

УДК 66.095.26:678.746

**СПОНТАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
1-МЕТИЛ-2-ВИНИЛПИРИДИНИЙМЕТИЛСУЛЬФАТА
И 1-МЕТИЛ-4-ВИНИЛПИРИДИНИЙМЕТИЛСУЛЬФАТА
В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

***Т. И. Патрикеева, Т. Е. Нечаева, М. И. Мустафаев,
В. А. Кабанов, В. А. Каргин***

В работе [1] было показано, что четвертичная соль 2-метил-5-винилпиридина и диметилсульфата (I) спонтанно полимеризуется в воде по специальному анионному механизму.

В этой статье описываются результаты кинетического исследования спонтанной полимеризации 1-метил-2-винилпиридинийметилсульфата (II) и 1-метил-4-винилпиридинийметилсульфата (III) в водной среде.

Согласно механизму, предложенному ранее для полимеризации четвертичных винилпиридиневых солей [1, 2], следовало ожидать, что инициирование будет протекать с тем большей скоростью, чем сильнее поляризована двойная связь в молекуле четвертичной соли. Действительно, в случае солей II и III скорости инициирования оказались примерно на 3,5—4 порядка выше, чем для соли I. Кинетическое исследование показало, что спонтанная полимеризация солей II и III подчиняется закономерностям, аналогичным найденным ранее для соли I [1]. CO_2 , NaHCO_3 и SO_2 , как и в случае соли I, оказались сильными ингибиторами полимеризации. При высоких концентрациях мономера общая скорость полимеризации хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка, т. е. реакция имеет первый порядок по мономеру (рис. 1), однако начальная скорость превращения (dq / dt)₀ резко зависит от исходной концентрации мономера (рис. 2, а и б, где q — глубина превращения). Характеристические вязкости (молекулярные веса) образующихся полимеров падают с уменьшением начальной концентрации мономеров (рис. 2, а и б) и не зависят от глубины превращения. При повышении температуры реакции скорость полимеризации и молекулярный вес проходят через максимум (рис. 3, а и б). Совокупность полученных экспериментальных данных можно объяснить [1] лишь на основе представлений о «лабильных заготовках» [3]. Нужно принять, что концентрированный раствор соли, спонтанную полимеризацию которой мы наблюдаем, состоит из упорядоченных агрегатов, время жизни которых, по крайней мере, соизмеримо со временем образования цепи. Такое предположение представляется разумным, поскольку уже при концентрации мономера 3,5 моль/л на одну молекулу соли приходится около 6 молекул воды. По всей вероятности, эта вода прочно связана в сольватных оболочках низкомолекулярных ионов. Гипотетически строение упорядоченного агрегата можно изобразить следующей схемой:



где $\bar{X} = \text{CH}_3\text{SO}_4^-$ — сольватированные анионы, а

-1-метил-2-

винилпиридиний- или 1-метил-4-винилпиридиний-ионы. При таком расположении частиц в агрегате двойные связи образуют «прослойки», стабилизированные гидрофобным взаимодействием. Предполагается, что «организованные» молекулы мономера, сохраняющие достаточную подвижность, быстро полимеризуются, если в заготовку попадает активный центр.

Уменьшение размеров («плавление») упорядоченных агрегатов при разбавлении системы или при достаточном повышении температуры должно приводить к снижению скорости полимеризации и падению молекулярного веса, что в действительности наблюдается на опыте (рис. 2 и 3).

Одной из причин возрастания скорости полимеризации в интервале температур 10—30° может быть увеличение скорости инициирования с температурой, так как по аналогии с данными, полученными ранее для соли I [1], естественно считать, что и в случае солей II и III энергия активации инициирования положительна. Таким образом, максимумы на кривых температурной зависимости скорости полимеризации можно объяснить наложением двух противоположно действующих факторов: увеличение скорости инициирования и разрушение «лабильных» заготовок. Это объяснение, однако, недостаточно для интерпретации экстремальной зависимости молекулярного веса от температуры. Однако если принять, что обрыв цепи происходит не только на концах заготовок, но и с некоторой вероятностью внутри них (например, на молекулах воды, иногда проникающих в гидрофобные области), то экстремальная температурная зависимость молекулярного веса также получает удовлетворительное объяснение. Действительно, максимальная средняя длина цепей, которые могут образоваться при данных условиях v_{\max} определяется средней длиной заготовок. В общем случае среднечисловой коэффициент полимеризации $\bar{D}P$ можно выразить в виде

