

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№

УДК 66.095.26:678.746

## СПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОЛЕЙ 4-ВИНИЛПИРИДИНА

*B. A. Кабанов, K. B. Алиев, B. A. Каргин*

В работах [1, 2] сообщалось, что химическая активация 4-винилпиридина (4-ВП) в результате взаимодействия его с галоидалкилами в органических средах и превращения в четвертичные соли приводит к спонтанной полимеризации. Статья посвящена детальному рассмотрению механизма полимеризации в системе 4-ВП — галоидалкилы с привлечением новых экспериментальных данных, полученных нами в последнее время.

### Экспериментальная часть

Реакции 4-ВП ( $T_{кип} = 64,7^\circ$ , при 15 мм;  $n_D^{20} 1,5495$ ) с галоидалкилами (бромистый этил:  $T_{кип} = 37,9^\circ$  при атмосферном давлении;  $n_D^{20} 1,4245$ ; бромистый бутил:  $T_{кип} = 101,0^\circ$  при атмосферном давлении;  $n_D^{20} 1,4400$ ) проводили в органических средах при температурах от 18 до  $65^\circ$  в запаянных ампулах в атмосфере сухого аргона. По истечении времени реакции ампулы вскрывали, и содержимое переносили в осадитель (серный эфир или этиловый эфир уксусной кислоты). Осадок отделяли, многократно промывали эфиrom, после чего высушивали в вакууме до постоянного веса при  $60-110^\circ$ .

Скорость реакции измеряли двумя способами: весовым и дилатометрическим. Точность весового определения при многократном воспроизведении составляла 3—5% в расчете на вес выделенного осадка. Заполнение дилатометров производили по методике, обеспечивающей отсутствие в сфере реакции кислорода воздуха и влаги. Измерение скорости при дилатометрических определениях вели в начальной стадии реакции, так что в момент окончания опыта степень конверсии не превышала 5—6%.

Характеристическую вязкость полимеров определяли при  $25 \pm 0,05^\circ$  с помощью вискозиметра типа Убеллоде со взвешенным уровнем. В качестве растворителя использовали 0,1 н. раствор бромистого калия в воде. Концентрация исходного раствора полимера составляла  $2 \text{ г}/100 \text{ мл}$ . Во всех вискозиметрических измерениях была достигнута хорошая воспроизводимость результатов.

ИК-спектры полимеров записывали на спектрографе UR-10. Образцы готовили прессованием в таблетках с КВг, а также методом полива из растворов полимеров в метиловом спирте.

УФ-спектры записывали на спектрофотометре SF-4-DR. Для снятия спектров готовили растворы полимеров в воде.

### Результаты эксперимента и обсуждение

Продукты взаимодействия 4-ВП с галоидалкилами в органических средах представляют собой высокомолекулярные бесцветные гигроскопичные вещества, растворимые в воде, диметилформамиде и метиловом спирте. На любой стадии процесса эти вещества не содержат непреагировавших двойных связей (установлено иодометрическим титрованием). Их водные растворы проявляют вязкостные аномалии, характерные для растворов полиэлектролитов. Определение элементарного

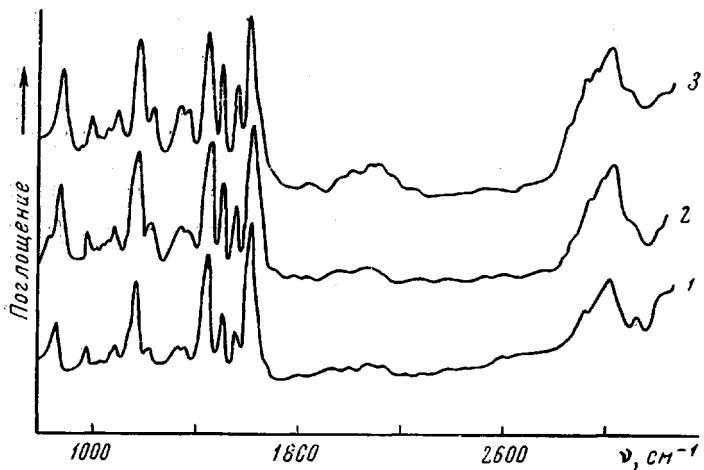
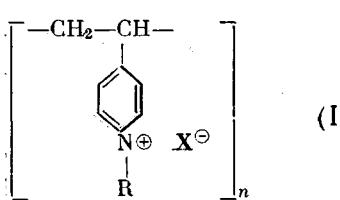


Рис. 1. ИК-спектры:

1 — модельный поли-4-винил-*N*-этилпиридинийбромид; 2 — продукт взаимодействия 4-ВП с БЭ в бензоле, 50°, [4-ВП] = [БЭ] = 2,86 моль/л; 3 — продукт взаимодействия 4-ВП с БЭ в бензоле, 50°, [4-ВП] : [БЭ] = 10 : 1

состава и анализ ИК- и УФ-спектров полученных продуктов и моделей показывают, что, независимо от природы растворителя, природы галоидалкила и исходного соотношения 4-ВП : галоидалкил, они представляют собой поли-4-винилпиридиневые соли общей формулы:



На рис. 1 приведены ИК-спектры модельного поли-4-винил-*N*-этилпиридинийбромида, полученного обработкой поли-4-винилпиридина бромистым этилом (БЭ) (кривая 1), и полимера, образующегося при действии БЭ на 4-ВП (кривая 2), которые полностью совпадают. УФ-спектры этих продуктов также практически не отличаются (рис. 2). Титрованием водных растворов продуктов взаимодействия 4-ВП с галоидалками соляной кислотой установлено, что они содержат только N-замещенные пиридиниевые циклы. Свободных пиридиновых оснований не обнаружено.

При избытке 4-ВП в реакционной смеси спонтанная полимеризация прекращается одновременно с израсходованием галоидалкила. В системе остается непрореагировавшей 4-ВП (данные анализов по определен-

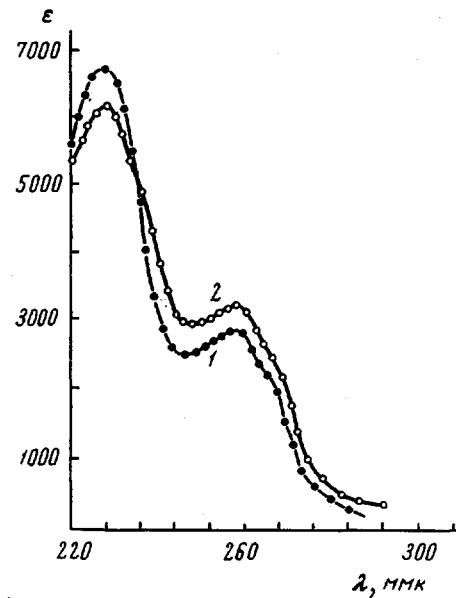


Рис. 2. УФ-спектры:

1 — продукт взаимодействия 4-ВП с БЭ в бензоле, 50°, [4-ВП] = [БЭ] = 2,86 моль/л; 2 — модельный поли-4-винил-*N*-этилпиридинийбромид

нию элементарного состава, кривая 3 на рис. 1). Это свидетельствует о тесной связи между образованием четвертичных солей и полимеризацией и указывает на то, что в полимер превращаются только молекулы 4-ВП, вступившие в реакцию Меншуткина.

