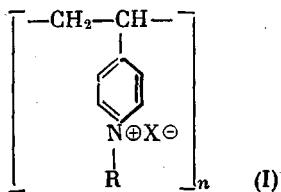


УДК 541.(64+24):678.745

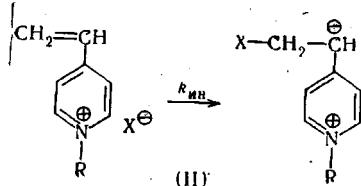
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЕСА И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВЫЕ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПРИ СПОНТАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ
4-ВИНИЛПИРИДИНА С БРОМИСТЫМ ЭТИЛОМ В СРЕДЕ БЕНЗОЛА

М. И. Мустафаев, К. В. Алиев, В. А. Кабанов

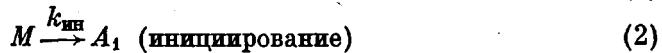
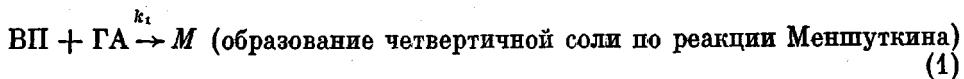
Ранее было показано [1], что 4-винилпиридин (ВП) при алкилировании его галоидалкилами (ГА) самопроизвольно полимеризуется с образованием полимерных четвертичных солей общей формулы:



В работах [4—5] подробно изучена кинетика процесса и предложен механизм полимеризации, согласно которому рост цепей ведут активные центры, образующиеся в результате внутримолекулярной перегруппировки в молекуле мономерной четвертичной соли ВП:



Кинетическая схема полимеризации в неполярных средах, в частности в бензоле, может быть представлена совокупностью следующих элементарных реакций:



где M — молекула четвертичной соли, A_1 — активный центр единичной длины, A_n — активный центр, содержащий n мономерных звеньев, а k_1 , $k_{\text{ин}}$, k_p — константы скоростей соответствующих элементарных реакций.

Отличительная особенность полимеризации солей ВП в органических средах заключается в том, что первая стадия — реакция Меншуткина — является лимитирующей, и поэтому изучение кинетики процесса не дает

никаких сведений о механизмах инициирования, роста цепей и влиянии условий протекания полимеризации на оба акта.

Указанная трудность была обойдена в работе [4], где экспериментально установленная зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от глубины превращения q качественно сопоставлялась с аналитически установленной зависимостью среднечисловой степени полимеризации от q в предположении различных возможных механизмов. Таким образом удалось найти порядок инициирования, а также показать, что при полимеризации четвер-

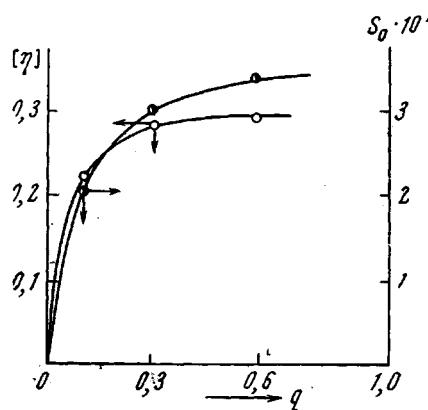


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ и константы седиментации S_0 от глубины превращения q

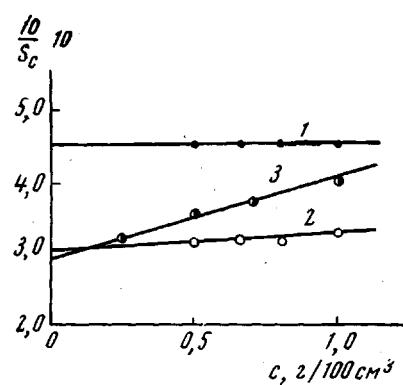


Рис. 2. Экстраполяция значений S_0 к бесконечному разбавлению при $q = 0,1$ (1); 0,3 (2) и 0,6 (3)

тических солей ВП в бензоле реакции ограничения растущих активных центров, по-видимому, не происходят, и, следовательно, рост осуществляется по механизму «живых» цепей.

