

УДК 541(64+127):543.233

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БИЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ

*Е. Ф. Разводовский, А. Л. А. Л. Берлин, А. В. Некрасов,
Л. М. Пущаева, Н. Г. Пучкова, Н. С. Ениколопян*

В работе изучена кинетика полимеризации азотсодержащих циклов: 1-азабицикло-(3,1,0)-гексана (АБГ), конидина, хинуклидина, триэтилендиамина под действием четвертичных аммонийных солей (ЧАС), аммонийных солей (АС) и комплексов трехфтористого бора с мономерами в метаноле.

Показано, что полимеризация циклов под действием указанных катализаторов протекает по типу «живущих» полимеров. На основании кинетических данных предложен механизм полимеризации мономеров.

Установлено, что полимеризация азотсодержащих циклов под действием ЧАС протекает в условиях быстрого инициирования, а под действием АС и комплекса с конидином — медленного инициирования.

В настоящей работе изучена полимеризация азотсодержащих циклов: 1-азабицикло-(4,2,0)-октана (конидина), 1-азабицикло-(3,1,0)-гексана (АБГ), 1-азабицикло-(2,2,2)-октана (хинуклидина) и 1,4-диазабицикло-(2,2,2)-октана (триэтилендиамина).

Выбор мономеров был сделан по следующим соображениям. 1. Можно было надеяться на получение новых полиаминов, использование которых в качестве ионообменных смол, пленок, мембран, полимерных катализаторов и физиологически активных веществ является весьма перспективным. 2. Все мономеры содержат третичный атом азота, что позволяло исключить реакцию передачи цепи на полимер и разветвление в полимере. 3. Указанные циклы имеют различную напряженность. 4. Использованные циклические соединения могут быть получены из сравнительно доступных исходных веществ.

В настоящее время не имеется работ по исследованию механизма полимеризации азотсодержащих циклов, за исключением этиленимина. Известно, что конидин [1, 2] полимеризуется под действием трехфтористого бора и иодистого метила при комнатной температуре; триэтилендиамин [3] полимеризуется на катализаторах кислотного типа при температурах выше 180°. Данные о полимеризации хинуклидина и АБГ отсутствуют вообще.

Катализаторы полимеризации. Хинуклидин, триэтилендиамин, конидин и АБГ в чистом виде вполне устойчивы. Нагревание конидина в запаянной ампуле в течение нескольких месяцев при 200–250° не вызвало его полимеризации; АБГ в чистом виде не полимеризуется даже при 150°. Однако эти гетероциклы полимеризуются при действии различных веществ.

Катализаторы полимеризации азотсодержащих циклов можно разделить на следующие группы.

Комплексы образующие вещества. К этой группе относятся соли различных металлов, способных к комплексообразованию. Процесс полимеризации вызывают как сильные кислоты Льюиса (SnCl_4 , AlCl_3 , ZnCl_2 , BF_3), так и слабые (галогениды меди, никеля, кадмия, марганца, кобальта, нитраты меди, никеля, а также гидраты указанных солей). В отличие от полимеризации кислородсодержащих циклов, катализаторами полимеризации азотсодержащих циклов являются соли переходных металлов и их гидраты, причем гидраты проявляют такую же активность.

Сильные органические и неорганические кислоты — HCl, HBr, HI, азотная, хлорная, толуолсульфокислота, трихлоруксусная и пикриновая кислоты. Полимеризацию конидина, в отличие от хинуклидина и триэтилендиамина, вызывают также серная, муравьиная и фосфорная кислоты. Уксусная кислота вызывает только полимеризацию АБГ.

Органические галоидалкилы типа RX, где X=Cl, Br, I; R=CH₃, C₂H₅, C₄H₉.

Аммонийные соли (AC) и четвертичные аммонийные соли (ЧАС) с различными анионами (Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, C₆H₅O⁻, OH⁻, CH₃SO₄⁻).

Комплексы мономеров с кислотами Льюиса — конидин-BF₃.

Вещества, образующие комплексы с переносом заряда — тетрацетилен, тетрацианхинолиметан.

Все вещества, вызывающие полимеризацию азотсодержащих циклов, являются акцепторами электронов. Полимеризацию этих циклов не вызывают радикальные и анионные (щелочи, амины, металлический натрий и т. д.) катализаторы. Следовательно, азотсодержащие циклы полимеризуются по катионному механизму.

Из приведенного выше ряда вещества видно, что полимеризацию азотсодержащих циклов вызывает гораздо более широкий круг веществ, чем кислородсодержащих, что, вероятно, связано с различием электронодонорных свойств азота и кислорода.

Вода и спирты не влияют на ход полимеризации этих циклов, что также является отличным от кислородсодержащих циклов. Это, по-видимому, обусловлено тем, что вода менее основна, чем азотсодержащие мономеры и не может конкурировать с ними в реакциях с катионными агентами.



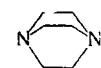
АБГ



конидин

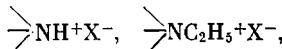


хинуклидин



триэтилен-
диамин

Выбор катализаторов. Сильные неорганические кислоты и галогеналкилы очень быстро реагируют с мономерами, давая AC и ЧАС мономеров, которые затем и участвуют в реакции. Об этом свидетельствует полное совпадение всех кинетических характеристик. Чтобы расширить круг катализаторов и полнее проследить роль природы аниона, для кинетических исследований были выбраны в качестве катализаторов AC и ЧАС



где X=Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, OH⁻, C₆H₅O⁻, CH₃SO₄⁻.

Особый интерес представляет исследование механизма действия кислот Льюиса в качестве катализаторов, так как эти соединения широко используются при катионной полимеризации. Мы изучали полимеризацию конидина под действием комплекса BF₃ с конидином.

