

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

## СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 6

УДК 66.095.26:678.746

### КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА И ЕГО СОЛЕЙ

*В. Г. Каркозов, Р. Е. Гавурина, В. С. Полонский,  
А. И. Смирнова*

В последнее время уделяется большое внимание изучению полимеризации химически активированных мономеров. В недавно опубликованных работах Каргина и Кабанова [1, 2] приведен анализ имеющихся экспериментальных данных и выдвигаются некоторые общие положения.

Удобными мономерами для исследования влияния химической активации на их полимеризационную способность являются винилпиридины. Активаторами для них может служить ряд веществ, в частности, галоидалкилы и протонные кислоты.

Каргин и Кабанов с сотр. [1, 2] исследовали спонтанную полимеризацию некоторых четвертичных солей винилпиридинов, протекающую по специфическому механизму. Однако, представляется интересным проследить поведение активированного мономера в условиях обычной радикальной полимеризации. Выяснению этого вопроса было посвящено несколько работ [3, 4], однако число таких исследований невелико.

В качестве объектов изучения нами выбраны 2-метил-5-винилпиридин (МВП), его хлористоводородная соль (I) и соль с иодистым метилом (II). Было проведено кинетическое исследование радикальной полимеризации МВП и его солей в водном этаноле в различных условиях.

#### Экспериментальная часть

МПВ перед использованием подвергали фракционной перегонке в вакууме; продукт имел следующие константы: т. кип. 75°/15 мм,  $n_{D}^{25}$  1,5420,  $d_{20}^{20}$  0,9581; (лит. данные: т. кип. 75°/15 мм,  $n_{D}^{25}$  1,5420;  $d_{20}^{20}$  0,958 [5]).

Хлоргидрат МВП получали пропусканием сухого HCl в раствор МВП в безводном диэтиловом эфире. Реакцию продолжали до прекращения выпадения осадка; выход 97—98% от теории. Соль растворяли в хлороформе, к раствору добавляли диэтиловый эфир до помутнения и помещали в баню с температурой ~0°. Перекристаллизацию повторяли трижды.

1,2-диметил-5-винилпиридиний иодид синтезировали взаимодействием МВП с иодистым метилом в среде абсолютного бензола при мольном соотношении МВП :  $\text{CH}_3\text{I} = 1 : 2$ . Перекристаллизацию соли проводили из этанола, к которому добавляли диэтиловый эфир.

Растворители, использовавшиеся для полимеризации (этанол и бензол), очищали и перегоняли; их константы соответствовали литературным данным.

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах в атмосфере очищенного от кислорода азота. По истечении времени полимеризации ампулы вскрывали и их содержимое выливали в осадитель. Полимерные соли высаждали в ацетон, а поли-МВП — в диэтиловый эфир. Полимеры тщательно отмывали от непрореагировавших мономеров (от хлоргидрата — хлороформом, от иодметилата — этанолом, а от МВП — эфиром) и высушивали в вакууме при 50° до постоянного веса.

Для определения молекулярных весов продукты, полученные полимеризацией хлоргидрата, предварительно переводили в шоли-МВП титрованием их разбавленных водных растворов NaOH при энергичном перемешивании до pH 7—8. Выделившийся

в осадок полимер отфильтровывали и промывали водой от отрицательной реакции на  $\text{Cl}^-$  (по  $\text{AgNO}_3$ ). Поли-МВП очищали переосаждением из ацетона в диэтиловый эфир, после чего высушивали в вакууме при  $50^\circ$ . Вязкость растворов поли-МВП в метаноле определяли в вискозиметре Убеллоде при  $25^\circ$ . Зависимость приведенная вязкость — концентрация представляла собой прямую линию. Молекулярные веса поли-МВП рассчитывали по формуле

$$[\eta] = 6,17 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,815} [6]$$

В случае полимеров соли II ограничивались определением характеристической вязкости в 1 M растворе KCl.