Однако для более строгого доказательства предполагаемого механизма, количественной оценки элементарных констант и выявления ряда факторов, связанных с условиями протекания процесса и влияющих на величины этих констант, необходимо знание абсолютных значений молекулярных весов, а также установление характера изменения молекулярно-весового распределения (МВР) с глубиной превращения.

В данной работе изложены результаты теоретического расчета МВР полимеров, образующихся в результате спонтанной полимеризации четвертичных солей 4-винилпиридина с галоидалкилами в бензоле, которые сопоставлены с экспериментальными данными, полученными при исследовании МВР на аналитической ультрацентрифуге.

Экспериментальная часть

Реакцию ВП с бромистым этилом (мольное соотношение 1:1) проводили в бензоле в атмосфере азота. Начальная концентрация ВП и ГА составляла 2,86 моль/л, температура полимеризации 50°, глубина превращения 10, 30 и 60%. По истечении заданного времени реакции ампулу вскрывали и содержимое переносили в бензол. Осадок отделяли от бензола и непрореагировавших мономеров центрифугированием, после чего полимер многократно промывали диэтиловым эфиром. Затем полимер переносили в бюкс и высушивали в вакуумном шкафу до постоянного веса.

Характеристические вязкости полученных образцов определяли в растворе 0,1 н. КBr при 25° в вискозиметре Уббелоде. Вычисленные значения $[\eta]$ приведены в табл. 1 и на рис. 1. Парциальный удельный объем полимера V_{sp} определяли измерением плотностей чистого растворителя и раствора полимера; вычисления производили по формуле, приведенной в работе [6]

$$V_{sp} = V_a \left[\frac{1}{m} - \frac{100}{p} \left(\frac{1}{m_0} - \frac{1}{m} \right) \right], \quad (4)$$

где m — вес раствора в микрометре, m_0 — вес растворителя, $p / 100 = gV_a / m$, V_a —

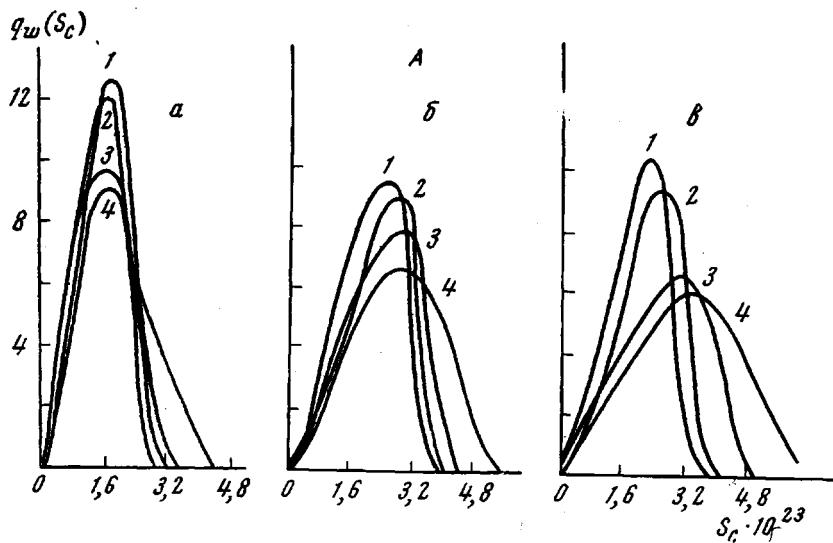


Рис. 3. А — Дифференциальные кривые распределения $q_w(S_c)$ для поли-4-ВПБЭ при разных концентрациях c и разных q ; Б — интегральные кривые распределения седиментационных коэффициентов $W(S_c)$ для разных начальных концентраций растворов в 0,1 н. КВг и разных q

$c, \text{ г}/1000 \text{ см}^3$; 1 — 1; 2 — 0,7; 3 — 0,5; 4 — после экстраполяции; $q = 0,1$ (а); 0,3 (б) и 0,6 (в)