Выбор растворителя. Исследование кинетики полимеризации проводили в метаноле. Выбор растворителя был ограничен из-за необходимости создания гомогенной среды. Для растворения катализаторов (ЧАС и AC) нужна полярная среда; полимер же растворим в полярных или умеренно полярных растворителях. Этим условиям из доступных растворителей удовлетворяли метанол и смесь метанола с диоксаном.

Рассмотрим кинетику полимеризации азотсодержащих циклов под действием ЧАС мономеров и AC и комплекса BF₃ с конидином. Такое разделение катализаторов на две группы целесообразно по кинетическим причинам.

Кинетика и механизм полимеризации. Для исследований кинетики полимеризации конидина и АБГ применяли термометрический [4] и весовой методы. Результаты, полученные этими методами, хорошо согласуются между собой (рис. 1, а). Кинетические кривые полимеризации хинуклидина и триэтилендиамина снимали только весовым методом.

Молекулярный вес измерен методом светорассеяния в метаноле. Степень полимеризации рассчитывали из характеристической вязкости полимера (метанол, 25°), измеренной на вискозиметре Уббелоде. Нами были получены константы уравнения Марка — Хаувинка — Куна для поликонидина ($K=2,4 \cdot 10^{-4}$, $\alpha=0,7$).

Полимеризация под действием ЧАС. Типичные кинетические кривые полимеризации азотсодержащих циклов на ЧАС с различными противоионами, представленные на рис. 1—3, монотонны и удовлетворительно спрямляются до высоких степеней превращения в полулогарифмических координатах, что указывает на первый порядок по мономеру по ходу поли-

меризации

$$-\ln \frac{[M_0]}{[M]} = k_p t,$$

где $[M]$ и $[M_0]$ — текущая и начальная концентрации мономера.

К аналогичному результату приводит измерение начальных скоростей полимеризации. На рис. 4 и 5, а представлены в билогарифмических координатах зависимости начальных скоростей полимеризации w (моль/мин·л) от исходной концентрации мономера и катализатора.

Таким образом, при исследовании кинетики полимеризации установлено простое соотношение для скорости ($w_p = k_p [M_0] [C_0]$), где w_p , k_p — скорость и константа скорости роста, $[C_0]$ — начальная концентрация катали-

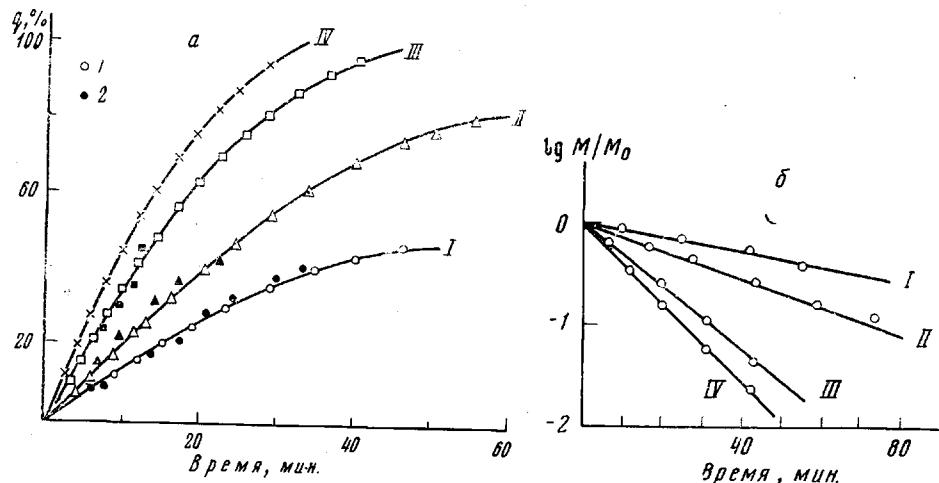


Рис. 1. Кинетические кривые (а) полимеризации конидина под действием ЧАС на основе конидина, полученные термометрическим (1) и весовым методом (2), и их полулогарифмические аноморфозы (б)

I — N-этилконидiniumхлорид, II — бромид, III — иодид, IV — перхлорат; $[M_0] = 6$ моль/л, $[C_0] = 6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 60°

затора, что не решает, однако, вопроса об элементарном механизме процесса, поскольку наблюдаемая картина в равной степени согласуется и с системой «живущих» полимеров и с наличием обрыва или передачи цепи. В этом случае широкие возможности представляет анализ изменения молекулярного веса.

Как видно из рис. 6, между степенью превращения и молекулярным весом полученного полимера имеет место линейная зависимость. Для АБГ и триэтилендиамина наблюдали практически линейную зависимость между вязкостью и исходной концентрацией мономера (рис. 7) и степенью превращения (рис. 8).

Если не происходит гибель активных центров и все они участвуют в реакции роста цепи, то значение среднечисленных и средневязкостных степеней полимеризации, полученные экспериментально, должны совпадать с рассчитанными по формуле

$$\bar{P}_n = \frac{[M_0]q}{[A]},$$

где $[A]$ — концентрация активных центров, q — степень завершенности реакции.

