

УДК 541.64 : 547 (538 + 82)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛПИРИДИНОВ
С *n*-ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ

И. М. Тодрес, Н. Б. Галицкая, А. В. Пашков

Сополимеры аминозамещенных винилпиридинов с дивинильными соединениями представляют интерес как селективные иониты [1]. Данная работа посвящена определению констант сополимеризации пяти аминозамещенных винилпиридинов с *n*-дивинилбензолом (*n*-ДВБ).

Аминовинилпиридины [2] дважды переголяли под вакуумом (2 тор), *n*-ДВБ был выделен из технического продукта через медноаммиачный комплекс и перегнан под вакуумом. Характеристика исследуемых мономеров и принятые сокращения приведены в табл. 1. В качестве инициатора использовали 0,15 моль/л ДАК (т. пл. 105—106°). Константы сополимеризации определяли методом блочной сополимеризации. В пробирках готовили по 5 смесей каждого мономера со сшивающим агентом в различных соотношениях. Растворив в них инициатор, нагревали пробирки при 60° до момента образования геля, после чего быстро охлаждали. Степень превращения мономеров в сополимер составляла не более 12%.

Таблица 1

Характеристика исследуемых мономеров

Мономер	Т. кип., °С/тор	n_D^{20}	d_4^{20}
2-(β-Диметиламиноэтил)-5-винилпиридин (АВП)	98—100/2	1,5330	0,9594
2-(β-Диэтиламиноэтил)-5-винилпиридин (ЭАВП)	105—108/2	1,5259	0,9422
2-(β-Дибутиламиноэтил)-5-винилпиридин (БАВП)	138—140/2	1,5090	0,9093
2-(β-Пиперидиноэтил)-5-винилпиридин (ПВП)	164—165/2	1,5459	1,0100
2-(β-N-Метилпиперазиноэтил)-5-винилпиридин (ПЗВП)	148—150/2	1,5358	1,1000
2-Метил-5-винилпиридин (МВП)	51—52/2	1,5405	0,9579
<i>n</i> -Дивинилбензол (<i>n</i> -ДВБ)	72/8 (т. пл. 29°)		

Экстракцию образцов сополимеров проводили бензольно-метанольной смесью в течение 36 час. Содержание винилпиридинового компонента определяли по содержанию азота в сополимере.

Константы сополимеризации аминовинилпиридинов r_1 и *n*-ДВБ r_2 , а также оценки погрешностей рассчитывали методом наименьших квадратов по уравнению Джоши и Капура [3]. При расчете констант сополимеризации приняли допущение о равноценности обеих двойных связей дивинильного компонента. Такое допущение является общепринятым при исследовании систем с диенами [4, 5]. В действительности, как показано Вилеєм [4] при исследовании сополимеризации стирола с изомерами дивинилбензола, после раскрытия одной винильной группы активность второй уменьшается. Однако учесть это изменение чрезвычайно затруднительно.

Рассчитанные величины r_1 и r_2 , относящиеся к одной двойной связи, приведены в табл. 2.

Таблица 2

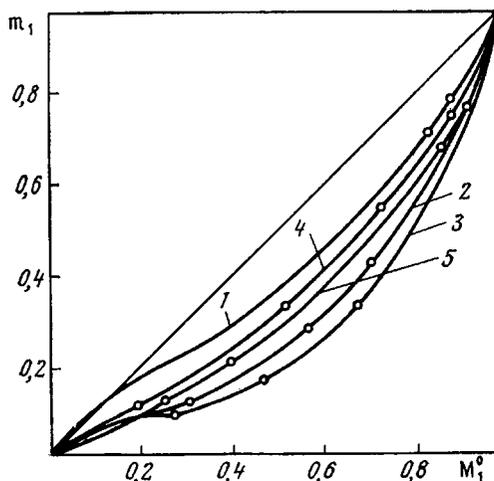
Значения констант сополимеризации аминозамещенных винилпиридинов с *n*-ДВБ

Мономер	r_1	r_2	$1/r_2$	$r_1 r_2$	Q	e
АВП	$0,38 \pm 0,06$	$0,88 \pm 0,26$	1,14	0,33	1,39	-1,19
ЭАВП	$0,27 \pm 0,04$	$2,94 \pm 0,82$	0,34	0,81	0,38	-0,60
БАВП	$0,21 \pm 0,06$	$3,13 \pm 0,99$	0,32	0,65	0,37	-0,79
ПВП	$0,32 \pm 0,03$	$1,86 \pm 0,46$	0,54	0,59	0,63	-0,86
ПЗВП	$0,28 \pm 0,06$	$1,78 \pm 0,60$	0,56	0,51	0,66	-0,97
МВП	$0,05 \pm 0,04$	$3,93 \pm 1,90$	0,25	0,22	0,99 *	-0,58 *

* По данным работы [5].

Кривые состава сополимера, представленные на рисунке, показывают, что у системы АВП — *n*-ДВБ при содержании диена 10 мол. % имеется точка азеотропа. При сополимеризации всех остальных пар мономеров при любом составе исходной смеси сополимер обогащен дивинильным компонентом.

