

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛПИРИДИНОВ  
НА РЕАКЦИЮ ИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ДИЕНАМИ**

**И. М. Тодрес, Н. Б. Галицкая, А. И. Залкинд,  
В. А. Зотов, М. И. Друзин**

Сополимеризацией азотсодержащих мономеров — аминозамещенных винилпиридинов — с дивинильными соединениями могут быть получены высокоеемые анионообменники, обладающие комплексообразующими свойствами по отношению к катионам металлов [1].

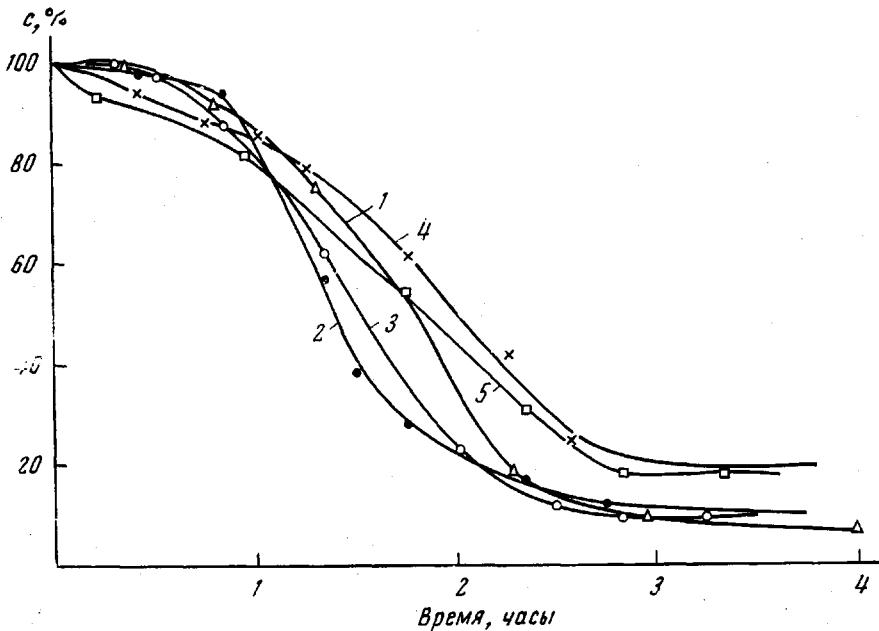
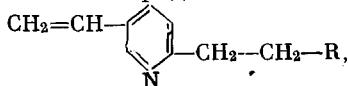


Рис. 1. Зависимость относительного количества двойных связей  $c$  в полимерной массе от продолжительности реакции при 60° для МВП (1), ПВП (2), АВП (3), ЭАВП (4) и БАВП (5); [ДВБ]=8 моль.%; [ДАК]=0,15 моль/л

В настоящей работе изучены закономерности сополимеризации аминозамещенных винилпиридинов типа



где  $\text{R}=-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (АВП);  $=-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (ЭАВП);  $=-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  (БАВП);  
 $\text{CH}_2-\text{CH}_2$   
 $\text{--N} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{CH}_2$  (ПВП). Исследуемые мономеры сравнивали с

2-метил-5-винилпиридином (МВП). В качестве дивинильных соединений использовали дивинилбензол (ДВБ)\*, 2,5-дивинилпиридин (ДВП) и  $\text{N},\text{N}'$ -ди-[ $\beta$ (5-винилпиридин-2)-этил]пiperазин (ДППЗ).

Кинетические закономерности сополимеризации изучали двумя методами: гравиметрическим и методом ИК-спектроскопии по изменению суммарного количества двойных связей в полимеризующейся системе. Сополимеризацию аминовинилпиридинов с 8 моль.% сшивавшего агента, инициированную 0,15 моль/л динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), проводили непосредственно в кювете толщиной 10 мкм в процессе съемки спектров на приборе ИКС-22 при 60°.

\* Использовали смесь, содержащую 32,4% этилстиrolа, 4,7% диэтилбензола, 2% нафталина и 60,9% дивинилбензола (данные ГЖХ).

Уменьшение содержания винильных групп при сополимеризации различных аминовинилпиридинов с ДВБ (рис. 1) показывает, что при средних степенях превращения наибольшая скорость наблюдается при сополимеризации АВП и ПВП. Более высокую реакционную способность этих мономеров по сравнению с МВП следует отнести за счет повышения электронной плотности их винильных групп в результате электронодонорного эффекта аминозаместителей. Аналогичный эффект наблюдали при сополимеризации стирола с *n*-диметиламиностиролом и 2-диметиламино-4-винилпиридином [2].

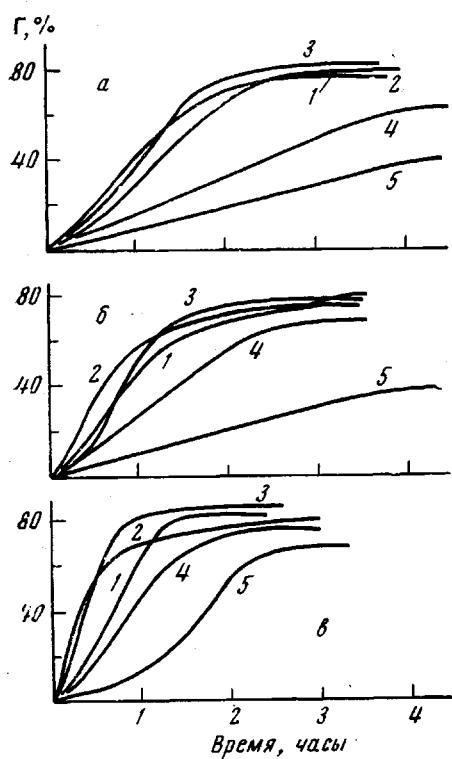


Рис. 2. Зависимость степени превращения  $\Gamma$  в трехмер от времени при сополимеризации аминовинилпиридинов с ДВБ (а), ДВП (б) и ДПЗ (в) при  $60^\circ$ . Обозначения кривых см. рис. 1

