

духе составляют 30%. Потери в весе в инертной среде начинаются при более высоких температурах, однако конечные значения их оказываются выше, чем на воздухе.

Термическую конденсацию соединения I осуществляли при постепенном подъеме температуры от кипения до 330–370°. Соединение II выпадает из реакционной смеси (конверсия 32%) при охлаждении в виде кристаллов. После перекристаллизации из гептана – это бесцветные прозрачные кристаллы с т. пл. 270° (в запаянном капилляре), при температуре 230° вещество легко возгоняется. Найдено, %: C 37,03; H 10,08; N 14,20; Si 38,19. Молекулярная масса перекристаллизованного продукта 583 (определенна масс-спектрометрически), 600 (криоскопия в бензole). $C_{18}H_{58}N_6Si_8$. Вычислено, %: C 37,06; H 10,02; N 14,41; Si 38,51. $M=583$. При нагревании соединения I в течение 28,5 час. степень конверсии достигает 60%. Соконденсацию I и II осуществляли аналогично, смесь продуктов реакции пытались разделить кристаллизацией, однако индивидуальных соединений выделить не удалось.

Олигомеры перед исследованием ТГА вакуумировали 2 часа при 200° при остаточном давлении 0,5 тор. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20; ПМР-спектры – на радиоспектрометре РС-60 с рабочей частотой 60 МГц в растворе в CCl_4 с использованием в качестве внутреннего стандарта циклогексана.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
8 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, М. М. Ильин, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили. Авт. свид. 304275, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 17.
2. К. А. Андрианов, В. Н. Таланов, Л. М. Хананашвили, Н. П. Гашникова, М. М. Ильин, Н. А. Сидоренко. Докл. АН СССР, 198, 87, 1971.
3. К. А. Андрианов, М. М. Ильин, В. Н. Таланов, Л. С. Исакова, Н. А. Сидоренко. Высокомолек. соед., Б19, 128, 1977.
4. К. А. Андрианов, М. М. Ильин, В. Н. Таланов, И. И. Жураковская, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 2614.
5. H. Bürger, E. Bogusch, P. Geimayer, Z. anorgan. und allgem. Chem., 349, 124, 1967.

УДК 541(64+127)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ N-АЛКИЛИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОВ

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

Исследование химических реакций полимеров, аналогичных реакциям Меншуткина [1], привлекает широкий круг исследователей. Найдено, что закономерности синтеза, установленные Меншуткиным для реакций алкилирования предельных соединений (триэтиламина и др.), справедливы и для непредельных соединений [2, 3].

Трудность выделения мономерных солей на основе 4- и 2-винилпиридинов (4-ВП, 2-ВП) и галоидных алкилов [4] привела синтетиков к исследованию двухстадийного метода синтеза полиалкилвинилпиридинийгалогенидов.

В литературе имеются сведения [2, 3, 5] относительно процесса N-алкилирования поливинилпиридинов, однако кинетика этой реакции при использовании галоидных алкилов с длиной радикала C_1-C_3 не исследована. Фуоссом с сотрудниками [6] изучена кинетика N-алкилирования бромистым бутилом в среде нитрометана П-4-ВП с $M=55\ 000$ и 77 000.

Использовали П-4-ВП с $M=0,1 \cdot 10^6$ и $3,7 \cdot 10^6$, П-2-ВП с $M=0,14 \cdot 10^6$ и $4,1 \cdot 10^6$. В качестве алкилирующих агентов выбраны иодистые и бромистые алкилы с длиной углеродного радикала C_2-C_4 .

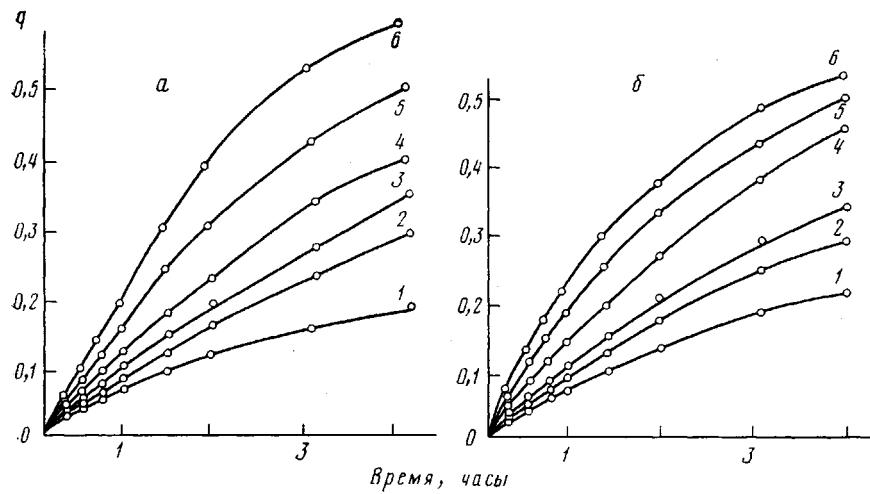


Рис. 1. Кинетические кривые N-алкилирования П-2-ВП (1-3) и П-4-ВП (4-6)
а — концентрация бромистого этила (моль/л): 1, 4 — 4,02, 2, 5 — 4,80, 3, 6 — 5,63; б — концентрация поливинилпиродина (моль/л): 1, 4 — 1,8, 2, 5 — 3,8, 3, 6 — 5,7; q — глубина алкилирования в вес. долях

Реакцию N-алкилирования проводили в среде этанола при 30–40° в запаянных ампулах. По истечении заданного времени содержимое ампул осаждали в гептан и полимер высушивали до постоянного веса.