### Результаты и обсуждение

Полимеризацию солей I и II проводили в 50%-ном по объему водном этаноле при  $70^\circ$ ,  $75^\circ$  и  $80^\circ$  в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Концентрации мономеров брали в пределах  $0,4$ — $0,7$  моль/л, а инициатора  $0,2 \cdot 10^{-2}$ — $0,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

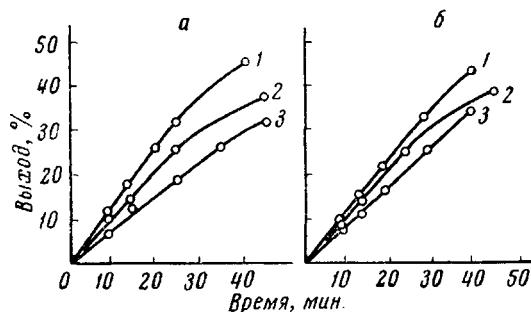


Рис. 1. Полимеризация хлоргидрата МВП в 50%-ном этаноле при  $70^\circ$

Концентрации (моль/л): а: мономера — 0,7; ДАК:  
1 —  $0,6 \cdot 10^{-2}$ , 2 —  $0,475 \cdot 10^{-2}$ , 3 —  $0,3 \cdot 10^{-2}$ ; б: ДАК —  
 $0,475 \cdot 10^{-2}$ , мономера: 1 — 0,8; 2 — 0,7; 3 — 0,6

Предварительными опытами было установлено, что спонтанной полимеризации солей в этих условиях не наблюдается.

Экспериментально полученные кинетические кривые представлены на рис. 1 и 2.

Обработка полученных данных общепринятым графическим методом привела к следующим уравнениям скорости полимеризации солей:

$$w = k_m [I]^{0,95} [M]^2 \quad \text{для соли I}, \quad (1)$$

$$w = k_m [I] \cdot [M]^2 \quad \text{для соли II}, \quad (2)$$

где  $[I]$  — концентрация инициатора,  $[M]$  — мономера.

Для радикальной полимеризации МВП в бензоле по литературным [5] и нашим данным уравнение скорости полимеризации имеет вид:

$$w = k_m [I]^{1/2} [M]^{3/2} \quad (3)$$

Сопоставление уравнений (1), (2) и (3) показывает, что порядки реакции по мономеру и инициатору в случае полимеризации солей оказываются завышенными. Завышение порядка по инициатору, по-видимому, обусловлено уменьшением доли биомолекулярного обрыва цепей, так как эта реакция должна тормозиться электростатическим отталкиванием двух одноименно заряженных макрорадикалов.

Второй порядок реакции по мономеру наблюдался также и для других ионогенных мономеров, в частности, для натриевой и аммониевой солей акриловой кислоты [7].

Из данных по полимеризации солей I и II при различных температурах были вычислены величины эффективной энергии активации, которые оказались равными 18,2 и 18,6 ккал/моль, соответственно.

Для прямого сопоставления полимеризационного поведения МВП и его солей проведена их полимеризация в строго одинаковых условиях в

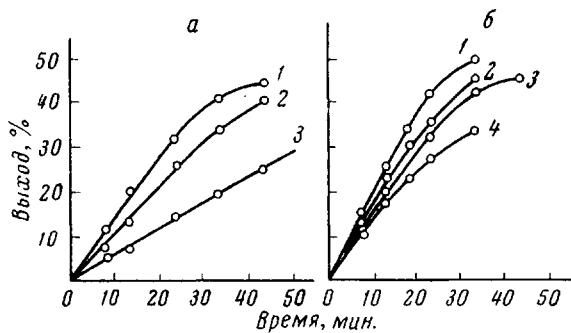


Рис. 2. Полимеризация 1,2-диметил-5-винилпиридиний иодида в 50%-ном этаноле при 70°

Концентрации (моль/л): а: мономера — 0,5; ДАК: 1 —  $0,475 \cdot 10^{-2}$ ; 2 —  $0,35 \cdot 10^{-2}$ ; 3 —  $0,2 \cdot 10^{-2}$ ; б: ДАК —  $0,475 \cdot 10^{-2}$ ; мономера: 1 — 0,7; 2 — 0,6; 3 — 0,5; 4 — 0,4

50%-ном этаноле. Одновременно была проведена полимеризация МВП в нейтральном аprotонном растворителе — бензоле.