Обнаруженные факты побудили нас провести детальное изучение необычного полимеризационного процесса. Кинетические измерения проводили весовым и дилатометрическим методами. Оказалось, что сильные ингибиторы радикаль-

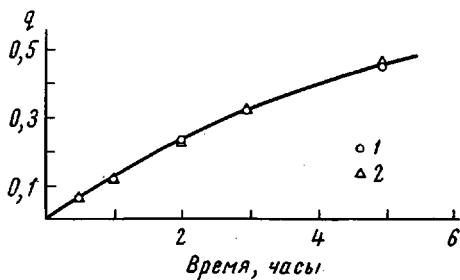


Рис. 3. Кинетика реакции в системе 4-ВП — БЭ при 50°, [4-ВП] = [БЭ] = 2,86 моль/л. Растворитель: 47% нитробензола + 53% бензола

1 — в отсутствие ингибитора; 2 — в присутствии 1% (от суммарного веса 4-ВП и БЭ) радикального ингибитора (N-окись амида тетраметил-3-пирролкарбоновой кислоты)

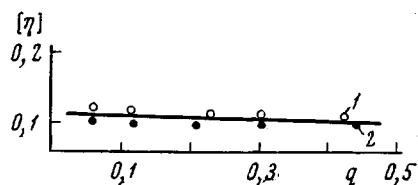


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости полимеров, полученных при взаимодействии 4-ВП с БЭ, от глубины превращения ( $q$ )

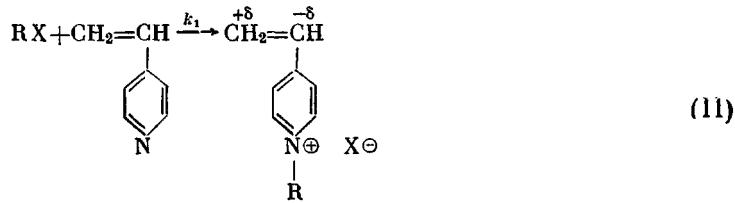
Растворитель: 47% нитробензола + 53% бензола, 50°, [4-ВП] = [БЭ] = 2,86 моль/л: 1 — в отсутствие ингибитора; 2 — в присутствии 1% (от суммарного веса 4-ВП и БЭ) радикального ингибитора (N-окись амида тетраметил-3-пирролкарбоновой кислоты)

ной полимеризации (иминосильные радикалы, бензохинон, дифенилпирролгидразил) не тормозят образование полимера (рис. 3) и не уменьшают его характеристическую вязкость (рис. 4). Это позволяет исключить радикальный механизм инициирования и роста цепей.

Можно предположить, что полимеризация осуществляется по катионному или анионному механизмам. Если верно первое, то при проведении реакции 4-ВП с галоидалкилами в среде стирола должны образоваться сополимеры, обогащенные стиролом (плотность электронного облака двойной связи стирола характеризуется параметром  $e = -0,8$ , в то время как плотность электронного облака двойной связи 4-ВП  $e = -0,2$ ). На рис. 5 приведен ИК-спектр продукта, полученного в среде стирола (кривая 1). Для сравнения на этом же рисунке представлен ИК-спектр полистирола (кривая 2). Сопоставление позволяет заключить, что изучаемый продукт не содержит стирольных звеньев (отсутствие полос поглощения при 700 и 760  $\text{см}^{-1}$ , характеризующих деформационные колебания C—H в монозамещенных фенильных ядрах [3]), т. е. катионный механизм исключается. На рис. 5 (кривая 3) изображен также ИК-спектр полимерного продукта, образующегося при взаимодействии 4-ВП с БЭ в среде акрилонитрила. Отсутствие в спектре характеристической полосы валентных колебаний C≡N при 2240  $\text{см}^{-1}$  показывает, что продукт не содержит акрилонитрильных звеньев. Это позволяет исключить обычный анионный механизм. Таким образом, в условиях реакции акрилонитрил и стирол ведут себя как растворители и не сополимеризуются с 4-ВП.

Перечисленные результаты заставляют предположить, что полимеризация происходит по специфическому механизму, обеспечивающему отбор в полимер только молекул винилпиридиниевой соли, образовавшихся

в реакции Меншуткина, которая является первой стадией процесса:



Скорость этой стадии ( $v_1$ ) может быть выражена как

$$v_1 = -\frac{dx}{dt} = k_1 x^2, \quad (1)$$

где  $k_1$  — константа скорости реакции Меншуткина;  $x$  — мольные концентрации 4-ВП и галоидалкила, которые для упрощения предполагаются одинаковыми.

Далее предполагается следующий механизм. В молекуле мономерной соли благодаря появлению положительного заряда на атоме азота происхо-

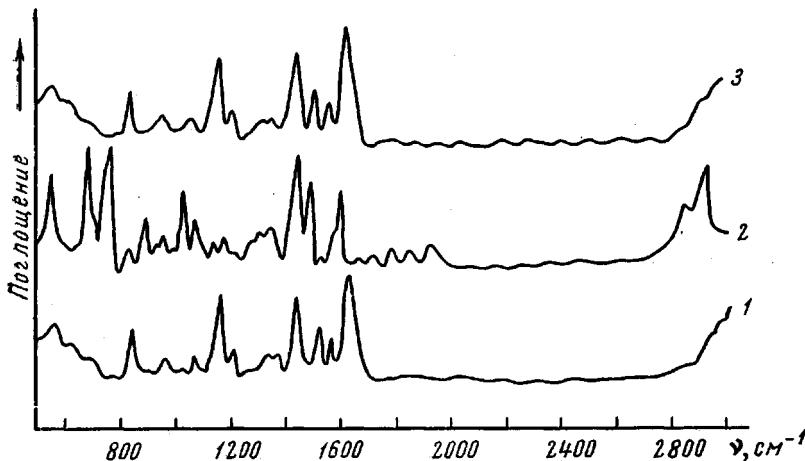
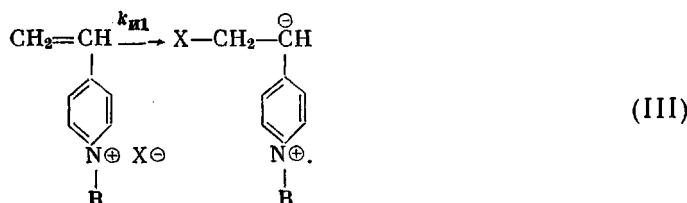