Близкие значения были действительно получены на ранних стадиях полимеризации при предположении, что весь катализатор, введенный в систему, расходуется на образование активных центров (рис. 6). При этом

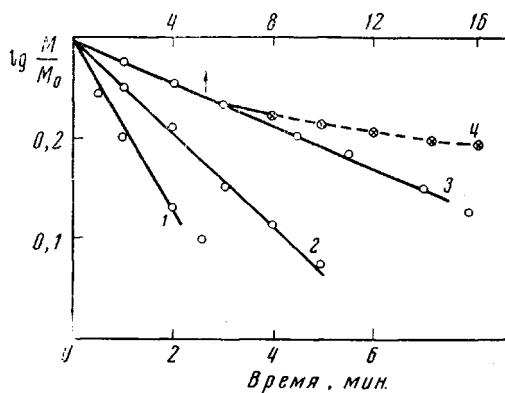


Рис. 2. Логарифмические аноморфозы кинетических кривых полимеризации АБГ под действием N-этилкокнидийперхлората (1), комплекса $\text{BF}_3\cdot\text{АБГ}$ (2), иодистого этила (3) и его же с добавкой тетрабутиламмонийиода (4) ($5 \cdot 10^{-1}$ моль/л); $[M_0] = 6$ моль/л, $[C_0] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 40°

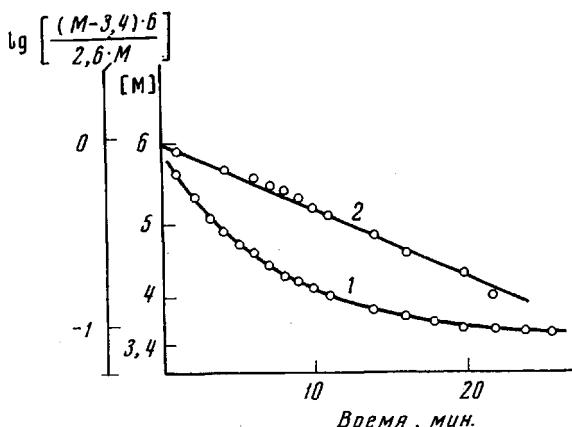


Рис. 3. Кинетическая кривая расхода (1) и его логарифмическая аноморфоза (2) в координатах уравнения (11) при полимеризации АБГ; $[M_0] = 6$ моль/л, 40°

отношение количества заполимеризованного мономера к среднечисленному молекулярному весу равно концентрации катализатора независимо от температуры полимеризации и природы противоиона. Эти данные свидетельствуют о быстром инициировании, участии всех молекул катализатора и отсутствии гибели цепи (первый порядок по ходу реакции).

Другим доказательством существования живущей системы были опыты с добавкой свежей порции мономера после того, как процесс завершился, полимеризация возобновлялась практически с той же скоростью и возвращалась молекулярный вес.

Следовательно, полимеризация азотсодержащих циклов под действием ЧАС протекает по типу живущих полимеров с быстрым инициированием. Последнее обстоятельство значительно упрощает анализ механизма роста цепи при полимеризации указанных циклов.

Полимеризация азотсодержащих циклов в метаноле с применением в качестве катализаторов ЧАС с различными противоионами протекает как реакция первого порядка по катализатору и мономеру (рис. 5).

В литературе обсуждается три возможных механизма роста цепи полимеризации азотсодержащих циклов, которые в случае конидина можно

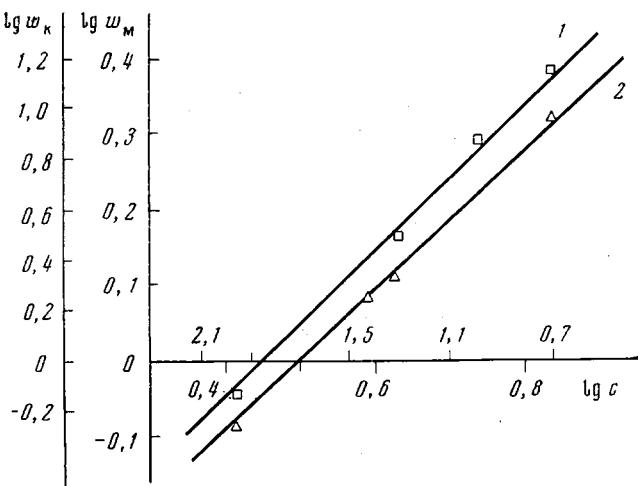


Рис. 4. Определение порядка реакции по конидину (1) и катализатору (N-этилконидинийиодид) (2); $[C_0] = 6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, (1); $[M_0] = 6$ моль/л (2); 60°

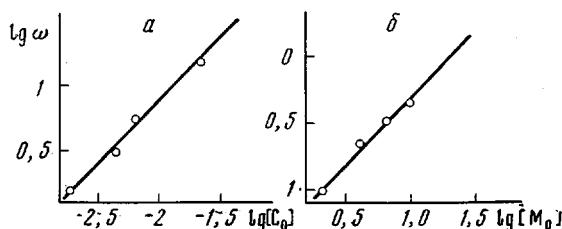


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации АБГ при 40° от концентрации катализатора C_2H_5I (а) и $[M_0]$ (б); $[C_0] = 6 \cdot 10^{-2}$ моль/л (а), $[M_0] = 6$ моль/л (б)

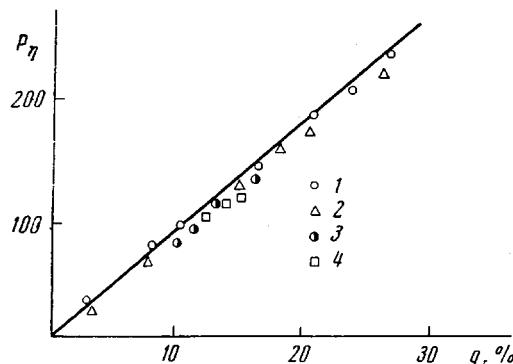
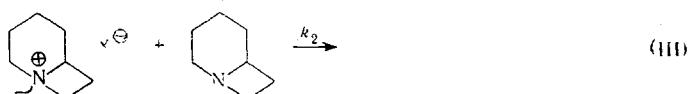
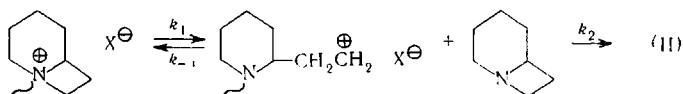
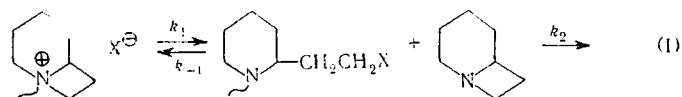


Рис. 6. Зависимость степени полимеризации конидина от завершенности реакции q в присутствии $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л катализаторов:

1 — N-этилконидинийхлорид, 2—4 — N-этилконидинийиодид; температура; 1, 2 — 60° , 3 — 30° , 4 — 80° . Сплошная линия — теоретическая зависимость; $[M_0] = 6$ моль/л

представить схемами I—III



Предпосылкой для обсуждения первого механизма явилось то, что скорость полимеризации зависела от природы противоиона при высоких концентрациях инициатора.