Процент ионного галогена определяли методом потенциометрического титрования.

Обработка экспериментально полученных кинетических кривых, представленных на рис. 1, приводит к суммарному кинетическому порядку скорости реакции алкилирования, равному двум, что согласуется с данными, полученными Фуоссом [6]. Фуосс с сотр. наблюдали резкое уменьшение скорости реакции после 30%-ной и более степени алкилирования.

Такое отклонение от кинетических зависимостей, описываемых уравнением второго порядка, авторы объясняли влиянием электростатического поля частично кватернизованных молекул поливинилпиродина.

В данной работе показаны закономерности процесса N-алкилирования поливинилпиродинов при конверсии ниже 30%.

Энергия активации реакции N-алкилирования П-4-ВП и П-2-ВП бромистым этилом $-8,0 \pm 0,04$ и $-15,0 \pm 0,05$ ккал/моль соответственно (рис. 2). Уменьшение энергии активации в случае П-4-ВП связано с его большей активностью. Расположение винильной группы в n-положении по отношению к атому азота создает меньшие стерические препятствия при N-алкилировании по сравнению с П-2-ВП.

Зависимости констант скорости реакции N-алкилирования П-4- и П-2-ВП от характера противоиона, величины радикала в галоидном алкиле и молекулярной массы исходного поливинилпиродина приведены в таблице.

Рис. 2. Определение энергии активации реакции N-алкилирования П-2-ВП (1) и П-4-ВП (2)

График (рис. 2) показывает зависимость $-\lg k$ от $1/T \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$ для П-2-ВП (1) и П-4-ВП (2).

Меншуткиным [1] при изучении реакции взаимодействия триэтиламина с галоидными алкилами было замечено, что скорость реакции падает

Значения констант скоростей реакции N-алкилирования поливинилпиридинов

Полимер	$M \cdot 10^{-6}$	Галоид- ный алкил	$k \cdot 10^{-7}$, $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	Полимер	$M \cdot 10^{-6}$	Галоид- ный алкил	$k \cdot 10^{-7}$, $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$
П-2-ВП	0,14	C ₂ H ₅ Br	8,4±0,05	П-4-ВП	0,1	C ₂ H ₅ Br	18,4±0,03
	0,14	C ₃ H ₇ Br	6,6±0,08		0,1	C ₃ H ₇ Br	11,5±0,05
	0,14	C ₄ H ₉ Br	3,8±0,02		0,1	C ₄ H ₉ Br	9,7±0,04
	0,14 4,1	C ₂ H ₅ I C ₂ H ₅ Br	14,2±0,05 6,6±0,04		0,1 3,7	C ₂ H ₅ I C ₂ H ₅ Br	26,9±0,04 12,5±0,05

при переходе к радикалу с большим числом углеродных атомов. Аналогично, как видно из таблицы, скорость реакции уменьшается с увеличением радикала в галоидном алкиле, что связано со стерическими затруднениями.

При переходе от бромистых алкилов к иодистым скорость реакции увеличивается, так как уменьшается энергия связи C—X в ряду Cl>Br>I.

При алкилировании полимеров с более высокой ММ скорость реакции уменьшается, но незначительно. Скорости реакции N-алкилирования П-4-ВП выше, чем П-2-ВП.

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

Поступила в редакцию
12 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Меншуткин, ЖРФХО, 22, 346, 1890.
2. U. P. Strauss, S. J. Assony, E. G. Sackson, L. H. Layton, J. Polymer Sci., 9, 509, 1952.
3. В. В. Коршак, Л. Б. Зубакова, Л. В. Гандурин, А. Б. Жовнировская, Высокомолек. соед., Б16, 726, 1974.
4. В. А. Кабанов, Н. В. Алиев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 1618, 1968.
5. В. В. Коршак, Л. Б. Зубакова, А. Б. Жовнировская, Н. Е. Кузьменко, Высокомолек. соед., Б19, 428, 1977.
6. R. M. Fuoss, M. Watanabe, B. D. Coleman, J. Polymer Sci., 48, 5, 1960.

УДК 541.64:539.2

О СФЕРОЛИТАХ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА

**Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А.,
Платонов В. А., Милькова Л. П., Ханин З. С.,
Болохина А. В., Папков С. П.**

Исследование систем на основе жесткоцепных ароматических полиамидов, в частности поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), проведено в ряде аспектов [1–5]. Однако структурообразование в растворах этого полимера, особенно морфология кристаллических образований, остаются малоизученными. Данная работа посвящена структурообразованию ПФТА при выделении его из растворов в форме сферолитов. Этот морфологический тип кристаллитов ПФТА заслуживает особого внимания, поскольку при хранении растворов этого полимера, которые метастабильны в отношении кристаллизации, возникают и развиваются именно сферолитные образования. При продолжительном выдерживании растворы превращаются в неоднородную пастообразную массу, состоящую из звезды сферолитов.

Особый интерес представляет то обстоятельство, что сферолиты ПФТА в процессе роста могут достигать довольно больших размеров — до 3–4 мм в диаметре. Такие макросферолиты удается получить для немногих полимерных систем [6]. В формировании этих макросферолитов, как можно