Рис. 5. ИК-спектры:

1 — продукт взаимодействия 4-ВП с БЭ в среде стирола, 50°, [4-ВП] = [БЭ] = 2,86 моль/л;  
2 — полистирол; 3 — продукт взаимодействия 4-ВП с БЭ в среде акрилонитрила, 50°, [4-ВП] = [БЭ] = 2,86 моль/л. Для предотвращения гомополимеризации стирола и акрилонитрила в реакционную систему вводили радикальный ингибитор

дит смещение π-электронов двойной связи в направлении пиридиниевого цикла. В связи с этим с некоторой вероятностью может произойти присоединение  $X^\ominus$  к двойной связи с образованием цвиттериона, способного дальше начать реакцию роста цепи:

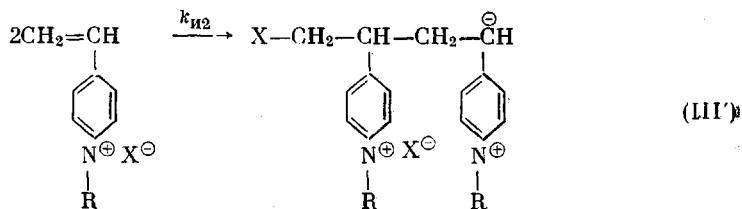


Условно назовем этот процесс мономолекулярным инициированием. Его скорость

$$v_{ii1} = \frac{dn}{dt} = k_{ii1} m, \quad (2)$$

где  $k_{и2}$  — константа скорости,  $m$  — мольная концентрация четвертичной соли, а  $n$  — мольная концентрация активных центров.

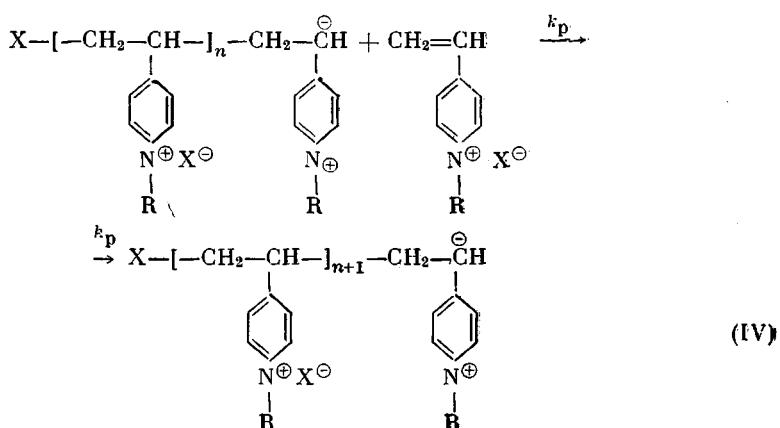
Другой возможный путь образования цвитериона — бимолекулярное инициирование:



Скорость бимолекулярного инициирования:

$$v_{и2} = \frac{dn}{dt} = k_{и2}m^2 \quad (2')$$

Рост цепи происходит по схеме:

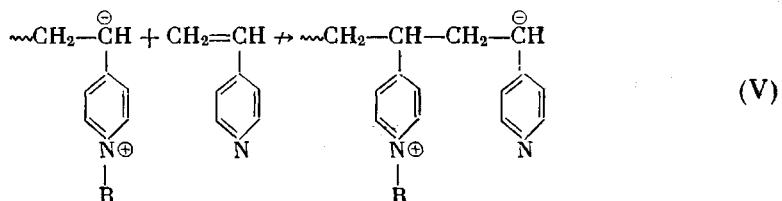


Скорость роста:

$$v_p = k_p n m, \quad (3)$$

где  $k_p$  — константа скорости роста цепи.

Молекулы 4-ВП не могут конкурировать за активный центр с молекулами винилпиридиниевой соли, во-первых, потому, что двойная связь 4-ВП характеризуется относительно высокой плотностью электронного облака по сравнению с двойной связью четвертичной соли, и, во-вторых, потому, что при присоединении 4-ВП к растущей цепи



должно было бы произойти разделение зарядов противоположного знака, которые в исходном активном центре взаимодействуют через систему π-связей пиридинового цикла. Это привело бы к существенному возрастанию энергии системы (утрата энергии сопряжения и электростатический эффект). Первая причина, вероятно, является основной и обуславливает неактивность растущей цепи по отношению к другим мономерам.

Если предполагаемая реакционная схема верна, то следует ожидать, что винилпиридины, у которых двойная связь расположена в положениях

3 или 5, окажутся менее склонны полимеризоваться по принятому механизму, так как для них возникновение положительного заряда на атоме азота должно сопровождаться меньшей поляризацией двойной связи. Действительно, при взаимодействии 2-метил-5-винилпиридина с БЭ, иодистым метилом и другими галоидалкилами в органических средах образуются кристаллические мономерные четвертичные соли.

Кинетическое исследование полимеризации в системе 4-ВП — галоидалкилы в зависимости от природы галоидалкила и полярности органической среды позволило получить сумму экспериментальных фактов, которая кратко может быть сведена к следующему. Полимеризация ускоряется: 1) с увеличением подвижности галоида в галоидалкиле (рис. 6); 2) с уменьшением длины углеводородного радикала в галоидалкиле (рис. 7); 3) при переходе от малополярных растворителей к растворителям с высокой диэлектрической постоянной (рис. 8).

Эти закономерности, как известно, характерны для реакции Меншуткина [4—9]. Энергии активации, определенные из температурных зависимостей скорости полимеризации в системе 4-ВП — БЭ при использовании в качестве растворителей бензола и смеси бензола с нитробензолом (53 : 47) равны соответственно 15,0 и 13,5 ккал/моль, т. е. близки к обычно наблюдаемым в реакциях Меншуткина [10].

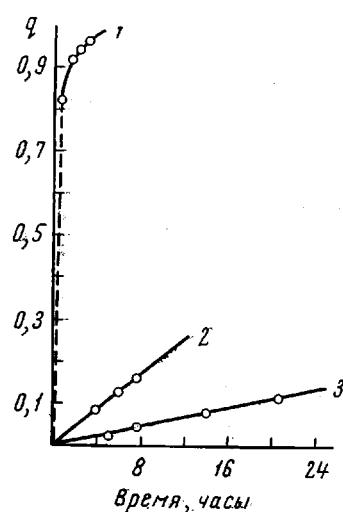


Рис. 6. Кинетика полимеризации в системе 4-ВП — галоидалкилы в бензоле, 40°

1 — 4-ВП — бромистый аллил;  
2 — 4-ВП — БЭ; 3 — 4-ВП — хлористый аллил. Концентрация исходных компонентов 3 моль/л.  
q — Глубина превращения.