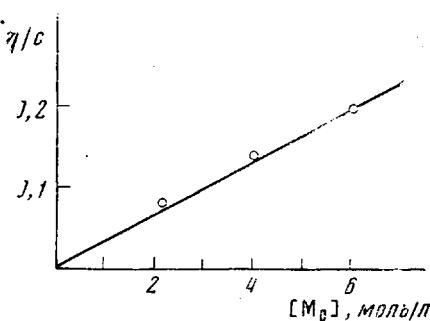


Рис. 7

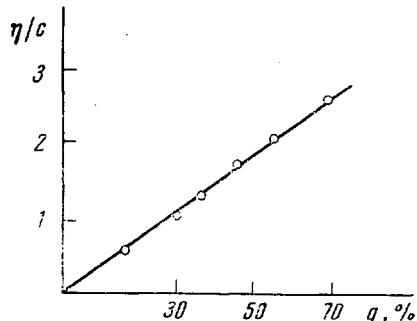


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость вязкости полимера при полимеризации АБГ от $[M_0]$; $[C_0] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль / л, 40° , выход 10%

Рис. 8. Зависимость вязкости полимера при полимеризации триэтилендиамина от степени превращения q ; $[M_0] = 8,5$ моль / л, $[C_2H_5I] = 10^{-2}$ моль / л; 195°

В данной работе были использованы ЧАС с различными противоионами. Выражение для скорости полимеризации по схеме I при полной диссоциации ионных центров имеет вид

$$w = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} [C_0]^2$$

Для механизма I возможны два кинетически предельных варианта. Скорость лимитируется раскрытием цикла ($k_2[M] \gg k_{-1}$), тогда

$$w = k_1 [C_0]^2 \quad (\text{Ia})$$

Между ионной формой (ЧАС) и неионной [2-(β -галогенэтил)пиперидин] устанавливается равновесие, сдвинутое в сторону ионной формы (это следует из наших данных по электропроводности [5] — скорость лимитируется реакцией мономера с 2-(β -галоидэтил)пиперидином $k_2[M] \ll k_{-1}$), тогда

$$w = K k_2 [M] [C_0]^2, \quad (\text{Ib})$$

где K — константа равновесия.

Полученные в работе кинетические данные противоречат обоим вариантам механизма. Порядок скорости реакции по мономеру первый, а не нулевой, как должно быть в варианте (Ia).

Согласно обоим вариантам, при малых концентрациях катализатора ($[C_0] = 10^{-3}$ моль/л), соответствующих полной диссоциации ЧАС на ионы (см. данные по электропроводности [5]), порядок по катализатору должен быть вторым, скорость полимеризации должна зависеть от природы противоиона.

Однако наблюдаемый порядок по катализатору первый, а скорость полимеризации не зависит от противоиона при концентрациях катализатора ниже 10^{-3} моль/л. Кроме того, использование в качестве катализаторов ЧАС с противоионами OH^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, F^- должно приводить к образованию соединений, неспособных присоединять мономер в условиях реакции. Однако

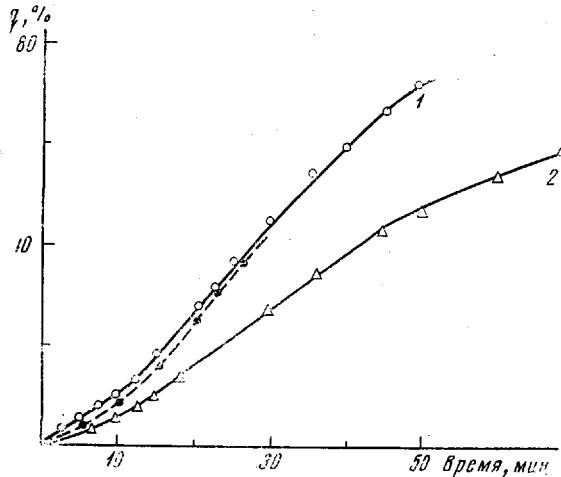


Рис. 9

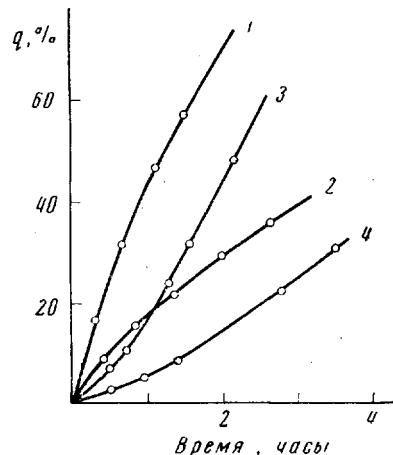


Рис. 10

Рис. 9. Экспериментальные кривые полимеризации конидина в растворе в метаноле и теоретическая кривая (прерывистая). Катализатор — комплекс конидина с BF_3 в количестве 10^{-1} (1) и $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2); $[M_0] = 5$ моль/л, 60°

Рис. 10. Кинетические кривые полимеризации триэтилендиамина (1, 3) и хинуклидина (2, 4) под действием ЧАС (1, 2) и АС (3, 4). Концентрация катализаторов (ниодидов) — 10^{-2} , $[M_0] = 8,5$ моль/л, 195°

полимеризация и в этом случае протекает с достаточно высокими скоростями. Рассмотренные экспериментальные результаты позволяют отрицать возможность протекания реакции по схеме I.

