

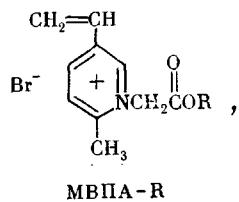
УДК 541(64+515):542.952

**ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СПИРТАХ
ВИНИЛПИРИДИНИЕВЫХ СОЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ
ГИДРОФИЛЬНОГИДРОФОБНЫМ БАЛАНСОМ**

*Егоров Б. В., Зубов В. П., Лачинов М. Б.,
Хачатуров О. Б., Голубев В. Б.*

Исследована кинетика радикальной полимеризации солей 2-метил-5-винилпиридинина с этиловым и октиловым эфирами бромуксусной кислоты в метаноле, этаноле, бутаноле. Обнаружено возрастание скорости полимеризации в этом ряду, а также при переходе к мономеру с большим по величине заместителем. Определены элементарные константы роста (k_p) и обрыва (k_o) цепи. Обнаружено постоянство k_p для всех систем, что связано с единственной формой существования мономеров в спиртовой среде, в которой ионогенные группы малодиссоциированы, k_o уменьшается в ряду метанол — этанол — бутанол, что вызвано увеличением вязкости растворителя. Кроме того, k_o уменьшается с возрастанием размера алифатического заместителя в мономере. Предложено объяснение этого эффекта торможением вращательной диффузии радикала роста. Методом «спиновой ловушки» показано уменьшение скорости вращения растущего конца цепи в случае соли 2-метил-5-винилпиридинина с октиловым эфиром бромуксусной кислоты.

Известно, что скорость радикальной полимеризации ионогенных мономеров существенно зависит от природы, в частности, от полярности растворителя, что удается связать с состоянием ионогенных групп и степенью ассоциации молекул мономера в данном растворителе [1]. Представляло интерес выяснить, будут ли проявляться подобные эффекты при полимеризации двух мономеров следующего строения:



где R=C₂H₅ (МВПА-1), C₈H₁₇ (МВПА-2), в ряду органических растворителей метанол — этанол — бутанол.

Мономеры получали алкилированием 2-метил-5-винилпиридинина соответствующими эфирами бромуксусной кислоты по методике [2]. Инициирование полимеризации осуществляли фотораспадом ДАК при 293 К при длине волны 365 нм. Кинетику полимеризации измеряли дилатометрическим методом. Для расчета скоростей полимеризации по дилатометрическим данным были определены плотности мономеров и полимеров в этаноле, равные соответственно 1175 для МВПА-1, 1130 для МВПА-2, 1254 для ПМВПА-1 и 1175 кг/м³ для ПМВПА-2 при 293 К. На основании этих данных были получены коэффициенты контракции, равные 3,9 для МВПА-2 и 5,9 для МВПА-1. Отношение k_p/k_o определяли методом вращающегося сектора согласно работе [3]. Скорости инициирования полимеризации определяли методом ингибирования с использованием 2,2,6,6-тетраметил-4-оксииперидин-N-оксида. Среднее время жизни радикалов τ и элементарные константы рассчитывали с учетом

порядка реакции по инициатору [4]. Запись спектров ЭПР проводили на радиоспектрометре типа «Рубин». В качестве спиновой ловушки использовали нитрозотрет-бутан. Состояние ионогенных групп МВПА-2 в метаноле определяли методом электропроводности с помощью моста переменного тока Р-568 при частоте 3100 Гц.

Ниже приведены начальные скорости полимеризации МВПА-1 и МВПА-2 при 293 К и $[ДАК] = 4 \text{ моль/м}^3$

Растворитель	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
Скорость полимеризации $W \cdot 10^2, \text{ моль/м}^3 \cdot \text{с}$			
МВПА-1	0,9	1,2	4,9
МВПА-2	3,2	5,0	11,1

Как следует из этих данных, скорость радикальной полимеризации мономеров увеличивается в ряду метанол — этанол — бутанол, причем скорость полимеризации МВПА-2 существенно выше, чем МВПА-1. Для