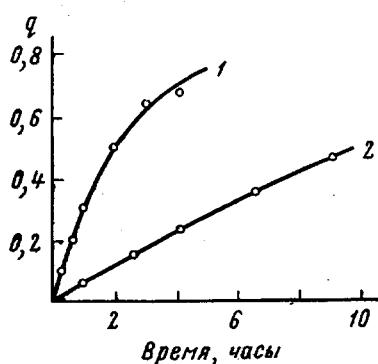


Рис. 7

Рис. 7. Кинетика полимеризации в системе 4-ВП — галоидалкилы в нитробензоле. Концентрация исходных компонентов 3 моль/л

1 — 4-ВП — БЭ; 2 — 4-ВП — бромистый бутил. q — Глубина превращения

Рис. 8. Кинетика полимеризации в системе 4-ВП — БЭ

1 — в нитробензоле, 50°; 2 — в бензоле, 50°; 3 — в ацетонитриле, 40°; 4 — в бензоле, 40°. Концентрация исходных компонентов 3 моль/л. q — Глубина превращения

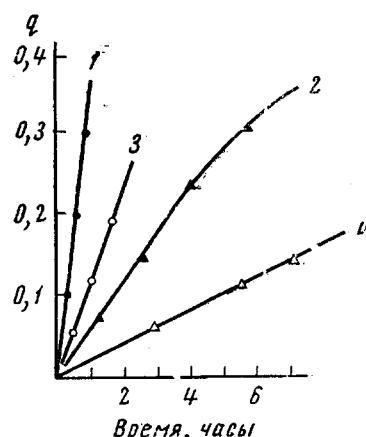


Рис. 8

В связи с этим можно предположить, что реакция Меншуткина является стадией, лимитирующей скорость процесса. Легко показать, что тогда при смешении 4-ВП с двумя различными галоидалкилами  $R_1X_1$

и  $R_2X_2$  должен получаться сополимер, состав которого при пренебрежимо малых расходах галоидалкилов описывается уравнением:

$$\frac{a}{b} = \frac{k_1'}{k_1''} \frac{[A]_0}{[B]_0}, \quad (4)$$

где  $[A]_0$  и  $[B]_0$  — начальные концентрации галоидалкилов,  $k_1'$  и  $k_1''$  — константы скоростей реакции Менштукина с участием  $R_1X_1$  и  $R_2X_2$  соответственно.

Эта зависимость была проверена для системы 4-ВП — БЭ — хлористый аллил \*. На рис. 9 представлены кривые турбидиметрического титрования растворов поли-4-винил - N - этилпиримидинийбромида (кривая 1), поли-4-винил - N - аллилпиримидинийхлорида (кривая 2), их смеси (кривая 3) и одного из продуктов взаимодействия 4-ВП с БЭ и хлористым аллилом (кривая 4), из сопоставления которых следует, что последний действительно является сополимером 4-винил-N-этил- и 4-винил-N-аллилпиримидинийбромида. Данные о зависимости состава сополимера, полученные иодометрическим титрованием двойных связей, от отношения начальных концентраций галоидалкилов (рис. 10, таблица) свидетельствуют о хорошем соблюдении уравнения (4). Тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах  $a/b - [A]_0/[B]_0$ , практически совпадает с отношением констант скоростей реакции Менштукина, определенных независимыми кинетическими измерениями. Этот результат доказывает, что реакция Менштукина действительно является лимитирующей стадией полимеризационного процесса. Иными словами, начиная с очень малых глубин превращения, выполняется условие

$$\frac{dm}{dt} = k_1x^2 - k_pnm_{st} - v_{in} = 0, \quad (5)$$

или, пренебрегая расходом мономера на инициирование

$$\frac{dm}{dt} = k_1x^2 - k_pnm_{st} = 0, \quad (6)$$

где  $m_{st}$  — стационарная концентрация химически активированного мономера (мономерной четвертичной соли).

Справедливость равенства (6) подтверждается еще и тем обстоятельством, что на любой стадии реакции, начиная с очень малых глубин превращения, продукт не содержит непрореагировавших двойных связей. Невыполнение условия (6) неизбежно привело бы к накоплению в системе мономерной четвертичной соли.

В ходе кинетического исследования нам удалось получить еще одно доказательство справедливости равенства (6) \*\*. Известно, что константы скорости реакций Менштукина, как и большинства гетеролитических процессов, сильно зависят от природы реакционной среды, в частности от

\* Часть работы, выполненная Т. И. Патрикеевой.

\*\* В этой части работы ряд экспериментов выполнил А. Г. Корсун.

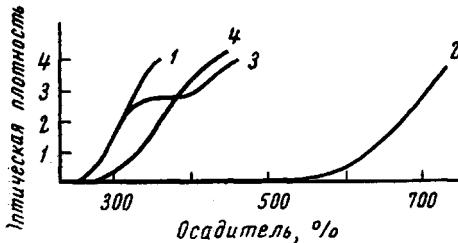


Рис. 9. Кривые турбидиметрического титрования

Обозначения см. в тексте

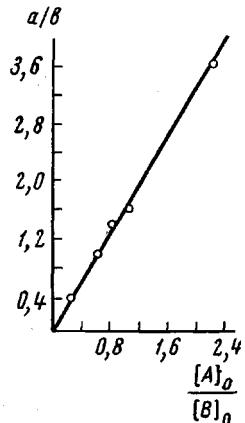


Рис. 10. Зависимость состава сополимера от отношения начальных концентраций галоидалкилов при полимеризации в системе 4-ВП — БЭ — хлористый аллил в бензоле, 40°

ее полярности. Поэтому изменение концентрации реагентов в системе в общем случае должно сопровождаться изменением константы скорости второго порядка. В частности, при проведении полимеризации в средах, не способных растворять образующийся полимер (бензол, нитробензол), полярность среды и, следовательно, константа скорости могут меняться с глубиной превращения вследствие обеднения реакционной среды 4-ВП и

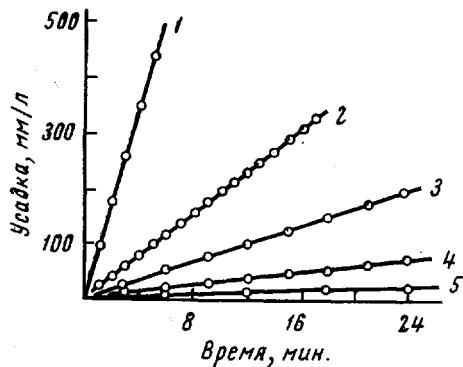


Рис. 11. Скорость полимеризации в системе 4-ВП-БЭ в зависимости от концентрации компонентов в исходной реакционной смеси, в бензole 60° [4-ВП] = [БЭ] (моль/л):

