

**ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА РАДИКАЛЬНУЮ
ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ 1,2-ДИМЕТИЛ-
5-ВИНИЛПИРИДИНИЙМЕТИЛСУЛЬФАТА**

В. Р. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов

В последнее время появился целый ряд работ [1, 2], убедительно показывающих широкие возможности направленного влияния среды и введенных добавок на элементарные стадии радикального синтеза макромолекул. Особое место в этом ряду занимает полимеризация мономеров, содержащих ионогенные боковые заместители. Поскольку характер взаимодействия иона и противоиона можно тонко регулировать, варьируя природу растворителя, pH и ионную силу раствора, следует ожидать, что при этом удастся воздействовать и на кинетические параметры радикальной полимеризации таких мономеров.

В данной работе приводятся результаты кинетических исследований радикальной гомо- и сополимеризации 1,2-диметил-5-винилпиритдинийметилсульфата (ДПС) в средах различной ионизирующей способности и ионной силы.

Мономеры 2-метил-5-винилпиритдин (МВП) и метилакрилат (МА) отмывали от ингибитора, сушили и перегоняли в вакууме согласно общепринятым методикам. Синтез и очистку ДПС проводили по методу, описанному в работе [3]. Технический ДАК дважды перекристаллизовывали из насыщенного раствора в этиловом спирте. В ряде случаев в качестве инициатора применяли дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК). Технический продукт растворяли в абсолютном ацетоне и осаждали водно-метанольной смесью. Приготовление реакционных растворов и заполнение дилатометров проводили в вакууме $10^{-3} - 10^{-4}$ торр в приборах, исключающих возможность непосредственного контакта реагентов с вакуумной смазкой. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически на начальных стадиях превращения. Инициирование полимеризации осуществляли термическим разложением ДАК при 50° или фотохимическим распадом ДАК при 23° под действием УФ-облучения с $\lambda = 365$ н.м. Среднее время жизни радикалов τ измеряли методом врачающегося сектора. Значение $k_p/k_t^{0,5}$ определяли методом ингибирования. В качестве ингибитора использовали 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксил. Расчеты τ и элементарных констант производили с учетом порядка реакции по интенсивности инициирующего УФ-облучения [4—7].

По окончании реакции полимеры осаждали из метанольного раствора в ацетон или диэтиловый эфир. Состав сополимеров МВП — ДПС определяли спектрофотометрически по методике [8]. Состав сополимеров МА — ДПС определяли по содержанию серы. Необходимо отметить, что в пределах ошибки опыта во всех случаях обнаружено, что зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси формально подчиняется обычному уравнению бинарной сополимеризации. Константы определяли графическим и аналитическим методами.

Ниже приведена зависимость скорости гомополимеризации ДПС от растворителя и его диэлектрической постоянной при $[ДПС] = 1,33$; $[ДАК] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Растворитель	H_2O	$H_2O : CH_3OH$ (4 : 1)	$H_2O : CH_3OH$ (1 : 1)	$H_2O : CH_3OH$ (1 : 4)	CH_3OH	CH_3COON
ε	69,7	61,6	49,4	37	29,3	2,5
$w \cdot 10^5$,	7,2	7,3	7,4	8,2	12	37,1
моль/л·сек						

Видно, что с увеличением полярности среды скорость гомополимеризации ДПС уменьшается. Для выяснения причин этого эффекта были проведены дальнейшие кинетические исследования.

Были определены порядки реакции полимеризации ДПС по концентрации мономера и склонности инициирования. Порядок полимеризации по мономеру во всех исследованных растворителях равен 1,5. Порядок реакции по скорости инициирования в ледяной уксусной кислоте, абсолютном и 50 %-ном водном метаноле оказались 0,61, 0,60 и 0,51 соответственно.

Далее были определены константы скоростей роста и обрыва цепи в различных растворителях. Экспериментальные данные приведены на

рис. 1, кинетические параметры полимеризации ДПС в различных растворителях (23° , $\lambda = 365 \text{ нм}$, ДАК) приведены ниже.

Реакционная среда	CH_3COOH	CH_3OH	$\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1$
$(k_p/k_0)^{1/2} \cdot 10^{-1}$	$6,10 \pm 0,08$	$1,07 \pm 0,19$	$0,82 \pm 0,16$
$(k_p/k_0) \cdot 10^5$	$6,4 \pm 0,9$	$1,6 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,9$
$k_p \cdot 10^{-1}$	$5,8 \pm 1,5$	$0,98 \pm 0,3$	$0,17 \pm 0,07$
$k_0 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \pm 4,0$	$6,0 \pm 1,3$	$0,3 \pm 0,1$

Как видно, при переходе к растворителю с большей диэлектрической постоянной как константа роста, так и константа обрыва цепи заметно снижаются. Отношение $(k_p/k_0)^{1/2}$ при этом также уменьшается, что и является причиной падения суммарной скорости полимеризации. Изменение k_p с увеличением полярности среды можно объяснить, рассматривая влияние реакционной среды на состояние ионогенных групп в мономере и радикале. В малополярных средах электростатическое отталкивание между одноименно заряженными мономером и радикалом ДПС в результате образования ионных пар нивелируется (высокие значения k_p). При переходе к более полярным растворителям степень диссоциации ионных пар должна увеличиваться. При этом можно ожидать, что вероятность взаимодействия одноименно заряженных мономера и растущего радикала уменьшится, что и наблюдается на опыте. Аналогичным образом можно объяснить и изменение k_0 в ряду исследованных растворителей.

