

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XVI

1974

№ 10

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.952

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАЛКИЛВИНИЛПИРИДИНИЙБРОМИДОВ

*В. В. Коршак, Л. Б. Зубакова, Л. В. Гандурина,  
А. Б. Жовнировская*

Все возрастающий интерес к применению водорастворимых полизелектролитов [1, 2] обусловливает поиск оптимальных условий их синтеза. Одним из методов получения таких полимеров является полимеризация мономеров с сильноосновными ионогенными группами. В последние годы опубликован ряд работ, посвященный спонтанной [3–5] и радикальной [6–8] полимеризации винилпиридиниевых солей.

В качестве исходных продуктов нами выбраны 2-метил-5-винилпиридин (МВП) и алкилбромиды  $C_1-C_3$ . В работе проведено кинетическое исследование радикальной полимеризации солей в различных условиях и изучена электропроводность мономерных и полимерных солей.

#### Экспериментальная часть

МВП подвергали фракционной перегонке в вакууме; т. кип.  $75^\circ/15\ tor$ ,  $n_D^{20}$  1,5420,  $d_{20}^{20}$  0,9581; лит. данные: т. кип.  $75^\circ/15\ tor$ ,  $n_D^{20}$  1,5420,  $d_{20}^{20}$  0,9588 [9].

Бромистый метил получали непосредственно перед опытом из брома и метанола; т. кип. 3,5°.

Бромистый этил и бромистый пропил очищали перегонкой под атмосферным давлением, т. кип. 38 и 71° соответственно. Их константы соответствовали данным [10].

Мономерные соли синтезировали взаимодействием МВП с алкилбромидами в среде абсолютного ацетона в течение 6 час. при  $20^\circ$  и мольном соотношении МВП :  $RBr = 1 : 1,5$ . Перекристаллизацию солей проводили дважды из абсолютного этанола. Кинетику радикальной полимеризации исследовали дилатометрическим методом.

Характеристическую вязкость определяли при  $20^\circ$  в 0,05 н. растворе КВг.

Изучение электропроводности проводили при  $20^\circ$  с использованием мостиковой схемы Кольрауша на приборе Р-568.

#### Результаты и их обсуждение

Скорость реакции образования мономерных солей при взаимодействии МВП с алкилбромидами резко уменьшается при переходе от  $CH_3Br$  к  $C_3H_7Br$ . Так, за 6 час. реакции выход 1,2-диметил-5-винилпиридинийбромида (МВП– $CH_3Br$ ) составил 80%, в то время как 1-этил-2-метил-5-винилпиридинийбромид (МВП– $C_2H_5Br$ ) с таким же выходом получен за 4 недели; такое же время необходимо для достижения 5%-ного выхода 1-пропил-2-метил-5-винилпиридинийбромида (МВП –  $C_3H_7Br$ ).

Полимеризацию мономерных солей проводили в водных растворах этилового спирта различной концентрации при  $60-75^\circ$  в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Концентрацию мономера изменяли в пределах  $0,4-0,8$  моль/л, а инициатора –  $0,2 \cdot 10^{-2}-1,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Предварительными опытами было установлено, что спонтанная полимеризация солей в этих условиях не происходит.

Экспериментально полученные кинетические кривые для соли МВП— $C_2H_5Br$  представлены на рис. 1. Для других солей кинетические кривые имеют аналогичный характер. Обработка экспериментальных данных общепринятым графическим методом привела к следующему уравнению скорости полимеризации данных солей:  $w=k[M][I]$ . В данном случае, как и в работах [2, 6, 11, 12], наблюдается завышение порядка реакции по инициатору по сравнению с «классическим» уравнением скорости радикальной полимеризации. Это обстоятельство авторы [6]

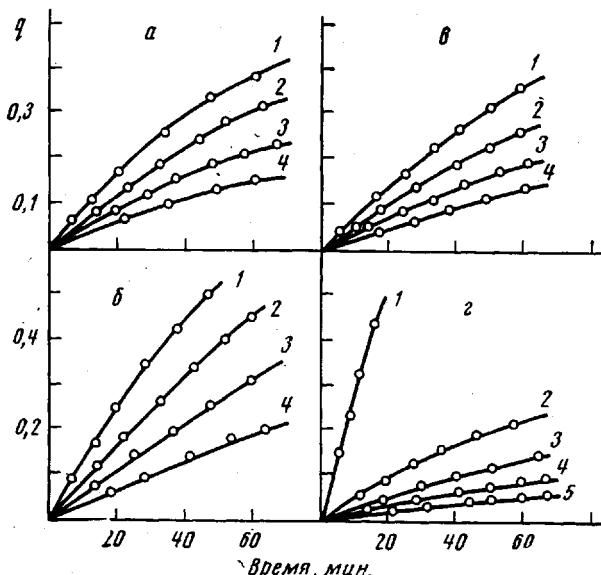


Рис. 1. Завершенность процесса  $q$  при полимеризации МВП— $C_2H_5Br$  в водном этаноле при различных концентрациях мономера (а), инициатора (б), спирта в воде (в) и различных температурах (г) при  $75^\circ$  (а—в) и  $60^\circ$  (г);  $[ДАК]=0,006$  моль/л (а, в, г); концентрация мономера 0,8 моль/л (б—г); концентрация этанола в воде 50% (а—в):

а — концентрация мономера 0,8 (1), 0,7 (2), 0,06 (3) и 0,4 моль/л (4); б —  $[ДАК] \times 10^2$ , моль/л: 1,2 (1), 0,9 (2), 0,6 (3), 0,2 (4); в —  $75^\circ$  (1),  $70^\circ$  (2),  $65^\circ$  (3) и  $60^\circ$  (4); г —  $[C_2H_5OH]$ , об. %: 96 (1), 75 (2), 50 (3), 25 (4) и 0 (5)

предположительно объясняют уменьшением доли бимолекулярного обрыва в результате электростатического отталкивания двух одноименно заряженных макрорадикалов.