1 — 3,88, 2 — 2,76, 3 — 2,14, 4 — 1,42, 5 — 0,78

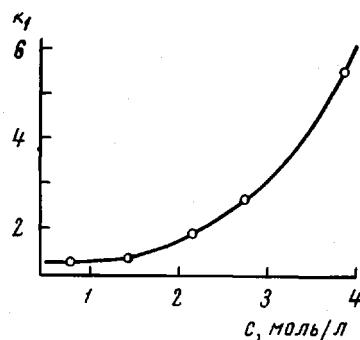


Рис. 12. Зависимость константы скорости  $k_1$  от концентрации компонентов ( $c \equiv x_0$ ) в исходной реакционной смеси при полимеризации в системе 4-ВП — БЭ, в бензоле, 60°. Константа скорости приведена в условных единицах.

галоидалкилом. Для дальнейшего рассмотрения существенно знать пределы этих изменений и найти растворитель, в котором константа скорости образования четвертичной соли не зависела бы от концентрации реагентов, т. е. не являлась бы функцией глубины превращения.

#### Зависимость состава сополимера от отношения начальных концентраций галоидалкилов \*

[A] <sub>0</sub> , моль/л	[B] <sub>0</sub> , моль/л	[A] <sub>0</sub> /[B] <sub>0</sub>	$a/b$ , эксперимен- тально найденное	$a/b$ , вычисленное из соотноше- ния констант
1,83	7,84	0,23	0,47	0,44
3,56	6,95	0,51	0,97	0,97
3,67	5,22	0,70	1,36	1,33
4,88	5,07	0,96	1,56	1,50
5,50	2,61	2,11	3,68	4,00

\*  $[A]_0 = [C_2H_5Br]$  в исходной смеси;  $[B]_0 = [CH_2=CH-CH_2Cl]$  в исходной смеси;  $a/b = \frac{[C_2H_5Br]}{[CH_2=CH-CH_2Cl]}$  в сополимере.

На рис. 11 приведены начальные участки кинетических кривых, полученных дилатометрическим методом при различных концентрациях мономеров, а на рис. 12 вычисленная по ним зависимость константы скорости второго порядка ( $k_1$ ) от концентрации 4-ВП (или равной ей концентрации галоидалкила) при проведении реакции между 4-ВП и БЭ в бензоле. Из графика видно, что  $k_1$ , существенно возрастающая в области высоких концентраций мономера, остается практически неизменной в области малых концентраций.

Чтобы подобрать растворитель, в котором реакция не «чувствовала» бы изменения концентрации реагирующих веществ, была определена скорость полимеризации в ряде произвольно выбранных смесей бензола и

нитробензола. Начальные линейные участки кинетических кривых представлены на рис. 13. На рис. 14 изображена зависимость константы скорости второго порядка от состава смешанного растворителя, вычисленная по данным рис. 13. Далее была изучена кинетика полимеризации в стехиометрической смеси 4-ВП и БЭ без растворителя (рис. 15) и вычислена константа скорости реакции. Значение

стехиометрической смеси 4-ВП и БЭ без растворителя (рис. 15) и вычислена константа скорости реакции. Значение

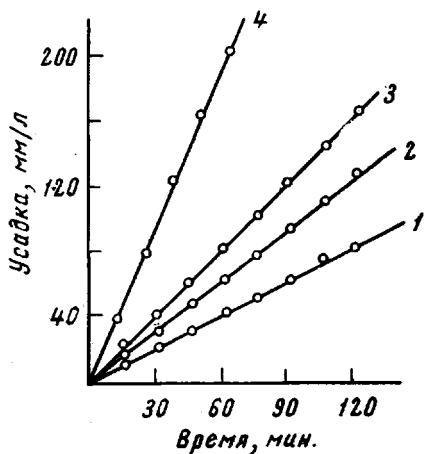


Рис. 13

Рис. 13. Скорость полимеризации в системе 4-ВП — БЭ в зависимости от состава нитробензол-бензольного растворителя, 40°, [4-ВП] = [БЭ] = 0,76 моль/л:

1 — 17,6% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> + 82,4% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; 2 — 26,4% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> + 73,6% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; 3 — 35,0% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> + 65,0% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; 4 — 59,8% C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> + 40,2% C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (в этом случае концентрация равна 0,315 моль/л)

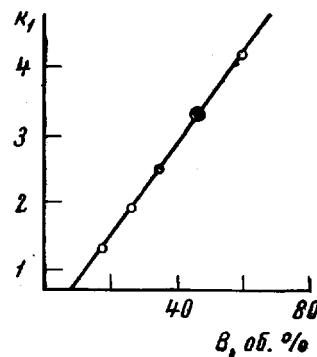


Рис. 14

Рис. 14. Зависимость константы скорости  $k_1$  полимеризации в системе 4-ВП — БЭ от состава нитробензол-бензольного растворителя

B — содержание нитробензола в растворителе

этой константы равно ординате точки, отмеченной кружком на рис. 14.

Таким образом, можно ожидать, что в растворителе, содержащем 47 об. % нитробензола и 53 об. % бензола (абсцисса точки, отмеченной кружком на рис. 14),  $k_1$  будет оставаться неизменной во всем интервале

концентраций мономеров. Эксперимент подтверждает это предположение. На рис. 16 представлена зависимость  $k_1$  от концентрации реагентов при полимеризации в смешанном растворителе. Видно, что величина константы практически совпадает для двух произвольно выбранных концентраций 4-ВП и БЭ и не отличается от соответствующей величины в отсутствие растворителя.

Таким образом, на основании совокупности фактов, полученных в результате кинетического исследования процесса полимеризации в системе 4-ВП — галоидалкилы в органических средах, установлено, что реакция образования четвертичной соли является лимитирующей стадией процесса и, следовательно, начиная с очень малых глубин превращения, соблюдается условие (6).