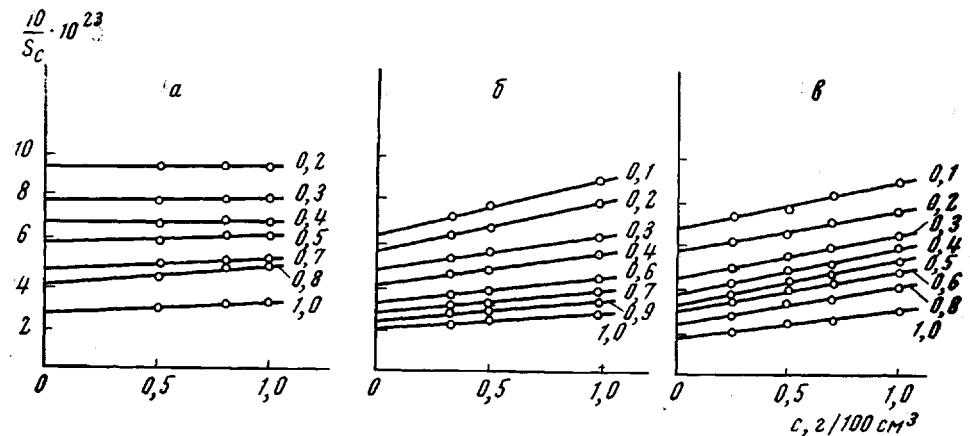


Рис. 4. Экстраполяция узловых значений S_c к бесконечному разбавлению при графическом фракционировании $q = 0,1$ (а), 0,3 (б) и 0,6 (в). Цифры на прямых соответствуют отрезкам оси ординат рис. 3Б

объем пикнометра, g — концентрация полимера в г/мл . Для всех образцов поли-4-винилпиридина с бромистым этилом (поли-4-ВПБЭ) величина V_{sp} оказалась равной $0,625 \pm 0,022 \text{ см}^3/\text{г}$.

Седиментационные измерения. Скоростную седиментацию поли-4-ВПБЭ проводили в солевом растворителе (0,1 н. КBr) на ультрацентрифуге Спинко-Е при 59780 об/мин и $25,0 \pm 0,1^\circ$. Градиент показателя преломления dn/dx регистрировали оптической схемой Фильпота — Свенсона с фазовой пластинкой. Полученные седиментограммы увеличивали в 10 раз на приборе БП-1, точность которого $\pm 0,01 \text{ м.м.}$

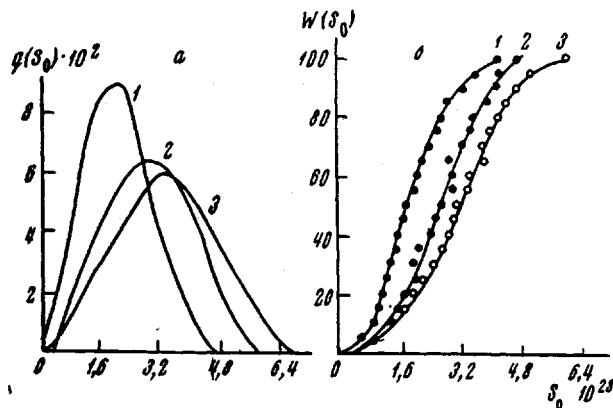


Рис. 5. Дифференциальные $q_w(S_0)$ (а) и интегральные $W(S_0)$ (б) кривые распределения по константам седиментации для $q = 0,1$ (1), $0,3$ (2) и $0,6$ (3)

Коэффициент седиментации S_c для всех образцов был определен при четырех концентрациях.

Зависимость $\lg x_i$ от t хорошо ложилась на прямую. Поправка на истинное время седиментации определялась экстраполированием этих зависимостей до прямой $\lg x_m$, где x_i — расстояние от оси вращения ротора до максимума седиментационной диаграммы, x_m — расстояние от оси вращения ротора до мениска. Вычисленные значения поправочного времени Δt колебались от 3 до 5 мин.

Найденные значения S_c при различных концентрациях экстраполировали к бесконечному разбавлению (рис. 2) по эмпирической формуле Гранена [7]

$$\frac{1}{S_c} = \frac{1}{S_0} + k'c, \quad (5)$$

где S_0 — константа седиментации, c — концентрация исходных растворов в $\text{г}/100 \text{ см}^3$, k' — константа.

