

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XII

## СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 12

УДК 66.095.26 + 541.127

### ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*A. B. Ангелова, Ю. Л. Спирин, Р. Е. Ковалъчук*

Влияние растворителей и комплексообразователей на радикальную полимеризацию и сополимеризацию мономеров стало объектом исследования сравнительно недавно.

В большинстве опубликованных работ изучали влияние среды на полярные мономеры, такие, как метилметакрилат, винилпиридины и пр. [1]. В этих системах влияние растворителей или комплексообразователей определяется их взаимодействием с мономером и радикалом через заместитель, что по существу эквивалентно изменению природы заместителя. Осложняющим обстоятельством по сравнению с полимеризацией индивидуальных мономеров является необходимость учета изменения энергии взаимодействия растворителя или комплексообразователя с заместителем в ходе реакции и возможности обмена комплексообразователем при его недостатке между мономером, радикалом и полимером.

Взаимодействие среды с полярными мономерами может осуществляться по разным механизмам и, следовательно, если характеризовать реакционность мономеров и радикалов в  $Q' - e$  (или  $Q - e$ )-схеме [2], это может приводить к изменению параметров  $Q'(Q)$  и  $e$  или обоих вместе. Можно полагать, что в случае взаимодействия мономера через заместитель со средой по ионному механизму изменение реакционности мономера будет определяться изменением  $e$ , в то время как изменение  $Q$  будет мало.

Взаимодействие 2-метил-5-винилпиридина (МВП) и метакриловой кислоты (МАК) с растворителями через водородную связь должно отвечать этим условиям. Согласно [2], константа скорости роста цепи  $k_p$  МВП ( $e = -0,8$ ) должна возрастать при увеличении кислотности растворителя до значения  $e \approx 0,6$  и падать при дальнейшем повышении кислотности растворителя.  $k_p$  для МАК ( $e = 0,6$ ) должна уменьшаться при возрастании основности растворителя. В соответствии с этим нами исследовалась полимеризация МВП и МАК в растворителях, имеющих разные кислотно-основные свойства.

#### Экспериментальная часть

МВП (технический) перегоняли с дефлэгматором высотой 0,5 м в вакууме над гранулированным KOH и отбирали фракцию с т. кип. = 75°/15 мм. Затем мономер дважды переконденсировали при  $P_{rot} = 10^{-2} - 10^{-3}$  мм из частично заполимеризованных (~5%) над динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) образцов.  $n_D^{20}$  1,5452; контракция при полимеризации, определенная по разности плотностей мономера и полимера, равна 18 мл/моль.

МАК (техническая) очищали так же, как МВП, т. кип. 68°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,431; контракция равна 17 мл/моль [3].

ДАК трижды перекристаллизовывали из этанола. Константу распада  $\lambda$  принимали равной  $1,58 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-30800/RT)$  сек<sup>-1</sup>, а эффективность инициирования  $f = 0,7$  [3].

Метанол (химически чистый) фракционировали на колонке.

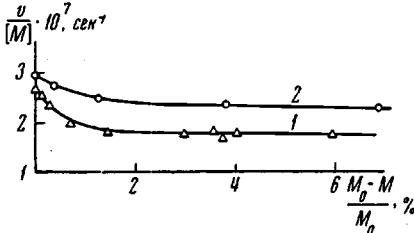
Уксусную кислоту (ледянку) перегоняли и затем дважды вымораживали.

Диметилформамид (ДМФА), чистый, перегоняли, отбирали фракцию с т. кип. 151–153°, кипятили 6–8 час. с толуилендиизопианатом и перегоняли.

Пиридин (чистый) кипятили 6–8 час. над гранулированным KOH и перегоняли.

Молекулярные веса поливинилдиридина (ПМВП), дважды переосажденного из бензольного раствора в петролейный эфир, рассчитывали из значений характеристической вязкости в метаноле по формуле  $[\eta]_{25} = 6,17 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,615}$  [4]. Соль ПМВП с уксусной кислотой для измерения молекулярного веса переводили в ПМВП раствором едкого натра. ИК-спектр полученного продукта полностью идентичен спектру ПМВП, заполимеризованного в массе.