$$\bar{D}P = \lambda \frac{k_p}{k_o'} + (1 - \lambda) \bar{v}_{\max},$$

где k_p — константа скорости роста; k_o' — константа скорости обрыва внутри заготовки; λ — доля цепей, погибших не достигнув конца заготовки. Если энергия активации роста цепи выше, чем энергия активации обрыва внутри заготовки, то при низких температурах большинство цепей обрывается внутри заготовок ($\lambda \approx 1$), и средний коэффициент полимеризации определяется отношением k_p / k_o' , а его температурный ход разностью энергий активации роста и обрыва. Можно считать, что с повышением температуры в некотором интервале вплоть до плавления заготовок v_{\max} меняется незначительно, а k_p / k_o' растет, т. е. наблюдается возрастание молекулярного веса. При высоких температурах, когда происходит плавление и резкое уменьшение длины заготовок, v_{\max} падает и становится меньше k_p / k_o' . Тогда основная доля цепей обрывается на границе упорядоченных агрегатов ($\lambda \ll 1$) и $\bar{D}P$ определяется сильно упавшей величиной v_{\max} . В отсутствие передачи цепи при условии стационарности (время образования

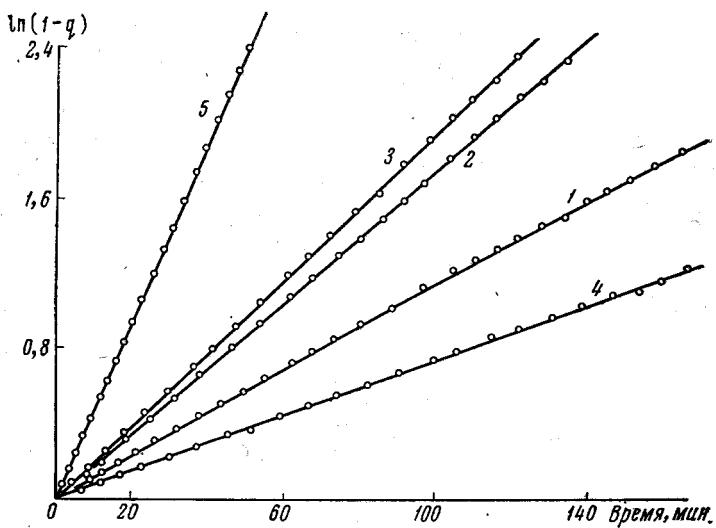


Рис. 1. Зависимость $|\ln(1-q)|$ от времени при полимеризации солей II (кривые 1, 2) и соли III (кривые 3, 4, 5)

Концентрация (моль/л): 1, 2 — 4; 3, 4, 5 — 3,5; 2, 3 — 25°; 1, 4 — 35°; 5 — 40°

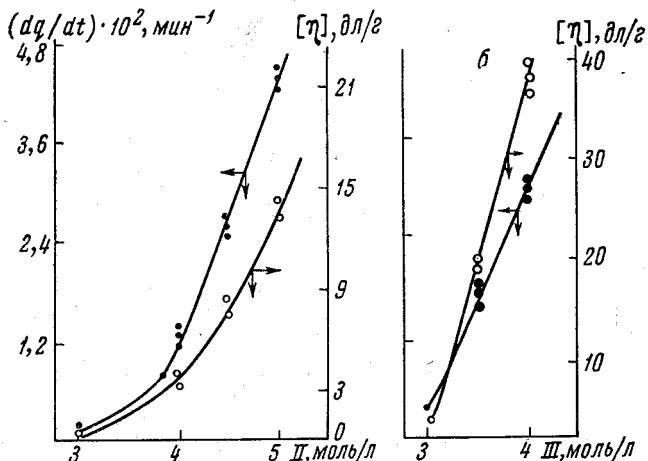


Рис. 2. а — Зависимость $(dq/dt)_0$ и $[\eta]$ от начальной концентрации соли II при 25°; $[\eta]$ измерены в 0,05 н. водном растворе КBr. б — Зависимость $(dq/dt)_0$ и $[\eta]$ от начальной концентрации соли III при 25°; $[\eta]$ измерены при 25° в 0,05 н. водном растворе КBr