Зависимость S_c от глубины превращения показана на рис. 1.

Таблица 1

Седиментационные характеристики поли-4-ВПБЭ полученного в бензole

$q, \%$	$[\eta], \frac{100 \text{ см}^2}{\text{г}}$	$S_0 \cdot 10^{-2}$	σ_s^2	M_w	M_z	U	$\sigma_w^2 \cdot 10^{-2}$	$A_z \cdot 10^4$
10	0,22	2,0	0,645	18 500	21 000	0,17	4,62	2,85
30	0,28	3,0	1,20	27 000	41 600	0,54	39,42	1,2
60	0,30	3,4	1,83	30 000	50 000	0,66	60,00	1,0

Функцию распределения по коэффициентам седиментации рассчитывали по способу, предложеному в работах [7—11]. Величины дифференциальной кривой распределений $q_w^*(S)$ рассчитывали при нескольких значениях времени t_0 и нормировали к единице. Влияние диффузии исключали экстраполяцией $q_w^*(S)$ к $t \rightarrow \infty$ по методу Гостинга [12]. Для этого строили график зависимости $q_w^*(S)$ от $1/(t_0 x_m)^2$, и истинную функцию распределения по коэффициентам седиментации $q_w(S)$ определяли по предельным значениям $q_w^*(S)$ при $t \rightarrow \infty$. Результаты расчета $q_w(S)$ приведены на рис. 3А.

Как следует из приведенных экспериментальных зависимостей, концентрации раствора оказывают сильное влияние не только на эффективную ширину распределения, но и на его асимметрию. Для исключения этого эффекта интегральные кри-

вые распределения $W(S_c)$ (рис. 3Б), полученные преобразованием дифференциальных кривых, экстраполировали к нулевой концентрации методом «графического фракционирования» [7].

Из рис. 4 видно, что во всем исследованном интервале концентраций хорошо соблюдается линейная зависимость $10/S_c$ от c , что указывает на отсутствие гидростатического сжатия для растворов поли-4-ВПБЭ в солевом растворе (0,1 н. КBr), и, следовательно, величина S_0 не зависит от скорости седиментации. После экстраполяции к бесконечному разбавлению были найдены интегральные $W(S_0)$ и дифференциальные $q_w(S_0)$ кривые распределения по константам седиментации.

На рис. 5 приведены функции распределения $W(S_0)$ и $q_w(S_0)$ для разных глубин превращения.

Поскольку необходимые для расчета МВР константы k_s и b (по уравнению $S = k_s M^{1-b}$) для наших образцов неизвестны, мы остановились на распределении $W(S_0)$ и $q_w(S_0)$. Как известно, при переходе от интегральных кривых распределений к дифференциальным вводится некоторая ошибка, поэтому дисперсии распределений σ_s^2 рассчитывали непосредственно из интегральных кривых распределений по формуле

$$\begin{aligned} \sigma_s^2 &= S^2 - S_w^2 = \\ &= \sum_{i=1}^k S_i^2 \Delta W(S_0) - \\ &- \left(\sum_{i=1}^k S_i \Delta W(S_0) \right)^2 \quad (6) \end{aligned}$$

Вычисленные значения σ_s^2 указаны в табл. 1.

Определение молекулярных весов. Средневесовой M_w и средний M_z молекулярные веса были определены по методу Траутмана [13]. Опыты проводили в стандартной ячейке толщиной 12 мм при 25°. Скорость вращения ротора (в интервале 15 000—35 000 об/мин) выбирали в зависимости от молекулярного веса исследуемого образца и от исходной концентрации раствора. Ориентировочная оценка молекулярного веса проводилась по величинам констант седиментации и характеристической вязкости полимера. Ультраконтифугирование проводили при трех скоростях и четырех концентрациях для каждого образца.