Конверсию при полимеризации определяли дилатометрическим методом с точностью измерения изменения объема системы катетометром КМ-6, равной  $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$  (диаметр капилляра дилатометра – 0,56 мм), при термостатировании с точностью  $\pm 0,002^\circ$ .



Зависимость скорости полимеризации МВП от глубины превращения, 20°:

1 — в массе,  $[M] = 8,02 \text{ моль/л}$ ,  $[I] = 0,0068 \text{ моль/л}$ ;  
2 — в метанольном растворе,  $[M] = 4,83 \text{ моль/л}$ ,  $[I] = 0,0062 \text{ моль/л}$

метаноле, водно-метанольной (50:50) смеси и уксусной кислоте при 20° и инициировании ДАК. Измерения проводили по достижении стационарной скорости процесса (рисунок).

Порядок зависимости скорости полимеризации МВП от скорости инициирования оказался равным  $0,5 \pm 0,08$ . Условия полимеризации и полученные данные приведены в табл. 1. Отметим, что МВП имеет относительно высокую темновую скорость в отсутствие инициатора, а также оказался способным к фотополимеризации при облучении светом с  $\lambda = 365 \text{ мкм}$ , о чем судили по наличию полимеризации при облучении лампой ПРК-2 через фильтр из оконного стекла, импульсное облучение — фотогенератором FIL-40.

Полимеризацию МВП проводили в массе, смеси и уксусной кислоте при 20° и инициировании светом проводили лампой ПРК-2 с фильтром из оконного стекла, импульсное облучение — фотогенератором FIL-40.

Как видно, константы скоростей полимеризации зависят от природы растворителя (табл. 1).

Скорость полимеризации при 60°, отнесенная к единице концентрации мономера ( $v/[M]$ ), при прочих равных условиях возрастает в ряду растворителей: толуол, метанол, уксусная кислота, что также отражается на молекулярных весах полученных полимеров (табл. 2).

Данные по полимеризации МАК приведены в табл. 3, из которой видно, что скорость полимеризации и константы процесса практически одинаковы в метаноле и пиридине и меняются при переходе к ДМФА.

### Обсуждение результатов

По электронной структуре МВП близок к стиролу, отличаясь от него большей поляризацией двойной связи на заместитель. Этим можно объяснить более высокую способность МВП к самопроизвольной полимеризации по сравнению со стиролом. Из данных табл. 1 при 20° для МВП имеем  $v_n = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л} \cdot \text{сек}$ , в то время как для стирола при экстраполяции данных Шульца [6] к 20° находим  $v_n = 5,7 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л} \cdot \text{сек}$ , т. е. почти на два порядка меньше. Так же, как и стирол, МВП полимеризуется при облучении светом с  $\lambda = 365 \text{ мкм}$ , т. е. в области, в которой поглощение мономера не обнаруживается [7]. Аналогия в поведении МВП и стирола, видимо, вызвана общим механизмом термо- и фотоинициирования сопряженных мономеров через триплетное состояние по [3].

Таблица 1

## Полимеризация МВП при 20°

Растворитель	[M], моль/л	[I], моль/л	$\frac{v}{[M]} \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	$k_p \cdot 10^4$ , л/моль·сек <sup>1/2</sup>	$k_p \cdot 10^4$ , л/моль·сек <sup>1/2</sup>	$k_p^2 / k_o$ , л/моль <sup>2</sup> ·сек	$k_o \cdot 10^{-7}$ , л/моль·сек	$E_a$ , ккал/моль
Масса	8,02	0	0,91	—	—	—	—	19,2
	8,02	0,0065	1,86	1,2	1,65	87,3	5,3	—
Метанол	4,89	0	1,37	—	—	—	—	19,6
	1,95	0,0071	2,6	1,5	1,85	122	6,6	—
50%-ный (моли) водный метанол	4,83	0,0062	2,5	1,8	2,35	138	5,9	—
	4,95	0,0078	5,6	3,2	4,90	209	4,3	—
Уксусная кислота	4,01	0,0057	2,1	1,60	14,8	17,3	0,12	—

\*  $\frac{k_p}{k_o^{1/2}} = \frac{(v^* - v_p^*)^{1/2}}{[M] \cdot v_i^{1/2}}$ , где  $v_T$  — скорость полимеризации в отсутствие ДАК,  $v_i$  — скорость инициирования ДАК.