Далее была исследована сополимеризация ДПС с МВП и МА. Выбор сомономеров обусловлен малой зависимостью их реакционной способности от среды, а также хорошей растворимостью как в полярных, так и в малополярных средах. Предварительными опытами было показано, что при фиксированном составе мономерной смеси скорость сополимеризации и состав сополимера зависят от реакционной среды [9].

Для системы ДПС — МВП были определены зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси в абсолютном метаноле, а также при мольных отношениях метанол : вода = 1 : 4 и 1 : 1. Как видно из таблицы, константа сополимеризации r_1^{Φ} изменяется мало, в то время как константа r_2^{Φ} уменьшается при переходе от абсолютного к 50%-ному водному метанолу на 2 порядка, стремясь к нулю. Можно полагать, что в абсолютном метаноле, как в относительно малополярном растворителе, ионогенные группы в мономере и на концах растущих макрорадикалов существуют в основном в виде ионных пар. Это должно уменьшать электростатическое отталкивание пиридиневых ядер мономера и радикала в переходном состоянии. В водном метаноле степень диссоциации ионных пар возрастает, и вероятность присоединения ДПС к «своему» радикалу уменьшается. При переходе от абсолютного метанола к 50%-ному, как это следует из приведенных выше данных по гомополимеризации, k_{22} уменьшается в 5,7 раза. Однако этого недостаточно, чтобы объяснить изменение $r_2 = k_{22}/k_{21}$ на 2 порядка.

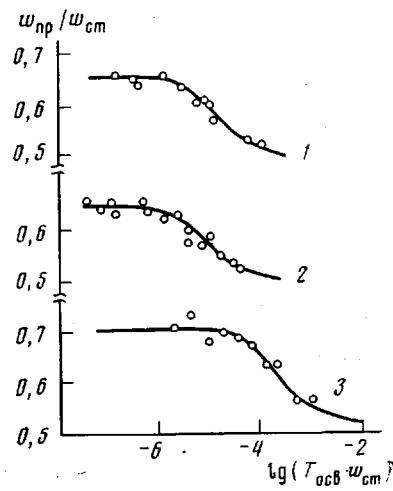


Рис. 1. Результаты секторных измерений полимеризации ДПС:

1 — в абсолютном метаноле, 2 — в 50% CH_3OH , 3 — в ледяной уксусной кислоте ($[\text{ДПС}] = 1,33$, $[\text{ДАК}] = 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 365 \text{ нм}$, 23°), $T_{\text{осв}}$ — период освещения, $w_{\text{ст}}$ — стационарная скорость полимеризации

**Сополимеризационные параметры системы МВП (M_1) — ДПС (M_2)
в зависимости от состава растворителя
([ДАК] = $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M_1] + [M_2] = 1,33$ моль/л, 50°)**

Реакционная среда	$r_1^{\text{эф}}$	$r_2^{\text{эф}}$	$r_1^{\text{эф}} r_2^{\text{эф}}$	$k_{12}^{\text{эф}} \cdot 10^{-3}$	$k_{21}^{\text{эф}} \cdot 10^{-3}$
CH ₃ OH	$0,58 \pm 0,05$	$0,98 \pm 0,15$	$0,57$	2	1
CH ₂ OH : H ₂ O = 4 : 1	$0,54 \pm 0,04$	$0,42 \pm 0,05$	$0,23$	$2,9$	—
» 1 : 1	$0,30 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,01$	$0,003$	7	17
CH ₃ OH · H ₂ O(1) + 2M NaBr	$0,40 \pm 0,10$	$0,20 \pm 0,05$	$0,08$	$5,2$	—

Причиной такого уменьшения r_2 , вероятно, является также возрастание константы присоединения мономера МВП к ДПС-радикалу (k_{21}) при переходе от абсолютного метанола к водному (как следствие полярного эффекта). На основании экспериментальных (r_1) и литературных (k_{11}) данных была рассчитана также константа скорости взаимодействия радикала МВП с ДПС (k_{12}). Как видно из таблицы, она изменяется с полярностью среды так же, как и константа k_{21} . Однако увеличение k_{12} при переходе к водному метанолу намного меньше. Это свидетельствует о том, что влияние положительного заряда атома азота на электронную плотность в радикале ДПС значительно, чем в мономере.