Для определения c_0 (концентрации исходного раствора) использовали границеобразующую ячейку клапанного типа. После вычисления необходимых параметров строили график зависимости Z_i/ω_k^2 от $\Delta S_{\text{ист}}$ (рис. 6), где $Z_i = (dc/dx)_i$ — высота ординаты на линии мениска; ω_k — скорость вращения ротора (где $k = 1, 2, 3$); $\Delta S_{\text{ист}}$ — площадь под градиентной кривой. Прямые Z_i/ω_k^2 от $\Delta S_{\text{ист}}$ проводили по методу наименьших квадратов. Истинные молекулярные веса M_z и M_w определяли экстраполяцией к нулевой концентрации по формуле

$$\frac{1}{(M_{z,w})_{\text{ист}}} = \frac{1}{(M_{z,w})_0} + 2A_2 c, \quad (7)$$

где c — исходная концентрация раствора; A_2 — второй вириальный коэффициент.

Найденные значения молекулярных весов и вторых вириальных коэффициентов представлены в табл. 1. Дисперсию σ_w^2 , характеризующую геометрическую ширину распределения $q_w(M)$, вычисляли по уравнению

$$\sigma_w^2 = M_z M_w - M_w^2 \quad (8)$$

Как известно, более адекватной мерой полидисперсности является статистическая ширина, которую можно определить по уравнению

$$U = \frac{M_z}{M_w} - 1 \quad (9)$$

Вычисленные значения σ_w^2 и U приведены в табл. 1.

Сопоставление теории и эксперимента

Пользуясь ранее предложенной кинетической схемой спонтанной полимеризации четвертичных солей 4-ВП в малоц полярных органических средах [1—5], вначале найдем теоретическую зависимость МВР образующегося полимера от глубины превращения.

Согласно ранее предложенному механизму, образование химически активированного мономера (четвертичной соли) происходит одновременно с его полимеризацией. Скорость поступления полимеризующегося мономера в систему определяется скоростью реакции Менштукена между 4-ВП и ГА

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 x^2, \quad (10)$$

где x — концентрации ВП и ГА, которые для упрощения принимаются равными. Эта реакция, как было показано, — лимитирующая стадия всего процесса. Четвертичная соль расходуется по двум путям: 1) на инициирование согласно кинетическому уравнению

$$\frac{dA_1}{dt} = k_{\text{ин}} m, \quad (11)$$

где A_1 — исходный мономерный цвиллер-ион, получающийся в результате присоединения аниона к двойной связи 4-ВП; 2) на рост цепи путем присоединения к мономерному цвиллер-иону согласно кинетическому уравнению

$$V_p = k_p A m \quad (12)$$

В реакционной системе быстро устанавливается стационарная концентрация мономерной соли, т. е., начиная с очень малых глубин превращения, можно принять, что

$$\frac{dm}{dt} = k_1 x^2 - k_{\text{ин}} m_{\text{ст}} - k_p A m_{\text{ст}} = 0 \quad (13)$$

или, поскольку $k_{\text{ин}} m_{\text{ст}} \ll k_p A m_{\text{ст}}$

$$\frac{dm}{dt} \approx k_1 x^2 - k_p A m_{\text{ст}} = 0, \quad (14)$$

где $m_{\text{ст}}$ — стационарная концентрация мономерной четвертичной соли. Глубину превращения q можно выразить через концентрацию исходных компонентов следующим образом:

$$q = (x_0 - x) / x_0, \quad (15)$$

где x_0 — начальная концентрация ВП и ГА. Из уравнений (10) и (15) следует:

$$dt = \frac{dq}{k_1 x_0 (1 - q)^2} \quad (16)$$

Комбинируя уравнения (13) и (16), получаем:

$$m_{\text{ст}} = \frac{k_1 x_0^2 (1 - q)^2}{k_p A} \quad (17)$$

Подставляя значение m_{ct} в уравнение (11) и интегрируя, находим A :

$$A = \sqrt{2} \cdot \frac{k_{inh}^{1/2} x_0^{1/2}}{k_p^{1/2}} q^{1/2} \quad (48)$$

Отсюда

$$m_{ct} = \frac{k_i x_0^{1/2} (1 - q)^2}{\sqrt{2} k_p^{1/2} k_{inh}^{1/2} q^{1/2}} \quad (19)$$

Функцию распределения по степеням полимеризации в общем виде можно получить решением следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dA_1}{dt} = k_{inh} m_{ct} - k_p A_1 m_{ct} \\ \frac{dA_2}{dt} = k_p A_1 m_{ct} - k_p A_2 m_{ct} \\ \dots \dots \dots \\ \frac{dA_n}{dt} = k_p A_{n-1} m_{ct} - k_p A_n m_{ct}, \end{array} \right. \quad (20)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$.