Таблица 2

## Влияние среды на молекулярные веса ПМВП, полученного при 60°

Растворитель	[M], моль/л	[I], моль/л	$\frac{v}{[M]} \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	$[\eta]_{25}$ , д.л/г	$M_w$
Толуол	3,14	0,00726	1,1	0,58	67 700
Метанол	4,83	0,01165	1,7	0,75	105 000
Уксусная кислота	4,91	0,00975	4,7	0,83	126 000

Таблица 3

## Полимеризация МАК при 10°

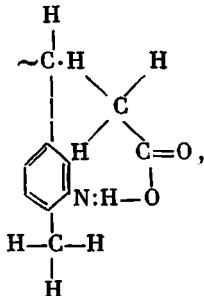
Растворитель	[M], моль/л	[I], моль/л	$\frac{v}{[M]} \cdot 10^7$ , сек <sup>-1</sup>	$k_p / k_o^{1/2}$ , л/моль·сек <sup>1/2</sup>	$k_p / k_o \cdot 10^8$	$k_p$ , л/моль·сек	$k_o \cdot 10^{-7}$ , л/моль·сек
Метанол	2,72	0,003	3,55	0,085	1,4	517	3,7
Пиридин	2,42	0,0015	3,76	0,11	2,3	527	2,3
ДМФА	2,29	0,0021	0,46	0,013	0,6	28	0,44

Из табл. 1 видно, что  $k_p$  МВП возрастает при переходе от полимеризации в массе к полимеризации в метаноле и водно-метанольной смеси и падает при полимеризации в уксусной кислоте. Из данных по сополимеризации [8] следует, что изменение растворителя приводит к изменению параметра  $e$  мономера от  $e = -0,8$  при полимеризации в массе до  $e = -0,2$  при полимеризации в уксусной кислоте. Данные по влиянию метанола и водного метанола на  $e$  МВП в литературе отсутствуют, но, исходя из кислотных свойств этих растворителей и действия на 2-винилпиридин [9], можно полагать, что величина  $e$  в них имеет промежуточное значение между  $-0,8$  и  $-0,2$  и для чистого метанола изменение меньше, чем для его водного раствора.

Согласно развивающимся в [2] представлениям,  $k_p$  для МВП должна повышаться при увеличении  $e$ , что и наблюдается при переходе от полимери-

зации в массе к полимеризации в метаноле и водном метаноле. Понижение  $k_p$  в уксусной кислоте, очевидно, связано со стерическими взаимодействиями, так как наблюдается значительно больше, чем для  $k_p$ , падение  $k_o$  (на 2 порядка) по сравнению с  $k_o$  в массе и метанольном растворе. Суммарный эффект изменения  $k_p$  и  $k_o$  обусловливает небольшое возрастание  $k_p / k_o^{1/2}$ .

Комплекс радикала МВП с уксусной кислотой имеет, видимо, следующую структуру:



в которой взаимодействию радикала и мономера в некоторой степени препятствует  $\text{CH}_3$ -группа уксусной кислоты, что приводит к снижению  $k_p$ . Естественно, что взаимодействие двух таких радикалов в реакции обрыва цепи затруднено в большей степени, чем радикала и мономера, т. е. изменение  $k_o$  должно превышать изменение  $k_p$ , что и наблюдается на опыте.