ду мономеров АВП > ПВП > МВП > ЭАВП > БАВП. Степень превращения  $\Gamma_{\text{крит}}$ , соответствующая  $w_{\text{макс}}$ , при которой начинается автоторможение процесса по мере увеличения размера заместителя, понижается от 60 (АВП) до 40% (БАВП). На последней стадии сополимеризации в процессе автоторможения степень превращения повышается еще на 20–25% и достигает предельной величины  $\Gamma_{\text{пред}}$ , меняющейся в зависимости от величины заместителя от 50 до 80%.

Понижение скорости и глубины превращения при сополимеризации мономеров с заместителями большого размера свидетельствует о том, что, по-видимому, фактор резкого уменьшения сегментной подвижности цепей и макрорадикалов, а также понижение диффузионной способности мономеров превалирует над фактором уменьшения структурной вязкости системы в результате менее плотной упаковки полимерных цепей.

Большое влияние на кинетические параметры оказывает природа спивающего агента. Скорости сополимеризации заметно возрастают в ряду ДВБ < ДВП < ДПЗ (рис. 2, таблица). Повышенную реакционную способность ДПЗ по сравнению с ДВП можно объяснить тем, что в молекуле

в ряду мономеров, содержащих диалкиламиногруппы, скорость исчезновения двойных связей уменьшается по мере увеличения размера алкильного заместителя почти в два раза, а количество непрореагировавших двойных связей возрастает на 15%. Можно предположить, что понижение реакционной способности этих мономеров, несмотря на дополнительный  $+I$ -эффект алкильных групп, свидетельствует о влиянии стерического фактора, оказавшегося существенным даже в том случае, когда заместитель в пиридиновом кольце находится в *пара*-положении к винильной группе.

Кривые зависимости выхода трехмерного сополимера от продолжительности полимеризации, полученные гравиметрическим методом, приведены на рис. 2. Дифференцированием кинетических кривых получена зависимость приведенной скорости сополимеризации  $w/[M]$ , где  $[M]$  – концентрация непрореагировавшего мономера, от степени превращения, по которой определены кинетические параметры сополимеризации (таблица). Максимальная скорость сополимеризации  $v_{\text{макс}}$ , достигаемая на стадии автоускорения, понижается в

**Кинетические характеристики сополимеризации**

Мономер	Сшивящий агент	$w_0 \cdot 10^3$	$w_{\max} \cdot 10^7$	$\Gamma_{\text{крит}}$	$\Gamma_{\text{пред}}$	$E_{\text{аф}},$ ккал/моль
		моль/л.сек				
АВП	ДВБ	5,9	20,9	60	80	23
	ДВП	7,9	27,1	60	79	20
	ДППЗ	15,8	44,9	70	83	19
ЭАВП	ДВБ	1,73	4,5	50	70	29
	ДВП	3,5	9,27	60	72	27
	ДППЗ	4,3	14,7	50	79	23
БАВП	ДВБ	0,35	1,8	40	62	36
	ДВП	0,70	3	40	56	33
	ДППЗ	4,2	15,5	50	80	25
ПВП	ДВБ	5,34	12,0	50	72	22
	ДВП	3,8	15,2	40	75	20
	ДППЗ	9,2	25,9	50	72	17
МВП	ДВБ	5,8	19,2	60	78	24
	ДВП	13,2	24,4	50	80	23
	ДППЗ	16,1	45	60	82	22

ДВП винильные группы, находящиеся в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях к атому азота, неравнозначны по своей активности. В результате на начальной стадии процесса образуется полимер с малоактивной «подвешенной» винильной группой и процесс сшивания замедляется. В молекуле ДППЗ обе винильные группы можно считать симметричными.

Выход трехмерного сополимера, спищого ДВП, значительно ниже, чем при спшивании ДВБ и ДППЗ. При сополимеризации мономеров с заместителями большого размера, например БАВП, с ДППЗ скорость сополимеризации выше в 10 раз, чем с ДВБ и ДВП, а  $\Gamma_{\text{пред}}$  возрастает почти на 20%. По-видимому, при малой сегментальной подвижности макромолекул «подвешенные» винильные группы наиболее доступны. Использование сшивателя с длинной и гибкой молекулой (ДППЗ) или с разрыхляющими добавками этилстиrola и диэтилбензола обеспечивает подвижность и доступность двойных связей.

По кинетическим кривым сополимеризации при 60, 70 и 80° рассчитаны величины энергий активации  $E_{\text{аф}}$  для  $\Gamma=20\%$  (таблица). В зависимости от природы сшивющего агента  $E_{\text{аф}}$  понижается по мере увеличения реакционной способности сшивателя (ДВБ>ДВП>ДППЗ). С увеличением размера алкильного заместителя в ряду БАВП>ЭАВП>АВП энергия активации резко возрастает.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
1 VI 1973

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Н. Б. Галицкая, И. М. Тодрес, М. И. Друзин, К. М. Салладзе, В. Д. Копылова, В. Б. Карагман, Ж. прикл. химии, 46, 2252, 1973.
2. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.