Результаты представлены на рис. 3 и в табл. 1.

Было найдено, что использование в качестве растворителя водного

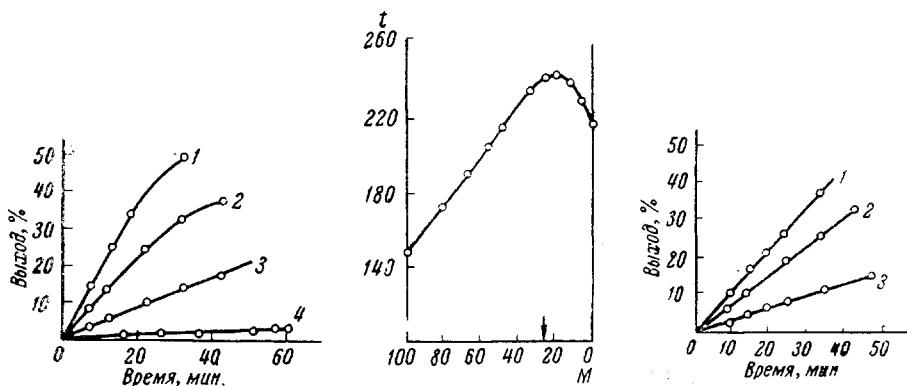


Рис. 3

Рис. 3. Полимеризация ВМП и его солей в различных растворителях при 70°

Концентрации (моль/л): мономеров — 0,7; ДАК —  $0,475 \cdot 10^{-2}$ ; 1 — соль II; 2 — соль I; 3, 4 — МВП; 1—3 — в 50%-ном этаноле; 4 — в бензоле

Рис. 4. Зависимость времени истечения смеси МВП — этанол от соотношения компонентов:  $t$  — время истечения, сек,  $M$  — моль.% МВП в смеси

Рис. 5. Полимеризация хлоргидрата МВП в водно-этанольных смесях различного состава при 70°

Концентрации (моль/л): мономера — 0,7; ДАК —  $0,3 \cdot 10^{-2}$ ; 1 — 10%, 2 — 50% и 3 — 95% этанола

этанола приводит к резкому увеличению скорости полимеризации МВП, еще более сильно возрастающей при переходе к его солям. Химическая активация МВП водным этанолом объясняется, как показали опыты, образованием комплекса на азоте МВП за счет протонодонорных свойств растворителя.

Образование комплекса было установлено вискозиметрически и ИК-спектрами. Появление максимума на кривой вязкости смесей МВП с этианолом (рис. 4) свидетельствует об образовании комплекса при мольном соотношении МВП : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1 : 4. В ИК-спектре смеси МВП — этиanol, снятом в CCl<sub>4</sub>, появляется полоса в области 3320 см<sup>-1</sup>, характерная для OH-валентного колебания в комплексе

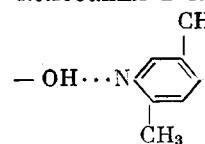


Таблица 1  
Значение общих констант скорости полимеризации ( $k_m$ ) МВП и его солей при 70°

Мономер	Растворитель	$k_m \cdot 10^2$
МВП	Бензол	0,0191
МВП	50%-ный этиanol	0,753
Соль I	То же	2,50
Соль II	» »	9,84

Исключительно сильная активация процесса при полимеризации солей МВП в ионизирующем растворителе, по-видимому, связана с их ионизацией. О влиянии степени ионизации солей можно было судить, используя в качестве растворителей водно-этанольные смеси различных концентраций. Результаты таких опытов приведены на рис. 5. Увеличение содержания воды в растворителе, т. е. повышение его ионизирующей способности, вызывает возрастание скорости полимеризации.