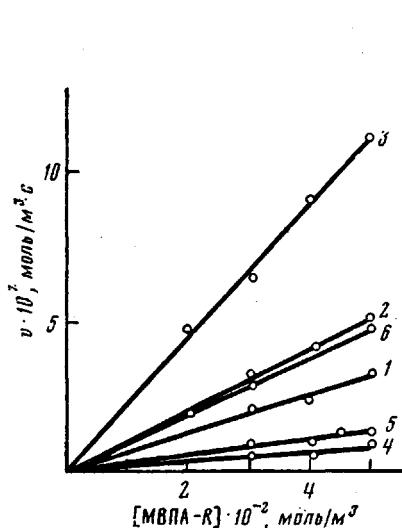


Рис. 1

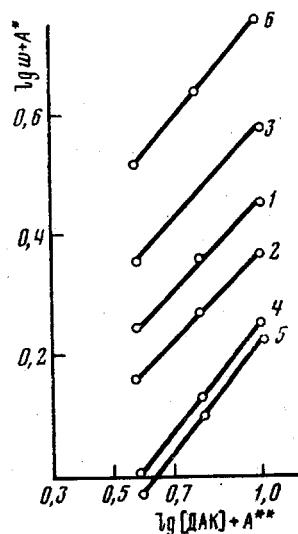


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации МВПА-R от концентрации мономера в спирте. Здесь и на рис. 2 и 3: 1 — МВПА-2 в CH_3OH ; 2 — МВПА-2 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3 — МВПА-2 в $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 4 — МВПА-1 в CH_3OH ; 5 — МВПА-1 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 6 — МВПА-1 в $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. $[MVA-R] = 500$, $[ДАК] = 4 \text{ моль/м}^3$; 293 К

Рис. 2. Зависимость логарифма скорости полимеризации МВПА-R в спирте от логарифма концентрации инициатора $n_k = 0,5$ (1-3); 0,575 (4-6). A^* и A^{**} — константы приведения размерностей к моль/м³·с и к моль/м³

выяснения причин этих явлений были проведены дальнейшие кинетические измерения. Определены порядок реакции по мономеру (рис. 1) и интенсивности инициирующего УФ-облучения (рис. 2) в трех растворителях. Из этих данных следует, что порядок реакции по мономеру равен 1 для всех систем, а порядок по инициатору — 0,5 для МВПА-2 и 0,575 для МВПА-1.

На рис. 3 представлена зависимость индукционного периода от концентрации сильного ингибитора для всех шести систем. Как видно из рисунка, скорость инициирования практически не зависит от природы растворителя и мономера. Ее величина составляет $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3 \cdot \text{с}$.

Значения начальных скоростей полимеризации и скорости инициирования с учетом порядка реакции по мономеру и инициатору позволили рассчитать величину k_p/k . Данные приведены в табл. 1. Для определения значений k_p/k был использован метод «вращающегося сектора». Результаты секторных измерений представлены в табл. 1, из которой следует, что τ при полимеризации МВПА-2 увеличивается при переходе от

метанола к этанолу и далее к бутанолу. Рассчитанные значения k_p/k_0 приведены в табл. 2. Совокупность полученных данных позволила рассчитать элементарные константы роста и обрыва цепи (табл. 1).

Как видно из табл. 1, величина k_p практически постоянна для всех систем и равна значению k_p радикальной полимеризации соли 2-метил-5-винилпиридида с диметилсульфатом в метаноле ($9,8 \text{ м}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$) [5].

В этой работе было обнаружено, что указанная соль в метаноле диссоциирована в незначительной степени ($K_d = 84 \text{ моль}/\text{м}^3$). Это позволило нам предположить, что постоянство k_p при полимеризации МВПА в спиртах также вызвано малой степенью диссоциации ионогенных групп мономеров. Для проверки данного предположения была исследована зависимость электропроводности раствора МВПА-2 в этаноле от концентрации мономера (рис. 4). Как видно из рисунка, зависимость спрямляется в координатах для слабых электролитов [5]. Рассчитанная на основании этих данных величина константы диссоциации МВПА-2 в этаноле равна $3 \text{ моль}/\text{м}^3$, а степень диссоциации — 0,006. Таким образом, в том случае, когда ионогенный мономер находится практически в неионизованном состоянии, его активность, а также активность соответствующего радикала в реакции радикальной гомополимеризации не зависят ни от величины алифатического заместителя в мономере, ни от полярности растворителя, ни от природы противоиона.

Как видно из табл. 1 (на примере МВПА-2) k_0 уменьшается при переходе от метанола к этанолу и далее к бутанолу. Известно, что реакция обрыва цепи часто является диффузионно-контролируемым процессом, скорость которого существенно зависит от вязкости системы. На рис. 5 приведена зависимость k_0 от текучести раствора мономера в данном растворителе. Как видно из рисунка, константа скорости обрыва линейно уменьшается с уменьшением текучести (увеличением вязкости) раствора. Этот факт в соответствии с данными Шульца [6] и Норта [7] указывает на то, что в случае диффузионно-контролируемых процессов, когда конформация цепи заметно не меняется, обнаруженная зависимость k_0 от природы растворителя определяется вязкостью раствора мономера в соответствующем растворителе.