Используя (16) и (17), можно преобразовать (20) в систему уравнений (21), которая решается в квадратурах

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dA_1}{dq} = (k_{inh} - k_p A_1) \frac{a}{q^{1/2}} \\ \frac{dA_2}{dq} = (k_p A_1 - k_p A_2) \frac{a}{q^{1/2}} \\ \dots \dots \dots \\ \frac{dA_n}{dq} = (k_p A_{n-1} - k_p A_n) \frac{a}{q^{1/2}}, \end{array} \right. \quad (21)$$

где

$$a = \frac{x_0^{1/2}}{\sqrt{2} k_p^{1/2} k_{inh}^{1/2}}$$

Решение первого уравнения дает:

$$A_1 = \frac{k_{inh}}{k_p} (1 - e^{-aq^{1/2}}), \quad (22)$$

где

$$a = \left(2x_0 \frac{k_p}{k_{inh}} \right)^{1/2}$$

Методом последовательных решений, применяя математическую индукцию, получаем общее выражение для A_n

$$A_n = \frac{k_{inh}}{k_p} e^{-aq^{1/2}} \sum_{j=n}^{\infty} \frac{(aq^{1/2})^j}{j!} \quad (23)$$

Полная концентрация живых цепей дается $\sum_{n=1}^{\infty} A_n$ и может быть выведена из (23)

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n = \frac{k_{inh}}{k_p} e^{-aq^{1/2}} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(aq^{1/2})^j}{j!} = \frac{k_{inh}}{k_p} aq^{1/2} \quad (24)$$

Полное число мономерных звеньев в живых цепях равно

$$\sum_{n=1}^{\infty} nA_n = \frac{k_{ин}}{k_p} e^{-\alpha q^{1/2}} \sum_{n=1}^{\infty} n \sum_{j=n}^{\infty} \frac{(aq^{1/2})^j}{j!} = \frac{k_{ин}}{k_p} \alpha q^{1/2} \left(1 + \frac{1}{2} \alpha q^{1/2} \right) \quad (25)$$

и, следовательно, среднечисловая степень полимеризации

$$\bar{P}_n = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} nA_n}{\sum_{n=1}^{\infty} A_n} = 1 + \frac{1}{2} \alpha q^{1/2} \quad (26)$$

Для получения средневесовой степени полимеризации \bar{P}_w просуммируем следующее выражение:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 A_n = \frac{k_{ин}}{k_p} e^{-\alpha q^{1/2}} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \sum_{j=n}^{\infty} \frac{(aq^{1/2})^j}{j!} = \frac{k_{ин}}{k_p} \alpha q^{1/2} \left(1 + \frac{3}{2} \alpha q^{1/2} + \frac{1}{3} \alpha^2 q \right) \quad (27)$$

Следовательно,

$$\bar{P}_w = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 A_n}{\sum_{n=1}^{\infty} A_n} = 1 + \frac{2}{3} \alpha q^{1/2} \frac{(3 + \alpha q^{1/2})}{(2 + \alpha q^{1/2})} \quad (28)$$

Далее найдем $\sum_{n=1}^{\infty} n^3 A_n$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^3 A_n = \frac{k_{ин}}{k_p} \alpha q^{1/2} \left(1 + \frac{7}{2} \alpha q^{1/2} + 2\alpha^2 q + \frac{1}{4} \alpha^3 q^{3/2} \right) \quad (29)$$

Соответственно средняя степень полимеризации \bar{P}_z равна:

$$\bar{P}_z = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^3 A_n}{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 A_n} = \frac{1 + 7/2\alpha q^{1/2} + 2\alpha^2 q + 1/4\alpha^3 q^{3/2}}{1 + 3/2\alpha q^{1/2} + 1/3\alpha^2 q} \quad (30)$$