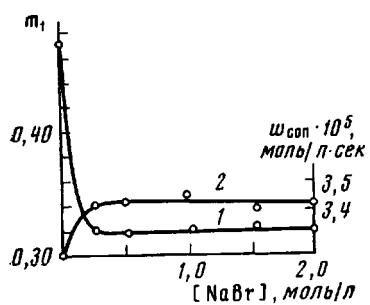


Рис. 2. Зависимость состава сополимера (1) и скорости сополимеризации (2) МВП (M_1) и ДПС (M_2) в 50% CH₃OH от концентрации бромистого натрия в системе. $[M_1] + [M_2] = 1,33$ моль/л, [ДАК] = $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[M_1] : [M_2] = 1 : 4$, 50°.

полимеризации и уменьшению тенденции к чередованию мономеров в сополимере. Эксперимент (рис. 2, таблица) полностью подтверждает эти предположения.

Аналогичный эффект наблюдается и при введении другой нейтральной соли — толуолсульфоната натрия, — однако ее влияние на сополимеризацию значительно меньше. Причина этого явления, по всей вероятности, заключается в том, что специфическое связывание макроионом анионов брома значительно прочнее, чем неспецифическое связывание органических анионов [10]. Таким образом, действие нейтральной соли зависит от способности соответствующего аниона образовывать ионные пары на концах растущих цепей.

Далее была исследована сополимеризация ДПС с МА. В данном случае, в отличие от МВП, мы имеем дело с одноименно поляризованными сомономерами. Ниже приведены константы сополимеризации МА (M_1) и ДПС (M_2) в зависимости от состава растворителя ($[M_1] + [M_2] = 1,33$ моль/л, [ДАК] = $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50°).

Реакционная среда	CH ₃ COOH	CH ₃ OH	CH ₃ OH : H ₂ O = 1
$r_1^{\text{эф}}$	$0,27 \pm 0,11$	$0,50 \pm 0,10$	$0,75 \pm 0,06$
$r_2^{\text{эф}}$	$0,37 \pm 0,12$	$0,21 \pm 0,09$	$0,15 \pm 0,04$
$r_1^{\text{эф}} r_2^{\text{эф}}$	0,10	0,11	0,11
$k_{12}^{\text{эф}} \cdot 10^{-3}$	21	12	7,7
$k_{21}^{\text{эф}} \cdot 10^{-3}$	15,7	4,7	1,1

Как видно, константа сополимеризации r_2^{ϕ} уменьшается с увеличением полярности среды. Как и при сополимеризации с МВП, это можно объяснить уменьшением константы k_{22} вследствие электростатического отталкивания пиридиниевых ядер мономера и радикала ДПС в переходном состоянии. Однако эффект в данном случае значительно меньше, так как падение отношения $r_2 = k_{22}/k_{21}$ в результате уменьшения k_{22} компенсируется уменьшением константы k_{21} , характеризующей взаимодействие одноименно поляризованных радикала ДПС и мономера МА. Возрастание r_1^{ϕ} при переходе к более полярным средам объясняется, по-видимому, уменьшением константы скорости взаимодействия одноименно поляризованных радикала МА и мономера ДПС при увеличении степени диссоциации ионогенной группы последнего.

Таким образом, полученные в данной работе кинетические результаты указывают на то, что природа (диэлектрическая постоянная) растворителя и ионная сила раствора существенно влияют на кинетические параметры радикальной гомо- и сополимеризации ДПС. Из комплекса проведенных исследований можно сделать вывод о том, что эти эффекты обусловлены изменением состояния (степени диссоциации) ионогенных групп в мономере и на конце растущего макрорадикала ДПС.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
2. В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1324, 1971.
3. W. P. Shyluk, J. Polymer Sci., A2, 2191, 1964.
4. M. M. Эмануэль, Л. Р. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969.
5. Дж. Калверт, Дж. Питтис, Фотохимия, «Мир», 1968.
6. G. M. Burnett, H. W. Melville, Technique Organ. Chem., v. 8; Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, 1969, p. 11.
7. G. M. Burnett, W. W. Wright, Proc. Roy. Soc., A221, 37, 41, 1954.
8. Ю. Э. Кириш, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 177, 112, 1967.
9. В. Р. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 190, 1128, 1970.
10. U. Strauss, Encyclopedia of Polymer Sci. and Technology, 10, 765, 1969.

УДК 541.64 : 547.361 : 546.76

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ХРОМА

Л. И. Ганзюк, Л. С. Степанова, Л. С. Чернышева

Известно, что мономеры аллилового ряда по свободно-радикальному механизму полимеризуются с трудом. Смелообразные продукты удается получить лишь при непрерывном пропускании кислорода воздуха через аллиловый спирт (АС) или при введении в него веществ, легко разлагающихся с выделением кислорода (например, перекись водорода в количестве более 10% веса мономера) [1]. Введением солей непереходных металлов, таких как $ZnCl_2$, образующих координационные комплексы с функциональными группами мономера или радикала, увеличивают скорость полимеризации аллиловых мономеров [2–5].