Полимеризация МАК в метаноле, ДМФА и пиридине подчиняется обычным кинетическим закономерностям. При условии преобладающего взаимодействия растворителей с МАК по водородным связям и, исходя из основности растворителей, следовало ожидать увеличения плотности электронов на двойной связи МАК, если оно вообще должно происходить, в ряду метанол, ДМФА, пиридин и в этом же ряду должно наблюдаться уменьшение  $k_p$ . Однако из табл. 3 видно, что в метаноле и пиридине  $k_p$  практически одинаковы, в то время как в ДМФА наблюдается существенное уменьшение  $k_p$ . Имеющиеся в литературе данные по сополимеризации МАК со стиролом и метилметакрилатом указывают, что в растворе ДМФА по сравнению с полимеризацией в массе наблюдается существенное уменьшение величины  $e$  и одновременное уменьшение  $Q$  [1]. Сведений о сополимеризации МАК в пиридине и метаноле не имеется, но можно полагать, что относительное изменение свойств МАК в метаноле и пиридине, взаимодействующих с МАК по водородным связям, мало и практически не отражается на  $k_p$ , тем более что в области значений  $e = 0,6$   $k_p$  малочувствительна к изменению  $e$  [2]. Значительное влияние ДМФА на  $k_p$  вызвано более сложной природой взаимодействия ДМФА с МАК. Косвенным подтверждением этого является изменение  $Q$ , указывающее на уменьшение энергии сопряжения в МАК.

О состоянии МАК в растворе иногда можно также судить по ИК-спектрам [10]. Исследование ИК-спектров МАК показало, что в метаноле и пиридине частоты полос поглощения  $\text{C}=\text{C}$ - и  $\text{C}=\text{O}$ -связей одинаковы и равны соответственно  $1625-1630$  и  $1690 \text{ см}^{-1}$ . В ДМФА наблюдается небольшое изменение частот:  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1640 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1700 \text{ см}^{-1}$ , что в какой-то мере подтверждает специфическое поведение ДМФА по отношению к МАК.

Данные по полимеризации МАК в ДМФА также с достоверностью указывают на значительное влияние полярности  $e$  двойной связи на реакционность мономера. Это следует из того, что суммарное влияние ДМФА, слагающееся из понижения  $e$  и  $Q$ , приводит к понижению  $k_p$ . Поскольку уменьшение  $Q$  обычно приводит к повышению  $k_p$  [3], можно заключить, что наблюдаемое понижение  $k_p$  обязано полярному эффекту.

## Выходы

1. Исследовано влияние растворителей на кинетические константы полимеризации 2-метил-5-винилпиридина и метакриловой кислоты. Выяснено, что для обоих мономеров наблюдается изменение  $k_p$  при изменении полярности двойной связи, происходящем из-за взаимодействия мономера с растворителями.

2. В качественной форме взаимосвязь  $k_p$  и полярности двойной связи соответствует предложенной ранее зависимости [2].

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
22 VIII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Спирин, Успехи химии, 7, 1201, 1969.
2. Ю. Л. Спирин, Кинетика и катализ, 8, 38, 1968.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
4. А. В. Топчиев, М. М. Кусаков, Т. Д. Калюжная, Н. Н. Капцов, А. Ю. Кошевник, Э. А. Разумовская, Нефтехимия, 3, 90, 1963.
5. Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцимирская, Ж. теорет. и экспер. химии, 4, 849 (1968).
6. G. Schulz, A. D. Dinglinger, E. Husemann, Z. phys. Chem., 43B, 385, 1939.
7. В. С. Фихтенгольц, Р. В. Золотарева, Ю. А. Львов, Атлас ультрафиолетовых спектров поглощения веществ, изд-во «Химия», 1965.
8. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., Б10, 57, 1968.
9. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. Н. Вахрушева, Докл. АН СССР, 154, 1135, 1964.
10. М. И. Батуев, А. С. Онищенко, А. Д. Матвеева, Н. И. Аронова, Ж. органич. химии, 2, 657, 1960.

---

## EFFECT OF MEDIUM ON RADICAL POLYMERIZATION OF 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE AND METHACRYLIC ACID

*A. V. Angelova, Yu. L. Spirin, R. E. Koval'chuk*

### Summary

Effect of solvents on the kinetic parameters of polymerization of 2-methyl-5-vinylpyridine and methacrylic acid has been studied. In both cases changes of  $k_p$  at variation of polarities of the double bonds due to interaction with solvents have been observed. In qualitative form the observed dependences are in accord with the general dependences valid for the other monomers.

---