Механизм II является наиболее широко принятным для полимеризации как азотсодержащих, так и кислородсодержащих циклов. В поддержку этого механизма высказалось большинство авторов работ с этиленимином и его производными [6].

Скорость полимеризации в этом случае равна

$$w = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} [C_0]$$

Как и в первом случае, механизм II содержит два возможных варианта. Скорость лимитируется раскрытием цикла ($k_2[M] \gg k_{-1}$), тогда

$$w = k_1 [C_0] \quad (\text{IIa})$$

Скорость полимеризации определяется взаимодействием мономера с карбониевым ионом, который находится в равновесии с ЧАС ($k_2[M] \ll k_{-1}$), тогда

$$w = K k_2 [M] [C_0] \quad (\text{IIb})$$

Кинетические данные противоречат механизму (IIa), так как порядок по мономеру первый, а не нулевой. Механизм (IIb) не противоречит кинетическим данным.

Следует заметить, что механизмы (IIб) и (III) весьма трудно различить. Действительно, на основании кинетических данных невозможно определить, происходит ли сначала раскрытие цикла и образование карбоний-иона, или же мономер атакует соседний с азотом положительно заряженный атом углерода без предварительного раскрытия четырехчленного или трехчленного цикла. Последнее обстоятельство в работах, связанных с полимеризацией циклов, никогда не конкретизировали.

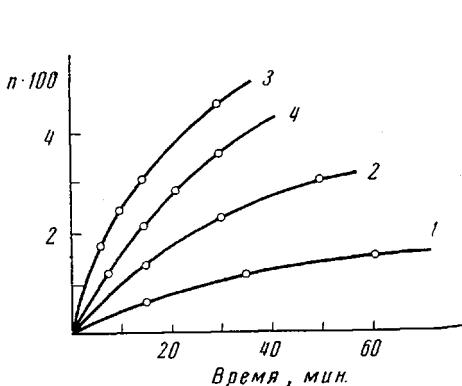


Рис. 11

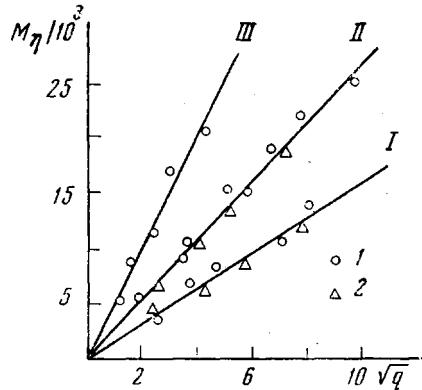


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость числа цепей n от времени реакции при полимеризации конидина под действием комплекса конидина- BF_3 (1-3) и конидинийгидробромида (4); $[M_0] = 1,5$ (1), 5 (2) и 7 моль/л (3, 4); $[C_0] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 60°

Рис. 12. Зависимость молекулярного веса поликонидина от q при 60° и $[C_0] = 5 \cdot 10^{-2}$ (I), 10^{-2} (II) и 10^{-3} моль/л (III), концентрация конидина — 7 моль/л; I — комплекс конидина с BF_3 ; 2 — конидинийгидробромид

Однако полимеризация конидина протекает с достаточно высокой скоростью, количественным выходом и описывается уравнением реакции первого порядка по ходу, когда в качестве катализатора был использован N-этилконидинийгидрат, представляющий собой сильное органическое основание, сравнимое по силе с неорганическими щелочами. Этот факт позволяет отдать предпочтение механизму III.

Полимеризация под действием АС и комплекса BF_3 с конидином. Объединение таких различных групп катализаторов обусловлено их одинаковым кинетическим поведением при полимеризации азотсодержащих циклов в метаноле.

Кинетические зависимости полимеризации азотсодержащих циклов носят более сложный характер, если использовать в качестве катализаторов АС, полученные действием на мономеры неорганических кислот, а также комплекс BF_3 с конидином.

Характерной особенностью кинетических кривых полимеризации конидина, хинуклидина и триэтилендиамина на указанных катализаторах в растворе метанола является наличие ярко выраженного периода индукции (рис. 9, 10). Период индукции в ионной полимеризации, точнее увеличение скорости полимеризации по ходу процесса, часто связывают с медленным зарождением активных центров [7].

Выясним кинетические характеристики процесса инициирования. Как видно из рис. 11—13, скорость образования полимерных цепей растет с увеличением начальной концентрации мономера. Константу инициирования определяли по углу наклона прямой (рис. 13, a).

Число цепей рассчитывали по формуле $n = \Delta M \cdot 1,3/\bar{M}_n$, где \bar{M}_n — средневязкостный молекулярный вес, а коэффициент 1,3 учитывает полидисперсность образца, получающегося в условиях медленного постоянного инициирования и отсутствия обрыва цепи.

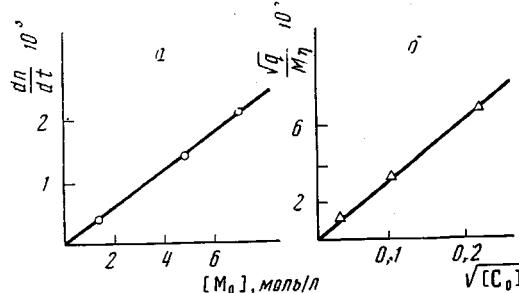
Для того, чтобы показать, что все полимерные цепи являются активными в реакции роста, константу скорости роста вычисляли по уравнению

$$k_p = \frac{w}{[M][A^+]}, \text{ где } w - \text{текущая скорость реакции, определяемая графи-}$$

ческим дифференцированием кинетической кривой.