Химическая активация МВП в описанных процессах, по-видимому, обусловлена перераспределением электронной плотности на внутримоле-

Таблица 2  
Влияние условий полимеризации на молекулярный вес поли-МВП  
(Концентрация мономера 0,7 моль/л)

Мономер	Растворитель	Концентрация ДАК, моль/л · 10 <sup>2</sup>	[η], дл/г	$M_w \cdot 10^{-3}$
Соль I	50%-ный этиanol	0,475	0,61	74,1
МВП	То же	0,475	0,58	67,6
МВП	Бензол	0,475	0,14	7,0
Соль I	10%-ный этиanol	0,300	0,94	149,0
Соль I	95%-ный этиanol	0,300	0,175	10,0

кулярных связях (2). Кроме того, определенный вклад в полимеризационное поведение ионов винилпиридиния должно вносить электростатическое взаимодействие между заряженными частицами [8].

В табл. 2 представлены значения молекулярных весов полимеров, полученных в различных условиях.

Характеристическая вязкость растворов полимерной соли II, измеренная в 1 M KCl, практически не зависела от условий полимеризации и имела величину  $\sim 0,25$  дл/г.

Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что химическая активация МВП приводит, наряду с увеличением скорости полимеризации, к сильному (в некоторых случаях в 10—20 раз) возрастанию молекулярного веса полимеров.

### Выходы

1. Исследована радикальная полимеризация хлоргидрата 2-метил-5-винилпиридинина и его соли с CH<sub>3</sub>I в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в среде 50%-ного этианола; уравнения скорости полимеризации имеют, соответственно, вид:  $w = k_m[I]^{0,85}[M]^2$  и  $w = k_m[I][M]^2$ .

2. При полимеризации 2-метил-5-винилпиридинина в водно-этанольных растворах наблюдается химическая активация, которая еще более резко проявляется при ионизации его солей, причем активация усиливается при возрастании степени ионизации.

3. Наряду с возрастанием скорости полимеризации активация приводит к значительному увеличению молекулярного веса образующихся полимеров.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
8 VIII 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, **167**, 124, 1966.
2. В. А. Кабанов, Успехи химии, **36**, 217, 1967.
3. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. Н. Вахрушева, Докл. АН СССР, **154**, 1135, 1964.
4. T. Shigeo, Sato Noritaka, Okamura Seizo, J. Polymer Sci., **A1**, 2461, 1966.
5. В. Г. Островерхов, И. С. Вакарчук, В. Г. Синявский, Высокомолек. соед., **3**, 1197, 1961.
6. А. В. Топчиев, М. М. Кусаков, Г. Д. Калюжная, Н. Н. Капцов, А. Ю. Кошевник, Э. А. Разумовская, Нефтехимия, **3**, 90, 1963.
7. I. Sudzuky, Simidzy, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem., **59**, 717, 1956.
8. Э. И. Аблякимов, Н. К. Шакалова, Р. К. Гавурина, Тез. докл. научно-технической конференции ЛТИ им. Ленсовета, Секция органической химии и технологии, 1967, стр. 60.

---

#### KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION OF 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE AND ITS SALTS

*V. G. Karkozov, R. K. Gavurina, V. S. Polonskii, A. I. Smirnova*

#### Summary

Polymerization of 2-methyl-5-vinyl pyridine (MVP) and its salts with HCl and  $\text{CH}_3\text{I}$  in 50% ethanol have been studied. Use of ethanol as solvent causes chemical activation of MVP due to its complexing that is more distinct for salts of MVP. The growth of polymerization rate is accompanied by parallel growth of molecular weight of the polymer.