополимера.

Структуру синтезированных сополимеров изучали различными методами: методом равновесного набухания, термомеханическим, рентгенографическим. Методом равновесного набухания Флори — Ренера [5] определяли среднеузловой молекулярный вес сшитого поли-2-ВП.

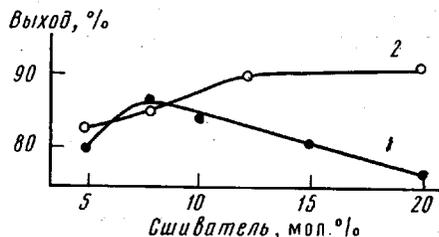


Рис. 1. Зависимость выхода сополимера 2-ВП с ДВП (1) и с ДППЗ (2) от содержания сшивателя

Таблица 1

Зависимость состава полимеризационной массы от природы сшивающего агента (50°)

Сшивающий агент (8 мол.%)	Время гелеобразования, мин.	Время нагрева, мин.	Состав полимеризационной массы, %			Гель-фракция *
			мономеры	линейные полимеры	трехмерный продукт	
ДВП	16	20	82	6	12	67
		100	26	8	66	89
		240	17	8	75	90
ДППЗ	14	15	79	5	16	76
		60	58	4	38	90
		240	23	4	73	95

* Содержание трехмерного продукта в полимеризационной массе.

Теоретическую величину среднего молекулярного веса отрезка цепи между двумя узлами полимерной сетки при образовании узла каждой молекулой сшивателя ($M_{\text{теорет}}$) рассчитывали по формуле

$$M_{\text{теорет}} = 2M(1/N - 1)/f,$$

где M — молекулярный вес полимерного звена, f — функциональность сшивателя, N — мольная доля сшивателя.

При определении равновесного набухания сополимеров определенные затруднения вызывает выбор растворителя, применение которого не противоречило бы условиям уравнения Флори [5]. Взаимодействие линейного

поли-2-ВП с растворителями различного типа изучал Аричи [6]. Оказалось, что в некоторых растворителях параметр термодинамического взаимодействия, определенный по данным удельной вязкости, выше рассчитанного по второму вириальному коэффициенту. Это связано с сольватацией водородсодержащих растворителей, являющихся кислотами Льюиса (алифатических спиртов, хлороформа, нитроэтана), атомом азота пиридинового кольца. Образование ориентированных адсорбционных слоев растворителя влияет на энтропию смешения, что уменьшает точность расчетов по Флори [5]. Типичным нейтральным растворителем, в котором вязкостное поведение полимера совпадает с рассчитанным по параметру растворимости, является бензол. Параметр термодинамического взаимодействия бензол — поли-2-ВП равен 0,49 [6].

Таблица 2

Эффективная степень сшивания сополимеров 2-ВП с ДВП и с ДППЗ (по равновесному набуханию в бензоле)

Сшивающий агент	Содержание сшивающего агента, мол. %	Плотность сополимера, г/см ³	Коэффициент набухания в бензоле	M _c		M _c теорет./ /M _c эксп	Плотность сшивания M _c · 10 ⁻⁴ , моль/г	
				теоретически	экспериментально		теоретически	экспериментально
ДВП	2	1,12	2,10	2580	1080	2,4	3,98	9,2
	4	1,15	1,68	1260	480	2,6	7,9	20,8
	6	1,13	1,24	825	200	4,2	12,1	50,0
	8	1,12	1,22	604	180	3,3	16,5	55,6
	10	1,13	1,20	472	150	3,1	21,2	66,6
ДППЗ	4	1,12	1,70	1260	660	1,9	7,9	15,1
	6	1,12	1,48	825	430	1,9	12,1	23,2
	8	1,12	1,42	604	360	1,7	16,5	27,8
	10	1,10	1,40	472	280	1,7	21,2	35,8
	12	1,12	1,30	388	230	1,7	25,8	43,5

Результаты определений эффективной степени сшивания сополимеров 2-ВП с различными сшивателями приведены в табл. 2. Плотность сшивания сополимеров обоими сшивающими агентами в исследуемом интервале концентраций оказалась значительно выше теоретически рассчитанной (сополимеров с ДВП в 2—3 раза, с ДППЗ — в 1,5—2 раза).