Это означает, что измерение суммарной скорости полимеризации в зависимости от различных факторов по существу, дает информацию только о влиянии этих факторов на элементарный акт образования реакционноспособного химически активированного мономера (реакция II). Никаких сведений о механизме инициирования, роста и ограничения цепей (если последнее

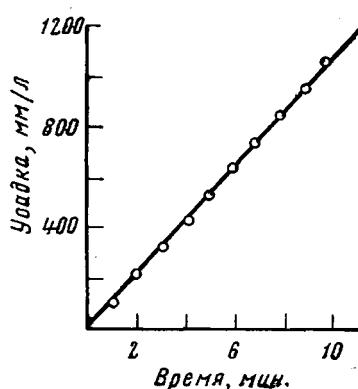


Рис. 15. Скорость реакции в системе 4-ВП — БЭ в отсутствие растворителя [4-ВП] = [БЭ] = 5,72 моль/л

различных факторов по существу, дает информацию только о влиянии этих факторов на элементарный акт образования реакционноспособного химически активированного мономера (реакция II). Никаких сведений о механизме инициирования, роста и ограничения цепей (если последнее

имеет место) получить таким путем невозможно. Эти элементарные процессы скрыты лимитирующей стадией.

Однако применительно к цепным полимеризационным процессам имеется еще один параметр, поддающийся экспериментальному определению. Это средняя длина цепей, образовавшихся в системе к моменту достижения некоторой глубины превращения  $q$ . Зависимость среднечислового коэффициента полимеризации ( $\bar{P}_n$ ) от глубины превращения в предположении различных возможных механизмов реакции может быть получена аналитически. Сопоставление эксперимента и теории в благоприятных случаях позволяет выбрать истинный механизм.

Рассмотрим вначале случай, когда инициирование осуществляется по мономолекулярному механизму (схема III). В предположении, что в системе не происходит обрыв и передача цепей, среднечисловой коэффициент полимеризации можно выразить уравнением:

$$\bar{P}_n = \frac{\Delta x}{N(q)} = \frac{x_0 q}{N(q)}, \quad (7)$$

где  $\Delta x$  — число молей заполимеризованного мономера,  $N(q)$  — число цепей, образовавшихся к моменту достижения глубины превращения  $q$ . Решение задачи сводится к нахождению  $N(q)$  как функции  $q$ . С этой целью необходимо решить систему уравнений (1), (2), (3), (6), которые принимая, что  $q = (x_0 - x) / x_0$ , можно привести к виду

$$\frac{dq}{dt} = k_1 x_0 (1 - q)^2, \quad (8)$$

$$k_1 x_0^2 (1 - q)^2 = k_p n m_{ct}, \quad (9)$$

$$\frac{dn}{dt} = k_{im} m_{ct}. \quad (10)$$

Поделив уравнение (10) на уравнение (8), получаем:

$$\frac{dn}{dq} = \frac{k_{im} m_{ct}}{k_1 x_0 (1 - q)^2}. \quad (11)$$

Теперь выражаем  $m$  из условия стационарности (6), подставляем в (11) и интегрируем:

$$\frac{dn}{dq} = \frac{k_{im} x_0}{k_p n}, \quad (12)$$

$$n = \sqrt{2} \frac{k_{im} x_0}{k_p^{1/2}} q^{1/2} = N(q)$$

Подставляя значение  $N(q)$  в уравнение (7), окончательно имеем:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{k_p^{1/2}}{k_{im}^{1/2}} x_0^{1/2} q^{1/2}. \quad (13)$$

Для нахождения зависимости среднечислового коэффициента полимеризации как функции глубины превращения в случае бимолекулярного инициирования при отсутствии ограничения цепей необходимо решить систему уравнений (1), (2'), (3), (6). Подставляя  $m$  из условия стацио-

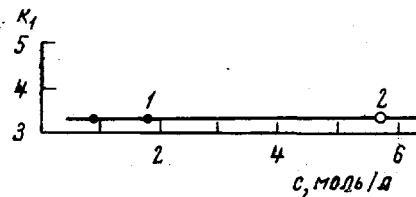


Рис. 16. Зависимость константы скорости  $k_1$  полимеризации в системе 4-ВП — БЭ от концентрации ( $c \equiv x_0$ ) компонентов в исходной реакционной смеси, 40°:

1 (черные точки) — в растворителе (47%  $C_6H_5NO_2 + 53\% C_6H_6$ ); 2 — в отсутствие растворителя

нарности (6) в уравнение (2'), получаем:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k_{n2} k_1 x_0^4 (1 - q)^4}{k_p^2 n^2} \quad (14)$$

делим уравнение (14) на уравнение (8) и интегрируем:

$$\frac{dn}{dq} = \frac{k_{n2} k_1 x_0^3}{k_p^2 n^2} (1 - q)^2, \quad (15)$$

$$n = \frac{k_{n2}^{1/3} k_1^{1/3} x_0}{k_p^{2/3}} [1 - (1 - q)^3]^{1/3} = N(q) \quad (16)$$

Наконец, подставляя значение  $N(q)$  из уравнения (16) в уравнение (7), окончательно имеем:

$$\bar{P}_n = \frac{k_p^{2/3}}{k_{n2}^{1/2} k_1^{1/3}} \frac{q}{[1 - (1 - q)^3]^{1/3}}. \quad (17)$$

На рис. 17 и 18 приведены графики зависимости  $\bar{P}_n$  от  $q$ , построенные по уравнениям (13) и (17). Как видно, в предположении отсутствия обрыва

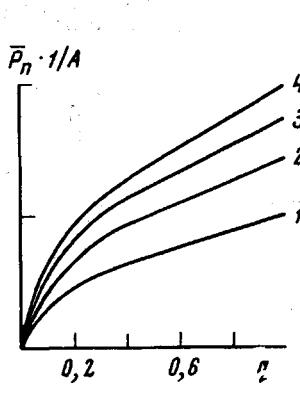


Рис. 17. Теоретическая зависимость  $\bar{P}_n$  от  $q$  и  $x_0$  при мономолекулярном инициировании в отсутствие обрыва,  $\bar{P}_n = A x_0^{4/3} q^{4/3}$   
 1 —  $x_0 = 1$ ; 2 —  $x_0 = 2$ ; 3 —  $x_0 = 3$ ;  
 4 —  $x_0 = 4$   
 (Цена деления на ординате 1 условных единиц)

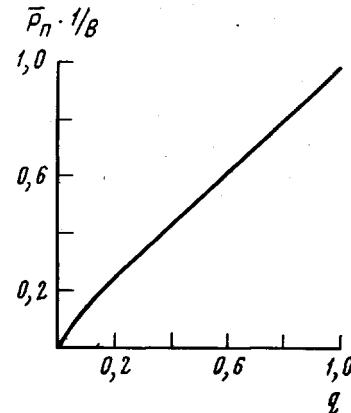
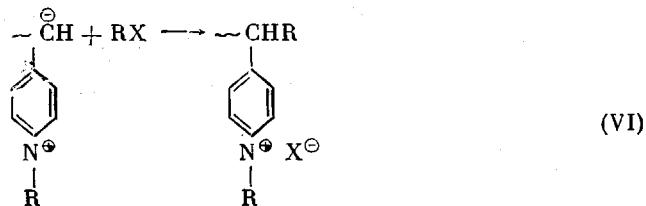


Рис. 18. Теоретическая зависимость  $\bar{P}_n$  от  $q$  при бимолекулярном инициировании в отсутствие обрыва,  $\bar{P}_n = B \cdot q / [1 - (1 - q)^3]^{1/3}$ .  $q$  — Глубина превращения

и передачи цепи, теоретическая зависимость  $\bar{P}_n$  от  $q$  как в случае мономолекулярного, так и в случае бимолекулярного инициирования характеризуется возрастанием среднечислового коэффициента полимеризации с глубиной превращения. Из уравнений (13) и (17) следует, однако, что в случае мономолекулярного инициирования при фиксированной глубине превращения коэффициент полимеризации должен быть тем выше, чем выше начальные концентрации 4-ВП и галоидалкила ( $x_0$ ). В случае бимолекулярного инициирования  $\bar{P}_n$  не должно зависеть от  $x_0$ .