Нетрудно видеть, что при $k_p \gg k_{ин}$ (что вполне очевидно) выражения

Таблица 2

Рассчитанные и экспериментально найденные значения средних степеней полимеризации поли-4-ВПБЭ, полученного в бензole

q	\bar{P}_w	\bar{P}_n	$(\bar{P}_z/\bar{P}_w)_{\text{эксп}}$	$(\bar{P}_z/\bar{P}_w)_{\text{теор}}$	$(\bar{P}_w/\bar{P}_n)_{\text{теор}}$
0,1	84	98	1,17	1,125	1,33
0,3	126	192	1,57	1,125	1,33
0,6	140	234	1,67	1,125	1,33

(28) и (30) можно привести к следующему виду:

$$\bar{P}_w \approx 1 + \frac{2}{3} \alpha q^{1/2} \quad (31)$$

$$\bar{P}_z \approx 1 + \frac{3}{4} \alpha q^{1/2} \quad (32)$$

Следовательно, теория предсказывает практически линейную зависимость \bar{P}_w и \bar{P}_z от $q^{1/2}$. На рис. 7 приведены графики зависимостей средневесовой и z — средней степени полимеризации от $q^{1/2}$, построенные на основе экспериментальных данных (табл. 2). По наклону начальных участков этих кривыхами было вычислено значение k_p / k_{in} , которое для обоих случаев оказалось равным $2.5 \cdot 10^4 \text{ л/моль}$.

Далее представляло интерес сравнить теоретическую зависимость МВР от глубины превращения с экспериментально найденной. Функции \bar{P}_w / \bar{P}_n и \bar{P}_z / \bar{P}_w , которые характеризуют статистическую ширину распределения, могут быть получены из уравнений (26), (28), (30)

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{4}{3} + \frac{1}{3} \frac{1}{\bar{P}_n} - \frac{2}{3 \bar{P}_n^2} \quad (33)$$

$$\frac{\bar{P}_z}{\bar{P}_w} = \frac{9}{8} \left(1 + \frac{4\alpha^3 q^{3/2} + 5\alpha^2 q + 20\alpha q^{1/2} - 4}{4\alpha^4 q^2 + 36\alpha^3 q^{3/2} + 105\alpha^2 q + 108\alpha q^{1/2} + 36} \right) \quad (34)$$

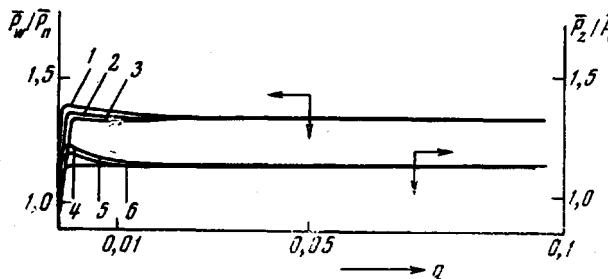
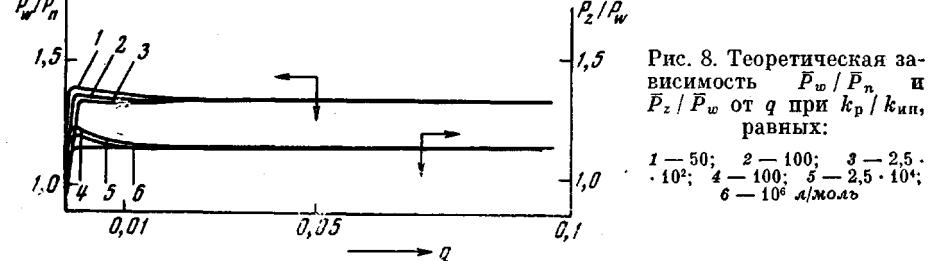


Рис. 7. Зависимость средневесовой \bar{P}_w и \bar{P}_z от $q^{1/2}$. Пунктир — теоретическая кривая



На рис. 8 представлены теоретические зависимости \bar{P}_w / \bar{P}_n и \bar{P}_z / \bar{P}_w от q , построенные согласно уравнениям (33) и (34) для ряда произвольно выбранных отношений k_p / k_{in} . Как следует из рис. 8, уже при $k_p / k_{in} = 50$, \bar{P}_w / \bar{P}_n и \bar{P}_z / \bar{P}_w , начиная с очень малых глубин превращения ($q < 0,01$), практически не зависят от q и при $k_p / k_{in} > 100$ составляют соответственно $\bar{P}_w / \bar{P}_n = 1,33$, $\bar{P}_z / \bar{P}_w = 1,42$.