Кроме того, этот факт может быть объяснен дифильностью молекул мономера, сольватирующих углерод — углеродную цепочку макрорадикала, в результате чего бимолекулярный обрыв также затруднен [2].

Из данных по полимеризации солей при различных температурах была вычислена энергия активации, значение которой лежит в пределах 26–27 ккал/моль, что характерно для радикальной полимеризации винильных соединений.

С увеличением концентрации спирта в водном растворе константа скорости полимеризации МВП— $C_2H_5Br$  при  $60^\circ$  возрастает.

Концентрация этанола, об. %	0	25	50	75	96
$k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	4,1	2,5	3,8	15,6	59,8

При увеличении длины алкильного радикала в составе исходной соли скорость полимеризации уменьшается, что видно из приведенных ниже данных по полимеризации исследуемых солей в 50%-ном этаноле при  $75^\circ$  и концентрациях мономера 0,8 и  $ДАК = 0,006$  моль/л.

Мономер	МВП— $CH_3Br$	МВП— $C_2H_5Br$	МВП— $C_3H_7Br$
Конверсия за 1 час	0,55	0,38	0,17
$k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	13,2	8,3	3,12

Синтезированные полимеры, выделенные осаждением в абсолютный ацетон, представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в воде, спиртах, имеющие характеристические вязкости в пределах 0,5–1,5 дл/г.

Из экспериментальных данных по изучению электропроводности мономерных солей (рис. 2, а) видно, что мономеры являются сильными электролитами. Экстраполяцией данных прямых к нулевой концентрации определены значения, эквивалентные электропроводности при бесконечном разбавлении, что, в свою очередь, позволило вычислить значения подвиж-

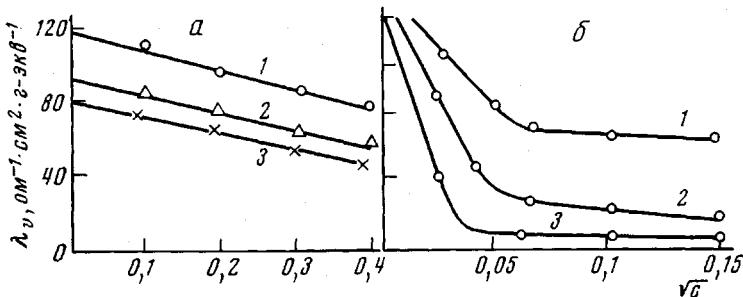


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности мономерных (а) и полимерных солей (б) от корня квадратного их концентраций для МВП –  $\text{CH}_3\text{Br}$  (1); МВП –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  (2) и МВП –  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  (3)

ностей алкилвинилпиридиниевых ионов с учетом табличного значения подвижности иона брома. Так, для 1,2-диметил-5-винилпиридинийиона – 37,2, для 1-этил-2-метил-5-винилпиридинийиона – 23,7 и для 1-пропил-2-метил-5-винилпиридинийиона – 11,5  $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ . Подвижности алкилвинилпиридиниевых ионов уменьшаются с увеличением длины радикала в галоидном алкиле.

При переходе к полимерным солям (рис. 2, б) наблюдается понижение электропроводности по сравнению с мономерами. «Фиксированные» заряды полииона создают значительные электростатические потенциалы, удерживающие в клубке полииона большое число противоионов, что приводит к уменьшению числа свободных противоионов и уменьшению эквивалентной электропроводности растворов полисолей.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
24 VIII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Плакунова, Л. Б. Зубакова, Т. И. Патрикесева, В. А. Кабанов, В. В. Коршак, А. Б. Даванков, Сб. Ионный обмен и иониты, «Наука», 1970, стр. 13.
2. И. А. Плакунова, Диссертация, 1969.
3. W. P. Shyluk, J. Polymer Sci., A2, 2191, 1964.
4. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Е. Ф. Разводовский, Докл. АН СССР, 160, 604, 1965.
5. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 1618, 1968.
6. В. Г. Каркозов, Р. К. Гавурина, В. С. Полонский, А. И. Смирнова, Высокомолек. соед., А10, 1343, 1968.
7. В. Р. Георгиева, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б14, 83, 1972.
8. В. Р. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 190, 1128, 1970.
9. В. Г. Островерхов, И. С. Вакарчук, В. Г. Синявский, Высокомолек. соед., 3, 1197, 1961.
10. А. Вайсбергер, Э. Проксхаузер, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1968.
11. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Высокомолек. соед., 7, 1822, 1965.
12. Y. Ito, Sudzuki, Simidzu, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 57, 658, 1954.