На рис. 19 (кривые 1—3) представлены графики зависимости характеристической вязкости полимеров, полученных при взаимодействии 4-ВП с БЭ в бензole, от глубины превращения исходных реагентов. Видно, что характеристическая вязкость и, следовательно, коэффициент полимеризации возрастают с глубиной превращения и начальной концентрацией 4-ВП и БЭ ( $x_0$ ). Это указывает на мономолекулярный механизм инициирования.

При полимеризации в смешанном растворителе (бензол + нитробензол) характеристическая вязкость не возрастает с глубиной превращения (рис. 19, кривая 4). Это можно объяснить, если принять, что в полярной среде имеет место обрыв цепей. Можно предположить, что обрыв происходит на молекулах галоидалкила, не успевших вступить в реакцию Меншушкина, по схеме



Скорость этого процесса

$$v_0 = k_0 n_{\text{ст}} x, \quad (18)$$

где  $k_0$  — константа скорости обрыва.

В стационарном состоянии при мономолекулярном инициировании:

$$\frac{dn}{dt} = k_{ii} m - k_0 n_{\text{ст}} x = 0. \quad (19)$$

При бимолекулярном инициировании

$$\frac{dn}{dt} = k_{ii}^2 m^2 - k_0 n_{\text{ст}} x = 0, \quad (20)$$

где  $n_{\text{ст}}$  — стационарная концентрация растущих цепей (активных центров).

Скорость образования полимерных цепей в системе можно выразить уравнением:

$$\frac{dN(q)}{dt} = k_0 n_{\text{ст}} x = k_1 n_{\text{ст}} x_0 (1 - q), \quad (21)$$

Поделив уравнение (21) на уравнение (8), получаем:

$$\frac{dN(q)}{dq} = \frac{k_0 n_{\text{ст}}}{k_1 (1 - q)}. \quad (22)$$

Для нахождения  $n_{\text{ст}}$  в случае мономолекулярного инициирования, выразим  $m_{\text{ст}}$  и  $n_{\text{ст}}$  из условий стационарности (6) и (19)

$$m_{\text{ст}} = \frac{k_1 x_0^2 (1 - q)^2}{k_p n_{\text{ст}}} = \frac{k_0 n_{\text{ст}} x_0 (1 - q)}{k_{ii}}. \quad (23)$$

Откуда

$$n_{\text{ст}} = \frac{k_{ii}^{1/2} k_1^{1/2} x_0^{1/2}}{k_p^{1/2} k_0^{1/2}} (1 - q)^{1/2}. \quad (24)$$

Подставляя  $n_{\text{ст}}$  из уравнения (24) в уравнение (22) и интегрируя, получаем общее число макромолекул, образовавшихся в системе при глубине превращения  $q$ :

$$N(q) = \frac{2 k_{ii}^{1/2} k_0^{1/2}}{k_p^{1/2} k_1^{1/2}} x_0^{1/2} [1 - (1 - q)^{1/2}]. \quad (25)$$

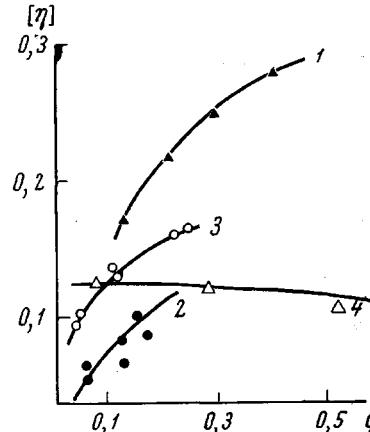


Рис. 19. Зависимость характеристической вязкости от глубины превращения ( $q$ ) для продуктов полимеризации в системе 4-БП — БЭ

Условия реакции ([4-БП] = [БЭ] моль/л, растворитель, температура): 1 — 3,  $C_6H_6$ , 20°; 2 — 0,45,  $C_6H_6$ , 50°; 3 — 2,86,  $C_6H_6NO_2$ , 50°; 4 — 2,86, (47%  $C_6H_6NO_2$  + 53%  $C_6H_6$ ), 50°

Наконец, подставляя вместо  $N(q)$  в уравнение (7), его выражение из уравнения (25), окончательно имеем:

$$\bar{P}_n = \frac{k_1^{1/2} k_p^{1/2}}{2k_0^{1/2} k_{i2}^{1/2}} \frac{x_0^{1/2} q}{[1 - (1 - q)^{1/2}]} \quad (26)$$

Для случая бимолекулярного инициирования  $n_{ct}$  находим, воспользовавшись условиями стационарности (6) и (20):

$$n_{ct} = \frac{k_1 x_0^2 (1 - q)^2}{k_p n_{ct}} = \frac{k_0^{1/2} n_{ct} x_0^{1/2} (1 - q)^{1/2}}{k_{i2}^{1/2}} \quad (27)$$

Откуда

$$n_{ct} = \frac{k_1^{2/3} k_{i2}^{1/3} x_0 (1 - q)}{k_p^{2/3} k_0^{1/3}} \quad (28)$$

Подставляя значение  $n_{ct}$  в уравнение (22) и интегрируя, получаем:

$$N(q) = \frac{k_{i2}^{1/3} k_0^{1/3}}{k_1^{1/3} k_p^{2/3}} x_0 q \quad (29)$$

Подставляя выражение  $N(q)$  в уравнение (7) имеем:

$$\bar{P}_n = \frac{k_1^{1/3} k_p^{2/3}}{k_{i2}^{1/3} k_0^{2/3}} \quad (30)$$

Таким образом, при мономолекулярном инициировании и обрыве на галоидалкиле теория предсказывает медленное уменьшение  $\bar{P}_n$  с глубиной превращения в соответствии с уравнением (26). Существенно, однако, что при фиксированной глубине превращения, как и в случае мономолекулярного инициирования без обрыва,  $\bar{P}_n$  должен быть тем больше, чем выше начальная концентрация 4-ВП и галоидалкилов.