Значения констант сополимеризации, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что *n*-ДВБ активнее взаимодействует и со своими радикалами, и с радикалами аминovinилпиридинов.



Кривые состава сополимеров аминозамещенных винилпиридинов с *n*-ДВБ: 1 — АВП, 2 — ЭАВП, 3 — БАВП, 4 — ПВП, 5 — ПЗВП

Рассмотрение ряда величин $1/r_2$, представляющего собой ряд относительной активности замещенных винилпиридинов по отношению к радикалу *n*-ДВБ, показывает, что активность аминovinилпиридинов выше активности 2-метил-5-винилпиридина (МВП). Повышение активности мономеров при введении аминозаместителей обусловлено, по-видимому, их электронодонорным влиянием. Аналогичное явление наблюдали при полимеризации диметиламиностирола [5] и *N*-диметиламино-4-винилпиримидина [6]. В ряду *N*-диалкиламинозаместителей с увеличением объема алкильных радикалов реакционная способ-

ность понижается (АВП > ЭАВП > БАВП), несмотря на увеличение электронодонорного индуктивного эффекта (индукционные константы алкильных групп $\sigma^0_{-CH_3} = 0$, $\sigma^0_{-C_2H_5} = -0,1$, $\sigma^0_{-C_4H_9} = -0,13$ [7]). Очевидно, это связано с возрастанием стерических затруднений при соударении реагирующих частиц.

Электронный вклад пиперидиновой и *N*-метилпиперазиновой групп выше, чем диалкиламиновых групп. Вместе с тем усложнение стерического контура молекул этих мономеров приводит к понижению их активности по сравнению с АВП почти вдвое.

Значения произведения $r_1/r_2 < 1$ позволяют предположить наличие упорядоченной структуры в синтезированных сополимерах.

Повышенной величиной резонансной стабилизации обладает наиболее активный мономер АВП. Малые значения Q для мономеров с заместителями больших размеров можно объяснить стерическими факторами, влия-

ние которых в схеме $Q - e$ Алфрея — Прайса не учитывается [5]. Более характерной для исследуемых мономеров является величина e . Фактор полярности для аминovinилпиридинов по сравнению с МВП сдвинут в отрицательную область и соответствует следующему расположению в ряду мономеров: АВП — ПЗВП — ПВП — БАВП — ЭАВП. Увеличение резонансной стабилизации Q и повышение электроотрицательности мономеров при введении аминозаместителя отмечено также в работах [5, 6].

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
19 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 403695, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 43.
2. Авт. свид. 215997, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 14.
3. R. Joshi, S. Kapur, J. Polymer Sci, 14, 508, 1954.
4. R. Wiley, J. Polymer Sci, 42, 491, 1960; 43, 265, 1959, 1965.
5. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
6. C. Overberger, F. Michebotti, J. Amer. Chem. Soc, 80, 988, 1958.
7. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского ун-та, 1966.

УДК 541.64 : 547.315

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-НИТРОПЕНТАДИЕНА-1,3

Л. В. Слободских, В. П. Алания

Полимеризация нитрозамещенных диенов изучена слабо. Имеются литературные данные о полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 — мономера, наиболее доступного в ряду простейших нитродиеновых углеводородов с сопряженными двойными связями. Авторы работы [1] нашли, что 3-нитропентадиен-1,3 неустойчив и образует темные смолы при стоянии на свету при комнатной температуре или нагревании. В работах [2, 3] показана возможность полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 в присутствии ряда инициаторов различного типа (ПБ, металлический натрий, метилат натрия, этиллитий, амины, $AlCl_3$, $Pb(C_2H_5)_4$).

Нами была исследована полимеризация 3-нитропентадиена-1,3 в среде пентана, бензола, циклогексана, ТГФ и ДМФ в присутствии различных анионных инициаторов: этиллития, метилата натрия и лития, металлического калия, натрия, лития. Полученные данные позволили установить некоторые закономерности полимеризации 3-нитропентадиена-1,3 и найти условия получения полимера с достаточно высокой молекулярной массой.

Синтез исходного мономера осуществляли дегидратацией 3-нитропентадиола-2,4, полученного альдегидонитропарафиновой конденсацией в присутствии гидроокиси кальция [2]. Для получения чистого продукта нитродиен подвергали ректификации в вакууме. Чистоту мономера контролировали хроматографически. Полимеризацию изучали в дилатометрах. Дозировку мономера, растворителя и инициатора осуществляли в вакууме или атмосфере сухого и очищенного аргона. Для полимеризации использовали сухие и хроматографически чистые мономеры и растворители, которые хранили в сосудах Шленка в атмосфере очищенного аргона в присутствии металлоорганических соединений. Метилат натрия использовали либо в виде метанольного раствора, либо в виде порошка. Концентрацию инициатора определяли по титрованию 0,1 н. H_2SO_4 непосредственно перед проведением полимеризации. Для изучения полимеризации, иницированной металлическим калием, натрием, литием, металлом (литий) использовали в виде кусочков, а также в виде зеркала, полученного возгонкой металла (калия, натрия) на стенки реакционного сосуда.