Такая высокая плотность сшивания может быть обусловлена образованием большого количества физических узлов в результате межмолекулярных взаимодействий полярных макромолекул, а также за счет механических переплетений полимерных цепей.

С увеличением концентрации сшивающего агента плотность сшивания сополимеров увеличивается, и отклонение реального количества узлов от теоретического становится больше (табл. 2). Подобную закономерность наблюдали при изучении плотности структуры сополимеров стирола с дивинилбензолом [7—9], однако в исследованном нами случае этот эффект значительно сильнее. Увеличение частоты сетки приводит к сближению продольных цепей, которое обеспечивает наибольшую эффективность дипольных сил и соответственное увеличение количества физических узлов.

Эффективность сшивания сополимеров, спитых длинноцепочечной молекулой ДППЗ, меньше, чем у сополимеров 2-ВП с ДВП. ИК-спектроскопические исследования показали практическое отсутствие в сополимерах двойных связей, поэтому более низкую плотность сшивания ДППЗ нельзя отнести за счет неполного использования винильных групп. Влияние длины и гибкости молекулы ДППЗ может проявляться в образовании внутримолекулярных циклов. Для сшивателя с гибкой молекулой вероятность встречи макрорадикала растущей цепи и непрореагировавшей «подвешен-

ной» двойной связи больше, чем в случае сшивателя с жесткой молекулой [7]. Кроме того, можно предположить, что длинная молекула сшивающего агента в большей степени раздвигает полимерные цепи, что понижает межцепное взаимодействие и, следовательно, количество физических узлов. С другой стороны, в менее плотно упакованной структуре возрастает вероятность образования переплетений полимерных цепей, которые приводят к увеличению количества физических узлов и соответственно плотности сшивки.

Представляет интерес выяснить роль межмолекулярных взаимодействий и механических переплетений в образовании физических узлов. Для дифференциации этих факторов была определена плотность сшивки по равновесному набуханию сополимеров в растворителе, способном разрушить физические контакты между полярными пиридиновыми кольцами.

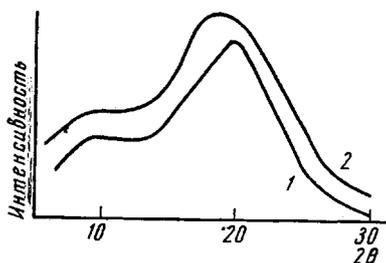


Рис. 2

Рис. 2. Рассеяния рентгеновых лучей сополимерами 2-ВП с 8% ДВП (1) и 2-ВП с 8% ДППЗ (2)

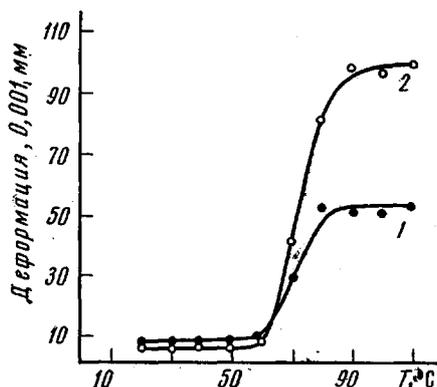


Рис. 3

Рис. 3. Термомеханические кривые сополимеров 2-ВП с 8% ДВП (1) и 2-ВП с 8% ДППЗ (2)

Плотность сшивания сополимеров, определенная в метаноле (параметр термодинамического взаимодействия поли-2-ВП — метанол, определенный осмотическим методом, равен 0,45 [6]), оказалась в 1,5—2 раза ниже плотности, определенной в бензоле. При этом плотность сополимера 2-ВП с ДППЗ практически совпадает с теоретически рассчитанной (эффективность сшивания 1,02). Таким образом, при набухании в бензоле межмолекулярные контакты оставались неразрушенными, и величина M_c характеризовала частоту поперечных связей, возникших между более или менее крупными структурными образованиями [5].