В случае бимолекулярного инициирования и обрыва на галоидалкиле среднечисловой коэффициент полимеризации не должен зависеть ни от глубины превращения, ни от начальной концентрации мономеров (уравнение (30)).

Рис. 20. а — теоретическая зависимость  $\bar{P}_n$  от  $x_0$  ( $q = \text{const}$ ) при мономолекулярном инициировании с учетом обрыва  
 $\bar{P}_n = A x_0^{1/2} q / [1 - (1 - q)^{1/2}]$ ;  
б — экспериментальная зависимость  $[\eta]$  от  $x_0$  ( $q = 0,1$ ) для продуктов полимеризации в системе 4-ВП — БЭ, растворитель 47%  $C_6H_5NO_2 + 53\%$   $C_6H_6$ , 50°.  
 $q$  — Глубина превращения  
(Цена деления на ординате 0,1)

Фигуре изображена теоретическая зависимость  $\bar{P}_n$  от  $x_0$  (при  $q = \text{const}$ ), построенная по уравнению (26). Рост экспериментальных значений характеристической вязкости с увеличением начальной концентрации 4-ВП позволяет принять мономолекулярный механизм инициирования при полимеризации в смешанном растворителе.

В заключение попытаемся оценить возможную роль некоторых факторов, не учтенных при кинетическом анализе. Полимеры, образующиеся

при взаимодействии 4-ВП с галоидалкилами, нерастворимы в средах, где проводились кинетические измерения. В связи с этим, при вычислении констант скоростей по экспериментальным кривым следовало бы вводить поправку на изменение реакционного объема вследствие осаждения продукта реакции. Однако при малых  $q$  эта поправка невелика, а поскольку значения констант скоростей определяли по начальным линейным участкам кинетических кривых, ее можно вообще пренебречь. Уравнения, описывающие зависимость  $\bar{P}_n$  от  $q$ , также выведены без учета изменения объема реакционной системы с глубиной превращения. Однако, поскольку неизвестна связь характеристической вязкости полимера с его молекулярным весом, количественная проверка теории, для которой было бы важно учесть это изменение, не производилась. Для качественного сопоставления теоретической и экспериментальной зависимостей введение поправки, разумеется, не имеет значения. С нерастворимостью полимера может быть связано еще одно осложнение, о котором следует упомянуть. Предложенный выше механизм полимеризации в неполярных средах предусматривает образование и рост «живых» цепей. Это обстоятельство подтверждается увеличением характеристической вязкости полимера с глубиной превращения, которое наблюдается экспериментально. Осаждение полимера может приводить к «захоронению» части активных центров в массе осадка, однако это должно было бы лишь несколько замедлить увеличение молекулярного веса в ходе реакции по сравнению с предсказываемым теорией, что несущественно для качественного рассмотрения.

При теоретическом рассмотрении не учитывалось изменение полярности среды с глубиной превращения, которое, вообще говоря, может приводить к изменению величины констант скоростей, входящих в кинетические уравнения. В части описанных опытов неопределенность была устранена специальным подбором состава растворителя (см. выше). При полимеризации в бензоле константа скорости реакции Меншуткина сильно зависит от концентрации реагентов в области концентраций выше 2,2–3 моль/л. При меньших значениях такая зависимость утрачивается. Оказалось, что возрастание характеристической вязкости с глубиной превращения наблюдается как при  $x = 2,86$  моль/л, так и при  $x = 0,45$  моль/л (см. рис. 19); следовательно, этот важный для обоснования механизма факт трудно приписать изменению полярности среды в ходе реакции.

### Выводы

1. Установлено, что химическая активация 4-винилпиридина, достигаемая в результате взаимодействия его с галоидалками в органических средах, приводит к спонтанной полимеризации образующихся четвертичных солей.

2. Показано, что полимеризация не обнаруживает закономерности, присущие радикальным и обычным ионным реакциям, а носит специфический характер, в силу которого в полимер превращаются только молекулы 4-винилпиридина, вступившие в реакцию Меншуткина.

3. Предложен механизм реакции, согласно которому полимеризацию ведут цвиттерионы, образующиеся благодаря сильной поляризации двойной связи при появлении в молекуле мономера четвертичного положительно заряженного атома азота.

4. Установлено, что реакция Меншуткина является лимитирующей стадией полимерационного процесса.

5. Найдено, что в зависимости от полярности органической среды наблюдается некоторое различие в механизме полимеризации, которое сводится к тому, что в малополярных средах инициирование происходит

по мономолекулярному механизму и рост по механизму «живых» цепей, в то время как в полярных средах осуществляется обрыв цепей на молекулах галоидалкила, не успевших вступить в реакцию Меншуткина.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию  
5 IX 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Е. Ф. Разводовский, Докл. АН СССР, 160, 3, 604, 1965.
2. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Т. И. Патрикеева, О. В. Каргина, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 129; J. Polymer Sci., C16, 1079, 1967.
3. C. Liang, S. Krimm, J. Polymer Sci., 27, 241, 1958.
4. H. A. Меншуткин, Z. Phys. Chem., 6, 41, 1890; ibid., 34, 157, 1900; ЖРФХО, 35, 610, 1903; там же, 38, 3, 1906; там же, 39, 102, 1907.
5. H. Essex, O. Gelormini, J. Amer. Chem. Soc., 48, 882, 1926.
6. C. A. Winkler, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1935, 1147.
7. K. J. Laidler, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1938, 858.
8. K. J. Laidler, J. Chem. Soc., 1938, 1786.
9. D. P. Evans, H. Watson, P. Williams, J. Chem. Soc., 1939, 1345.
10. H. C. Brown, A. Cahen, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1745, 1954.

#### SPECIFIC POLYMERIZATION OF 4-VINYLPYRIDINE SALTS

V. A. Kabanov, K. V. Aliev, V. A. Kargin

##### Summary

Chemical activation of 4-vinylpyridine (4-VP) resulted from its reaction with alkylhalides in organic media brings to spontaneous polymerization of the forming quaternary salts. Polymerization does not expose behavior typical for radical and ordinary ionic reactions but proceeds on specific mechanism according to which only molecules of 4-VP quaternized on Menshutkin's reaction are polymerized. Polymerization occurs through zwitter-ions rising owing to strong polarization of double bond at appearance of positively charged nitrogen atom in monomer molecule. Menshutkin's reaction has been shown to be rate determining step of polymerization. In dependence on polarity of organic medium certain difference in polymerization mechanisms is observed. In non polar medium initiation is monomolecular and there is no chain termination. In polar media chain termination occurs on alkylhalides molecules not participated yet in Menshutkin's reaction.