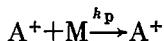
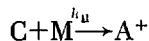
Как видно из таблицы, вычисленная таким образом константа скорости роста постоянна во времени и совпадает с константой роста, полученной

Рис. 13. Зависимость скорости образования активных центров (dn/dt) от начальной концентрации конидина (а) и зависимость молекулярного веса от концентрации комплекса конидин- $\cdot BF_3$ (б)



при полимеризации под действием ЧАС с тем же противоионом (Br^-). Эти данные означают, что гибели цепи нет, и природа активного центра одна и та же при инициировании ЧАС и АС.

Если не происходит гибель активных центров, то для случая медленного инициирования имеем



Приведенной схеме соответствуют дифференциальные уравнения для скорости роста (1) и скорости инициирования (2)

$$\frac{d[M]}{dt} \approx -k_p[A^+][M] = -k_p\{[C_0] - [C]\}[M] \quad (1)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_u[C][M], \quad (2)$$

где $[C]$ — текущая концентрация катализатора.

Разделив уравнение (1) на (2) и интегрируя, получаем

$$[M_0] - [M] = q[M_0] = \frac{k_p}{k_u} [C_0] \left\{ \ln \frac{[C_0]}{[C]} \left(1 - \frac{[C]}{[C_0]} \right) \right\} \quad (3)$$

Преобразуя уравнение (3) для $\frac{[C_0] - [C]}{[C_0]} \ll 1$, получаем выражение для

числа активных цепей

$$[A^+] = \sqrt{\frac{2k_u[M_0][C_0]}{k_p}} \quad (4)$$

и для среднечисловой степени полимеризации

$$\bar{P}_n = \frac{[M_0]q}{[A^+]} = \sqrt{\frac{k_p[M_0]q}{2k_u[C_0]}} \quad (5)$$

Таким образом, количество активных центров, согласно уравнению (4), пропорционально корню квадратному из степени завершенности реакции. Такому же закону следует и рост молекулярного веса полимера. Из рис. 12

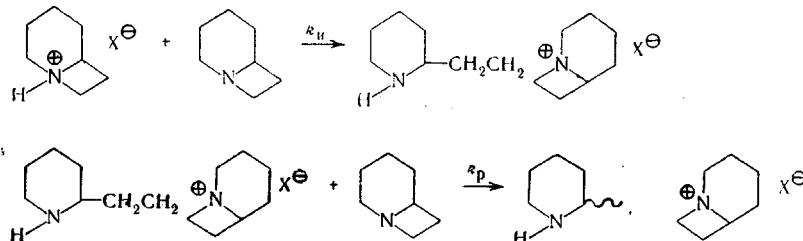
видно, что между молекулярным весом полимера и корнем квадратным из степени завершенности реакции наблюдается линейная зависимость, причем наклон прямых зависит от концентрации катализатора и концентрации мономера, как и следовало ожидать, согласно уравнению (5).

На рис. 13, б представлены графически экспериментальные данные в координатах уравнения (5). Точки вполне удовлетворительно лежат на прямой линии, выходящей из начала координат.

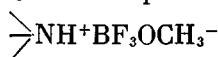
Константы скорости роста для различных типов инициаторов

Катализатор	$[C_0] \cdot 10^2$, моль/л	$[M_0]$, моль/л	k_p , л/моль·мин	Время, мин.	$n \cdot 10^2$
Конидин + BF_3	5	7	0,65	6	1,8
	5	7	0,64	15	3,0
	5	7	0,62	30	4,5
	1	7	0,37	15	0,72
	1	7	0,36	25	0,8
	1	7	0,36	46	0,9
	0,5	7	0,27	60	0,4
	0,5	7	0,29	150	0,45
	0,5	7	0,27	330	0,044
	6	7	0,4	15	2,4
Конидин + HBr	6	7	0,37	30	3,8
	6	7	0,38	55	4,7
	1	7	0,31	25	0,8
	1	7	0,29	40	0,82
	1	7	0,31	90	0,95
Конидин + $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	6	6	0,36	—	—
	1	6	0,29	—	—
	0,1	6	0,21	—	—

Таким образом, рассмотрение молекулярно-весовых закономерностей гомогенной полимеризации конидина на АС и комплексе BF_3 с конидином позволяет сделать вывод, что как и в случае полимеризации на ЧАС, полимеризация на начальных стадиях относится к системам живущих полимеров с медленным инициированием. Следовательно, процесс полимеризации на АС и комплексе можно представить схемой



Наши данные по электропроводности и спектрам ЯМР на ядрах H^1 , F^{19} , B^{11} позволяют утверждать следующее строение инициирующей частицы при катализе комплексом BF_3 с мономером



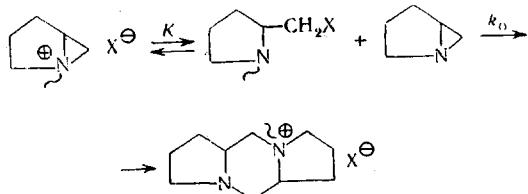
Экспериментальные данные, полученные при изучении полимеризации триэтилендиамина, хинуклидина и АБГ, хорошо согласуются с рассмотренными выше результатами.

Так, в случае триэтилендиамина и хинуклидина при полимеризации под действием АС наблюдается индукционный период (рис. 10), при ис-

пользовании в качестве катализаторов ЧАС мономеров индукционный период отсутствует. Из рис. 10 следует, что скорости полимеризации триэтилендиамина и хинуклидина различаются в два раза. Следовательно, активности мономеров одинаковы, так как у триэтилендиамина два атома азота.

Роль реакции обрыва при полимеризации АБГ. Ограничение полимерных цепей с образованием на конце циперазинового цикла отмечено в работах [6, 8] при полимеризации N-замещенных этилениминов.

