

следований, в то время как  $\alpha$ -замещенные олефины полимеризовались за это время до конверсии 80–90 %. Это, вероятно, можно объяснить тем, что радикалы ВА имеют время жизни на два порядка меньше, чем время жизни радикалов стирола и ММА [3], а скорость гомополимеризации у ВА значительно ниже.

Константы сополимеризации, рассчитанные на ЕС-1020, по данным рис. 3, равны:  $r_1 = 0,32$ ;  $r_2 = 0,71$ .

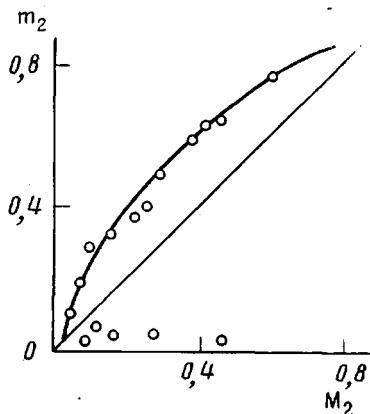


Рис. 3. Зависимость «мгновенного» состава сополимера  $m_2$  от состава смеси мономеров  $M_2$

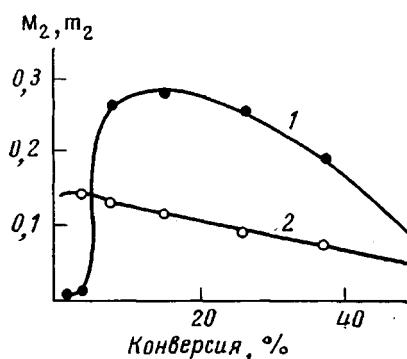


Рис. 4. Зависимость «мгновенного» состава сополимера (1) и состава исходной смеси мономеров (2) от конверсии при  $M_2^0 = 0,14$

Если проанализировать литературные данные по величине  $M_2$  для диметил- и диэтилмалеинатов в их реакциях с ВА, то величина  $r_2$  для ДБМ должна бы быть значительно ниже, чем 0,7. Однако следует отметить, что в работах [1, 2] авторы определяли константы сополимеризации, исследуя состав полимера, полученного при низкой конверсии, а именно в этой области доля малеината в полимере аномально низка.

Новомосковский филиал  
Московского химико-технологического  
института им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
12 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Yamada, Y. Takase, Chem. Abstrs, 55, 24100d, 1961.
2. C. H. Ушаков, С. П. Митсенгендлер, Б. М. Полецкина, Ж. прикл. химии, 23, 512, 1950.
3. G. J. M. Ley, G. Schneider, D. O. Hummel, J. Polymer Sci., C 27, 119, 1969.

УДК 541(64+127):542.952:547.781

#### КИНЕТИКА ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

*Скушиникова А. И., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г.*

Полимеры и сополимеры на основе винилимидазолов являются перспективными для изыскания среди них эффективных ионообменных смол [1] и физиологически активных препаратов [2]. Ранее мы сообщали о ра-

дикальной полимеризации винилимидазола (ВИМ) и сополимеризации его с винилпирдином, а также о способности этого мономера образовывать полимерные комплексные соединения [3, 4]. Цель настоящего исследования — изучение с помощью метода дилатометрии кинетических закономерностей радикальной гомополимеризации ВИМ и выяснение влияния на них природы растворителя.

Таблица 1

Термоинициированная полимеризация ВИМ в этиловом спирте  
в присутствии *n*-бензохинона (*X*)

T, °C	[M]	[ДАК]	$v_0 \cdot 10^5$ , моль/л. сек	$\tau_{\text{ИНД}}$ , мин.	$[x]_0 \cdot 10^4$ , моль/л	$v_{\text{ИНД}} \cdot 10^8$ , моль/л.сек	
	моль/л	по ингибитору				по распаду инициатора	
50	2,02	0,174	3,20	165	67,43	68,0	40,4
	2,03	0,215	3,57	108	46,25	71,4	49,9
		0,214	3,55	206	91,35	73,9	49,9
60	1,93	0,140	8,28	62	54,55	166,6	168,0
		0,140	8,28	105	108,69	172,5	168,0
	1,99	0,099	7,19	62	38,09	102,3	119,4
		0,098	7,08	107	74,17	115,5	117,8
70	2,00	0,0808	15,38	20	31,75	264,5	307,5
	1,96	0,0790	14,87	38	62,63	274,6	300,6

Таблица 2

Полимеризация ВИМ при 60°

Растворитель	Дизелектрическая проницаемость ε	[M]	[ДАК]	$\frac{v}{[M]} \cdot 10^8$ , сек <sup>-1</sup>	$v_{\text{ИНД}} \cdot 10^8$ , моль/л. сек	Каждая эффективность иницирования	$k_p/k_o^{1/2} \cdot 10^2$ , (л·моль·сек) <sup>1/2</sup>	Средняя длина кинетической цепи
		моль/л	по моль/л					
Масса	—	10,8	0,0980	1,89	187,0	0,70	1,38	77
	Этанол	25,2	1,98	0,0986	3,61	102,3	0,43	3,57
ДМФ	—	5,04	0,0988	2,48	96,0	0,41	2,53	92
	—	37,6	1,97	0,0966	6,55	85,9	0,37	7,05