У сополимеров 2-ВП с ДВП, помимо физического взаимодействия макромолекул, имеет место механическое переплетение цепей (эффективность сшивания в метаноле выше 1). У сополимеров 2-ВП с ДППЗ наличие переплетений, возможно, компенсируется образованием внутримолекулярных циклов, что привело к совпадению реальной и теоретической плотности сшивания.

Полученные данные о строении сополимеров с различными сшивателями хорошо согласуются с результатами их рентгеновского и термомеханического исследования.

Влияние природы сшивающего агента на структуру сополимера достаточно четко проявляется на полученных рентгенограммах (рис. 2). Изменяются положение максимума и полуширина линии. Так, максимум на кривой 1 соответствует межцепному расстоянию $a = 4,45 \text{ \AA}$, на кривой 2 — $4,61 \text{ \AA}$, полуширина линии δ на кривой 1 составляет $0,136 \text{ рад}$, на кривой 2 — $0,152 \text{ рад}$. Из этих данных видно, что сшивание поливинилпиридиновых макромолекул ДВП приводит к более плотной и упорядоченной

структуре (меньшие значения α и δ). Использование же в качестве сшивающего агента гибкой длинноцепочечной молекулы ДППЗ позволяет получить сетчатые структуры со значительно меньшим межмолекулярным взаимодействием. Таким образом, гибкие поперечные связи в исследуемых сополимерах приводят к образованию более рыхлых структур.

На рис. 3 приведены термомеханические кривые сополимеров 2-ВП с 8% ДВП (кривая 1) и с 8% ДППЗ (кривая 2). Легко видеть, что температура перехода (температура стеклования T_c) у сополимеров практически одинакова. Известно, что T_c в трехмерных полимерах пропорциональна степени поперечной сшивки в этих материалах [10]. Следовательно, в исследованных сополимерах количество сшивающего агента, приводящего к образованию химических поперечных связей, примерно одинаково. Однако из этих же кривых видно, что деформируемость сополимеров весьма различна.

Такое различие в деформируемости сополимеров, имеющих одинаковую степень поперечной сшивки, следует связать с их различной физической структурой — различной упаковкой поливинилпиридиновых макромолекул, и, следовательно, с неодинаковой величиной межмолекулярного взаимодействия.

Выводы

1. Изучена структура сополимеров 2-винилпиридина с 2,5-дивинилпиридином и N,N' -ди-[(5-винилпиридил-2)этилен]пиперазином методами равновесного набухания, рентгенографическим и термомеханическим.

2. Показано, что использование гибкого сшивателя приводит к образованию более рыхлой упаковки винилпиридиновых макромолекул.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
19 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. D' Alelio, Пат. США, 2739948, 1956.
2. В. Ш. Каган, Диссертация, 1966.
3. Н. Б. Галицкая, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, Пласт. массы, 1967, № 7, 19.
4. А. А. Берлин, Г. В. Королев, Т. Я. Кефели, Полиэфиракрилаты, изд-во «Химия», 1967.
5. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.
6. S. Arichi, H. Matsumura, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 424, 1966.
7. И. И. Вишняков, Высокомолек. соед., 7, 239, 1965.
8. К. М. Салдадзе, С. И. Бельфер, Пласт. массы, 1967, № 3, 10.
9. Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, Т. А. Аптова, И. Н. Мурашко, Е. В. Егоров, Синтез и свойства ионообменных материалов, изд-во «Наука», 1968.
10. K. Nielsen, J. Macromolec. Sci., C3, 69, 1969.

EFFECT OF THE CROSS-LINKING AGENT NATURE ON THE STRUCTURE OF 2-VINYLPYRIDINE COPOLYMERS

*N. B. Galitskaya, E. I. Lyustgarten, S. M. Tkachuk,
I. M. Todres*

Summary

Investigation of the structure of the copolymers of 2-vinylpyridine with 2,5-divinylpyridine and with N,N' -di-[(5-vinylpyridyl-2)ethylene] piperazine by means of the equilibrium swelling method, the X-ray diffraction and thermomechanical analyses has shown that in the second copolymer vinylpyridine macromolecules are more loosely packed.