Предполагалось, что реакция протекает согласно схеме



Рассмотрим возможность такой реакции при полимеризации АБГ. Как видно из схемы, добавление нейтральной соли должно смещать равновесие вправо и ускорять реакцию обрыва. Для проверки этого предположения были проведены опыты по полимеризации АБГ на C_2H_5I ($6 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в присутствии тетрабутиламмонийиода ($6 \cdot 10^{-1}$ моль/л).

Как видно из рис. 2, добавка соли не влияет на начальную скорость, но ускоряет процесс, приводящий к уменьшению скорости по ходу реакции, и реакция быстрее достигает предела. В координатах $\lg M_0/M$ — время экспериментальная кривая отклоняется от прямой, что также свидетельствует о наличии обрыва в этой системе. Согласно схеме, скорости обрыва активных центров и скорости полимеризации могут быть выражены уравнениями

$$\frac{d[A^+]}{dt} = -k_p K[A^+][M][X^-] \quad (6)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[A^+][M] + k_o[M][C] \approx -k_p[A^+][M], \quad (7)$$

где $[A^+]$, $[X^-]$ — концентрации активных центров и противоиона; k_o — константа обрыва; K — константа равновесия ионного и ковалентного продуктов.

Сначала решим эти уравнения для реакции с добавкой большого количества соли. В этом случае концентрацию противоионов можно считать постоянной и равной количеству добавленной соли. Тогда уравнение имеет вид

$$\frac{d[A^+]}{dt} = -k'_o[M][A^+] \quad (8)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M][A^+], \quad k'_o = k_o K[X^-] \quad (9)$$

Разделим уравнение (8) на (9)

$$\frac{d[A^+]}{d[M]} = \gamma$$

где $\gamma = k'_o/k_p$

Текущая концентрация активных центров равна

$$[A^+] = [C_0] - \gamma \{ [M_0] - [M] \}, \quad (10)$$

Подставляя соотношение (10) в уравнение (9) и интегрируя, получаем

$$\ln \frac{[C_0] - \gamma[M_0] - [M]}{C_0} - \ln \frac{[M]}{[M_0]} = -k_p\{\gamma[M_0] - [C_0]\}t \quad (11)$$

Уравнение (11) было использовано для графического анализа данных, полученных при полимеризации АБГ, катализируемой галоидалкилами, с добавкой десятикратного избытка по отношению к катализатору (иодистый этил) тетрабутиламмонийиодида. Как видно из рис. 2, происходит постепенное уменьшение скорости реакции, в результате чего кривая «запределяется».

Из соотношения (10) следует, что концентрация мономера после завершения реакции

$$[M]_\infty = [M_0] - \frac{[C_0]}{\gamma},$$

откуда находим $\gamma = 2,3 \cdot 10^{-2}$.

На рис. 3 приведена анаморфоза кинетической кривой в координатах уравнения (11). Кривая вполне удовлетворительно спрямляется вплоть до значений $[M]$, близких к предельному значению.

Образование пиперазинового кольца было подтверждено изучением ИК-спектров димеров, полученных взаимодействием АБГ с галоидалками. Обнаружены следующие характерные для пиперазина полосы поглощения: 920, 1040, 1100, 1150, 1348 и 1210 см^{-1} .

Как видно из рис. 2, обрыв практически не оказывается на начальных скоростях полимеризации даже в присутствии таких больших количеств соли. Какое значение имеет реакция обрыва при полимеризации без добавок соли? Мы обнаружили, что за времена ~ 8 мин. кинетическая кривая спрямляется в координатах реакции первого порядка (рис. 2); при больших временах реакция замедляется в большей степени, чем это следует из уравнения реакции первого порядка, однако во всех случаях процесс идет до полного исчерпания мономера. В отсутствие добавок соли $[X^-] = C_0$ и уравнение (11) преобразуется к виду

$$\ln \left\{ 1 - \frac{k_0 K}{k_p} [M_0] - [M] \right\} - \ln \frac{[M]}{[M_0]} = -k_p C_0 \left\{ \frac{k_0 K}{k_p} [M_0] - 1 \right\} t$$

Величина предельного выхода при этом равна

$$[M]_\infty = \begin{cases} [M_0] - \frac{k_p}{k_0 K}, & \text{при } \frac{k_p}{k_0 K} < [M_0] \\ 0, & \text{при } \frac{k_p}{k_0 K} \geq [M_0] \end{cases}$$

При $[M_0] < k_p/k_0 K$ после окончания реакции (полное исчерпание мономера) остается концентрация активных центров, равная

$$[A_\infty^+] = C_0 \left\{ 1 - \frac{k_0 K}{k_p} [M_0] \right\}$$

Величину $k_0 K/k_p$ можно найти из опытов с добавкой соли $\gamma = k_0 K(X^-)/k_p$. Она равна $3,8 \cdot 10^{-2}$ или $k_p/k_0 K = 26 \text{ моль/л}$.

Следовательно, $[M_\infty] = 0$, что соответствует экспериментальным данным, а $[A_\infty^+] = 0,77 C_0$.

Это означает, что даже в самом конце реакции остается $\sim 80\%$ живущих активных центров, и первый порядок должен сохраняться до глубоких стадий реакции.

Таким образом, обрыв в этом случае не играет существенной роли, и определяемая из опыта константа скорости является константой скорости роста цепи.

Отметим, что приведенный выше анализ кинетики реакции обрыва не следует рассматривать как однозначное доказательство предложенной схемы реакции обрыва. Скорее следует говорить, что схема не противоречит экспериментальным данным.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Конидин, хинуклидин, АБГ синтезировали по методикам [1, 9, 10]. Триэтилендиамин фирмы «Schuchardt» использовали после предварительной сублимации.

Синтез ЧАС мономеров. 0,01 моля мономера (конидин, хинуклидин, триэтилендиамин) и 0,01 моля галогенэтила (иодистого, бромистого, хлористого) в 25 мл эфира оставляли стоять при комнатной температуре несколько часов. Выпадающий осадок отфильтровывали и промывали несколько раз эфиром, сушили в вакууме и хранили над P_2O_5 .