макромолекулы мало по сравнению с временем полуупрещения мономера в полимер) скорость полимеризации ($v_{\text{п}}$) можно представить в виде:

$$v_{\text{п}} = v_{\text{ин}} \overline{DP} = v_{\text{ин}} \left[\lambda \frac{k_p}{k_0'} + (1 - \lambda) \bar{v}_{\text{макс}} \right],$$

где $v_{\text{ин}}$ — скорость инициирования. Это выражение объясняет однотипный характер зависимости скорости полимеризации и молекулярного веса от условий проведения реакции, наблюдаемые на опыте. Исключение составляет поведение соли III в интервале температур 35—40° (рис. 3, б). После прохождения скорости полимеризации через максимум, несмотря на продолжающееся падение молекулярного веса, скорость реакции возрастает

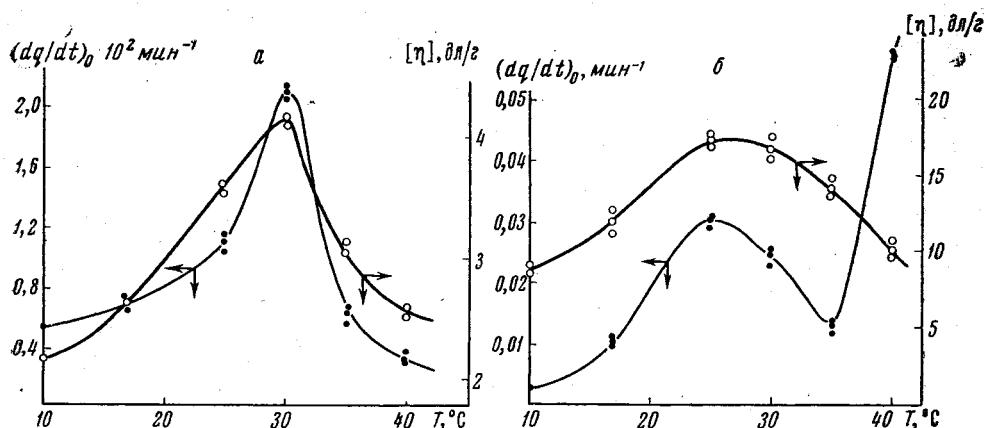


Рис. 3. а — Зависимость $(dq/dt)_0$ и $[\eta]$ соли II от температуры. Концентрация соли II 4 моль/л; $[\eta]$ измерены при 25° в 0,05 н. водном растворе КВг. б — Зависимость $(dq/dt)_0$ и $[\eta]$ соли III от температуры. Концентрация соли III 4 моль/л; $[\eta]$ измерены при 25° в 0,05 н. водном растворе КВг

почти в 6 раз, что соответствует эффективной энергии активации около 70 ккал/моль. При этом кинетические кривые полимеризации при 40° по-прежнему спрямляются в координатах первого порядка (рис. 1, кривая 5). Этот результат может быть связан с перестройкой заготовок в узком температурном интервале и переходом к новым заготовкам, в которых зарождение цепей происходит с существенно большей скоростью.

Выводы

Изучена кинетика самопроизвольной полимеризации 1-метил-2-винилпиридiniumметилсульфата и 1-метил-4-винилпиридiniumметилсульфата в водной среде. Полученные результаты интерпретированы на основе представлений о быстром росте макромолекул в упорядоченных лабильных агрегатах, существующих в концентрированных растворах.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
16 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикееva, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 168, 1350, 1966.
2. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Е. Ф. Разводовский, Докл. АН СССР, 160, 604, 1965.
3. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Менделеева, 9, 602, 1964.

SPONTANEOUS POLYMERIZATION OF 1-METHYL-2-VINYL PYRIDINIUMMETHYLSULPHATE AND 1-METHYL-4-VINYL PYRIDINIUMMETHYLSULPHATE IN AQUEOUS MEDIUM

*T. I. Patrikseeva, T. E. Nechaeva, M. I. Mustafaev,
V. A. Kabanov, V. A. Kargin*

Summary

It have been studied kinetics of spontaneous polymerization of 1-methyl-2-vinylpyridiniummethysulfate and 1-methyl-4-vinylpyridiniummethysulfate in aqueous medium. The experimental data obtained are interpreted in terms of fast propagation in mobile organized aggregates existing in concentrated solutions.