ВИМ (т. кип. 73°/7 tor,  $n_D^{20}$  1,5210) синтезирован взаимодействием имидазола с ацетиленом [5]. Дважды переконденсированный над СаН<sub>2</sub> при 10<sup>-4</sup> tor и дозированный в вакууме ВИМ использовали для заполнения реакционных сосудов. Чистоту его контролировали методом ГЖХ. Кинетику гомополимеризации изучали дилатометрически при степенях превращения 10—15% в среде этилового спирта в присутствии ДАК. Отклонения по степени превращения для двух идентичных опытов не превышали ±1%. Коэффициент концентрации *K* ВИМ, определенный по разности плотностей мономера и полимера и найденный из нескольких опытов по выходу полимера при 60°, равен 0,1840. Константу распада ДАК *k*<sub>расп</sub> при различных температурах рассчитывали по уравнению Ван-Хука и Тобольского [6]:  $k_{\text{расп}} = 1,58 \cdot 10^{15} \exp(-30800/RT) \text{ сек}^{-1}$ .

Кинетический порядок скорости полимеризации ВИМ по инициатору равен 0,53, порядок по мономеру в интервале его концентраций 2,3—1,3 моль/л — 1,5.

Эффективная константа скорости полимеризации равна соответственно: 0,27 · 10<sup>-4</sup> (50°); 0,83 · 10<sup>-4</sup> (60°); 2,15 · 10<sup>-4</sup> л·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup> (70°). Величина эффективной энергии активации процесса полимеризации составляет 23,9 ккал/моль.

По уравнению для начальной стационарной скорости полимеризации  $v_0$  вычислена величина  $k_p/k_0^{1/2}$  на основании рассчитанных значений  $v_0$  и скорости инициирования

$$\frac{k_p}{k_0^{1/2}} = \frac{v_0}{v_{\text{ин}}^{\text{1/2}} [\text{M}]}$$

Скорость инициирования определяли методом ингибиования *n*-бензокиноном и по распаду инициатора (табл. 1).

Исходя из полученных значений  $\tau_{\text{ин}}$ , скорость инициирования рассчитывали по уравнению [6]

$$v_{\text{ин}} = \frac{\alpha[X]_0}{\tau_{\text{ин}}},$$

где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности, для которого принято значение, равное единице, полагая, что одна молекула ингибитора обрывает одну реакционную цепь (концентрация ингибитора не очень мала и реакция проводится в разбавленных растворах мономера). В результате расчетов получены значения  $(k_p/k_0^{1/2})_{50^\circ} = 2,04 \cdot 10^{-2}$ ,  $(k_p/k_0^{1/2})_{60^\circ} = 3,27 \cdot 10^{-2}$  и  $(k_p/k_0^{1/2})_{70^\circ} = 4,66 \cdot 10^{-2}$  ( $\text{л}\cdot\text{моль}\cdot\text{сек}^{1/2}$ ).

Расхождения в  $v_{\text{ин}}$ , определенных двумя методами при  $60^\circ$ , составляют  $\sim 2\%$ , а расхождения в определении  $k_p/k_0^{1/2}$   $\sim 1\%$ . Найдено значение  $E_p - 1/2 E_0 = 9,1 \text{ ккал}/\text{моль}$ . Относительно большая величина энергии активации реакции роста цепи  $E_p$  обусловлена влиянием сопряжения двойной связи винильной группы с гетероциклом.

Исследованием кинетики полимеризации ВИМ в ДМФ и спирте показана зависимость  $k_p/k_0^{1/2}$  от природы растворителя (табл. 2). Увеличение  $k_p/k_0^{1/2}$  при переходе от полимеризации в масле к полимеризации в этаноле объясняется способностью ВИМ к образованию водородных связей в протонных растворителях, что также подтверждается сдвигом полярности  $\epsilon$  для ВИМ в сторону положительных значений при сополимеризации его с 4-винилпиридином в этаноле и согласуется с развиваемыми в [6] представлениями. При полимеризации ВИМ в аprotонном полярном растворителе ДМФ наблюдается увеличение скорости полимеризации, отношения  $k_p/k_0^{1/2}$  и возрастание средней длины кинетической цепи. Эффективность инициирования полимеризации ВИМ при разбавлении мономера растворителем значительно понижается, что подтверждает наличие «клеточного» эффекта растворителя [7]. Об этом также свидетельствует порядок реакции по мономеру, равный 1,5.

Иркутский институт органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
15 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 971934, 1959; Chem. Abstrs., 55, 3878, 1961.
2. C. G. Overberger, T. Pierre, C. Yaroslavsky St., S. Yaroslavsky, J. Amer. Chem. Soc., 88, 1184, 1966.
3. Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнинова, Н. П. Глазкова, Ю. Н. Ивлев, Н. Н. Чипанина, Высокомолек. соед., A14, 587, 1972.
4. Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнинова, Ю. Н. Ивлев, Н. Н. Чипанина, Ж. общ. химии, 46, 1593, 1976.
5. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Н. П. Глазкова, Е. С. Домнинова, Химия гетероциклич. соед., 6, 1070, 1969.
6. Ю. Л. Спирин, Кинетика и катализ, 8, 38, 1968.
7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.