Четвертичные аммонийные основания получали по следующей методике. Раствор ЧАС мономера в метаноле вытряхивали с некоторым избытком окиси серебра и отфильтровывали от выпавшего в осадок галогенида серебра и остатка окиси серебра. ЧАС с перхлоратным анионом синтезировали действием на полученное основание хлорной кислоты.

Очистку проводили по описанной выше методике.

Аммонийные соли получали по реакции мономера с галогенводородными кислотами. Соль из водного раствора осаждали ацетоном, сушили в вакууме и хранили над P_2O_5 .

Комплекс трехфтористого бора получали взаимодействием мономера с избытком эфирата BF_3 в абсолютном бензоле. Избыток эфирата BF_3 и бензол удаляли в вакууме. Строение комплекса подтверждено с помощью ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

Найдено, %: Н 7,21; С 46,10; N 7,64. Вычислено, %: Н 7,14; С 46,15; N 7,70.

Абсолютный метанол получали перегонкой его над реагентом Гриньяра, т. кип. 64,5°.

Изучение кинетики полимеризации. Термометрический метод. Кинетические кривые полимеризации АБГ и конидина снимали термометрическим методом на приборе УП-1 [4].

. Весовой метод. Рассчитанные количества конидина, АБГ, катализатора в растворе в метаноле запаивали в стеклянные ампулы и помещали в термостат при определенной температуре. Через известные промежутки времени ампулы вскрывали, остаток мономера и растворитель удаляли в вакууме. Высушиванием в вакууме при нагревании доводили вес полимера до постоянной величины.

Кинетику полимеризации триэтилендиамина и хинуклидина изучали как в растворе, так и в блоке ампульным методом. Остаток мономера и растворитель отмывали эфиром, определяли выход и вязкость раствора.

Измерение молекулярных весов. Измерение молекулярных весов поликонидина проводили на приборе CPG фирмы «Schimadzu» (Япония).

Перед измерением интенсивности рассеянного света растворы тщательно обессыпливали фильтрованием через мембранные фильтры фирмы «Millipore» (США) со средним диаметром пор 0,45 μm . Фильтрование проводили под давлением аргона, обессыпанного через последовательно соединенные стеклянные фильтры № 4 и 5.

Прибор калибровали по бензолу ($R_{90^\circ} = 4,8 \cdot 10^{-6}$ при $\lambda = 4360 \text{ \AA}$) в термостатированных кюветах при 25°. Термостатирование осуществляли при помощи циркуляционного водного термостата (точность термостатирования $\pm 0,1^\circ$).

Анализ экспериментальных данных по измерению интенсивности рассеянного света проводили согласно методу, предложенному Дебаем [11], строя зависимость $K \cdot c / R_{90^\circ}$ уг с, где K оптическая постоянная системы полимер – растворитель, равная

$$K = \frac{2\pi^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 n^2}{\lambda^4 \cdot N_A}$$

(n – показатель преломления, λ – длина волны падающего света, N_A – число Авогадро, $\partial n / \partial c$ – инкремент показателя преломления); c – концентрация исследуемого раствора; R_{90° – приведенная интенсивность рассеянного света. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен обратному значению средневесового молекулярного веса полимера, а наклон прямой соответствует второму вириальному коэффициенту A_2 . Измерение проводили в области концентраций растворов 0,1–0,7%.

Измерение инкремента показателя преломления проводили на дифференциальном рефрактометре фирмы «Schimadzu» (Япония) в термостатированных кюветах; точ-

ность измерения инкремента $4 \cdot 10^{-3}$ абс. ед. Измерение проводили в области концентраций растворов поликонидина в метаноле от 0,5 до 1,5%.

Нами были измерены молекулярные веса поликонидина (получен в метаноле при 60° в присутствии N-этилконидиниодида) в растворе метанола. Температура измерения 25°, $\delta n/\delta c = 0,24$; молекулярные веса различных образцов находятся в пределах 15 000–65 000.

Наши кинетические измерения позволяют предположить, что эти полимеры имеют узкое молекулярно-весовое распределение.

Измерение вязкости поликонидина проводили в метаноле, поли-АБГ — в бензоле, полигирилендиамина и полихинуклидина — в концентрированной уксусной кислоте в вискозиметре Уббелоде.

Выделение полимеров из раствора в метаноле проводили нагреванием в высоком вакууме.

Найдено, %: H 11,77; C 75,58; N 12,55. Вычислено, %: H 11,79; C 75,61; N 12,60 (для поликонидина).

Найдено, %: H 10,90; C 72,34; N 16,78. Вычислено, %: H 10,84; C 72,30; N 16,74 (для поли-АБГ).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. Lavagnino, R. R. Chauvette, W. N. Cannon, E. C. Kornfield, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2609, 1960.
2. M. S. Toy, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2613, 1960.
3. H. K. Hall, J. Amer. Chem. Soc., **28**, 233, 1963.
4. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
5. Е. Ф. Разводовский, Ал. Ал. Берлин, А. В. Некрасов, А. Т. Пономаренко, Л. М. Пущаева, Н. Г. Пучкова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **A15**, 2223, 1973.
6. T. Kagiya, T. Kondo, K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 2473, 1968; T. Kagiya, T. Kondo, K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 3519, 1969.
7. Г. В. Ракова, Л. М. Романов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **6**, 2178, 1964.
8. C. R. Dick, J. Organ. Chem., **6**, 72, 1967; C. R. Dick, J. Organ. Chem., **11**, 3950, 1970.
9. P. C. Cassman, A. Tentimau, J. Organ. Chem., **32**, 2388, 1967.
10. Г. С. Колесников, Синтез винильных производных ароматических гетероциклических соединений, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 255.
11. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.