Таким образом, при экспериментально найденном значении $k_p / k_{in} = 2.5 \cdot 10^4 \text{ л/моль}$ \bar{P}_z / \bar{P}_w , начиная с ничтожных степеней превращения, практически не должно зависеть от глубины превращения.

На рис. 9 (кривая 2) приведена зависимость \bar{P}_z / \bar{P}_w от q по экспериментальным данным и соответствующая теоретическая кривая при найденном значении $k_p / k_{in} = 2.5 \cdot 10^4 \text{ л/моль}$ (кривая 1). Как следует из рисунка, при значениях $q = 0,1$ наблюдается

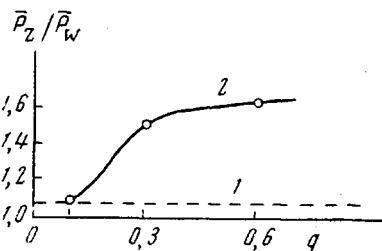


Рис. 9. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости \bar{P}_z / \bar{P}_w от q

хорошее соответствие экспериментально найденной ширины распределения с теоретически предсказываемой. Однако при значениях $q > 0,1$ вопреки теории на опыте наблюдается возрастание отношения \bar{P}_z / \bar{P}_w . Это означает, что в области относительно высоких степеней превращения начинают действовать дополнительные факторы, не учтенные при кинетическом анализе. Источником этих факторов может служить нерастворимость образующегося полимера в реакционной среде (рост «живых» цепей в действительности происходит гетерогенно), однако их физическая конкретизация требует дополнительных исследований.

Выводы

1. Изучено молекулярно-весовое распределение (МВР) полимеров, образующихся при спонтанной полимеризации четвертичных солей 4-винилпиридина в бензоле, на аналитической ультрацентрифуге.
2. Произведен теоретический расчет МВР на основе ранее предложенной кинетической схемы для полимеризации четвертичных солей 4-винилпиридина в малоизолярных средах, результаты которого сопоставлены с экспериментальными данными.
3. Показано, что для степеней превращения меньше 0,1 наблюдается хорошее соответствие теории с экспериментом, при более высоких степенях превращения наблюдается отклонение эксперимента от теории, причина которого, вероятно, связана с условиями протекания реакции.

Институт нефтехимического синтеза АН СССР
им. А. В. Топчиева
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Е. Ф. Развадовский, Докл. АН СССР, 160, 604, 1965.
2. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 167, 124, 1966.
3. К. В. Алиев, Диссертация, 1966.
4. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 1618, 1968.
5. В. А. Кабанов, Диссертация, 1966.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
7. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
9. H. Schachman, Ultracentrifugation in Biochemistry, Academie press, N. Y., 1959.
10. H. Elias, F. Patat, Makromolek. Chem., 25, 13, 1958.
11. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
12. L. Y. Gostings, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1548, 1952.
13. R. Trautman, J. Phys. Chem., 60, 1211, 1956.

MOLECULAR WEIGHTS AND MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF THE PRODUCTS OF SPONTANEOUS POLYMERIZATION OF QUARTERNARY SALTS OF 4-VINYLPYRIDINIUM AND ETHYL BROMIDE IN BENZENE MEDIUM

M. I. Mustafaev, K. V. Aliev, V. A. Kabanov

Summary

Molecular weight distribution (MWD) of the products of spontaneous polymerization of 4-vinylpyridinium salts in benzene has been studied by means of analytical ultracentrifuge. MWD has been also theoretically calculated on the basis of the proposed earlier kinetic scheme and the results have been compared with the experimental data. At conversions below 0,1 satisfactory correlation of the theory with the experiment has been observed. At the higher conversions deviations from the theoretical dependences have been found which are probably due to the peculiarities in the reaction