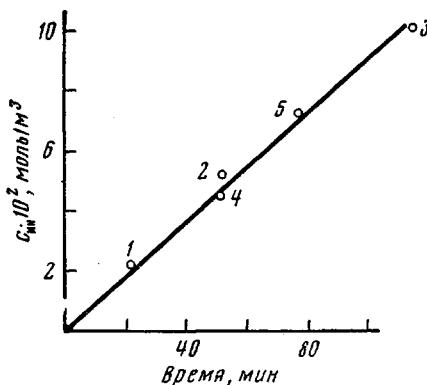


Рис. 3. Зависимость индукционного периода от концентрации ингибитора при полимеризации МВПА-Р в спирте

Таблица 1

Кинетические параметры радикальной полимеризации МВПА-Р в спиртах ($[MVPAP] = 500 \text{ моль}/\text{м}^3$, 293К)

Система	$v \cdot 10^2, \text{моль}/\text{м}^3 \cdot \text{с}$	n_{η}	$(k_p/k_0)^{1/2} \cdot 10^4^*, (\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с})^{1/2}$	$(k_p/k_0) \cdot 10^8^{**}$	$k_p, \text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$	$k_0 \cdot 10^{-9}$
MVPA-2 – CH ₃ OH	3,2	0,500	158	23	1,1	50
MVPA-2 – C ₂ H ₅ OH	5,0	0,500	253	67	1,0	15
MVPA-2 – C ₄ H ₉ OH	11,1	0,500	569	270	1,2	4,5
MVPA-1 – CH ₃ OH	0,9	0,575	63	4,8	0,9	200

* Длина волны 365 нм, $[DAK] = 4 \text{ моль}/\text{м}^3$.

** Нефильтрованное УФ-облучение, без инициатора.

Обнаружено, что k_e при переходе от МВПА-1 к МВПА-2 при полимеризации в метанольных растворах уменьшается в 4 раза (табл. 1). Можно предположить, что снижение константы скорости обрыва при переходе к мономеру с большим по размеру заместителем вызвано уменьшением вращательной диффузии радикалов роста. Для подтверждения данного пред-

Рис. 4. Зависимость обратной электропроводности от λc для раствора МВПА-2 в C_2H_5OH при 293 К

Рис. 5. Зависимость константы обрыва от текучести раствора МВПА-2 в спирте при 293 К

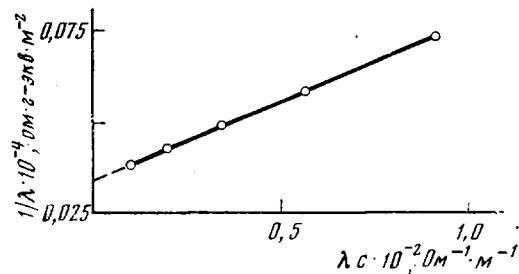


Рис. 4

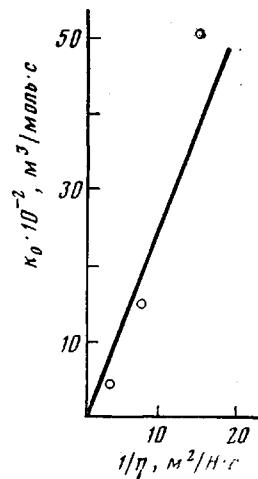


Рис. 5

положения был использован метод «спиновой ловушки». Введение в систему нитрозо-трет-бутана позволило получить спектры ЭПР продуктов присоединения ловушки к радикалам роста МВПА-1 и МВПА-2 (рис. 6). Из сравнения спектров для двух мономеров видно, что в случае МВПА-2 спектр вырожден. Это связано с торможением вращения концевого звена растущей цепи в результате наличия в молекуле мономера значительного

Таблица 2

Определение времени жизни радикалов МВПА-R в спиртах методом
«вращающегося сектора»
(Нефильтрованное УФ-облучение, без инициатора)

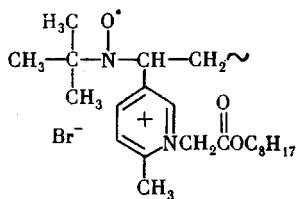
Система	$T_{\text{осв.}}$, с	$v_{\text{пр}}/v_{\text{ст}}$	τ , с	m	$m/T_{\text{осв.}}, \text{с}^{-1}$
МВПА-2 – CH_3OH	3,75	0,685	2,5	–	–
	3,75	0,69	2,9	–	–
	15	0,57	1,0	–	–
	7,5	0,635	1,75	–	–
$\bar{\tau}=2,0$					
МВПА-2 – C_2H_5OH	3,75	0,7	4,0	–	–
	7,5	0,648	2,3	–	–
	15	0,631	3,3	–	–
	46,8	0,545	1,5	–	–
$\bar{\tau}=2,8$					
МВПА-2 – C_4H_9OH	3,75	0,698	3,8	–	–
	15	0,66	6,0	–	–
	46,8	0,57	2,9	–	–
	$\bar{\tau}=4,2$				
МВПА-1 – CH_3OH $(n_u=0,575)$	0,9375	0,66	–	0,56	0,6
	1,87	0,623	–	2,2	1,18
	1,87	0,627	–	1,9	1,02
	3,57	0,598	–	3,5	0,935
					0,93
$m/T_{\text{осв.}}=0,93$					

по размеру заместителя, следствием чего, по-видимому, является снижение скорости бимолекулярного обрыва при переходе от МВПА-1 к МВПА-2.

Таким образом, активность ионогенных мономеров в реакции радикальной гомополимеризации определяется, в первую очередь, состоянием



Рис. 6. Спектры ЭПР продуктов присоединения радикалов роста МВПА-1 (а) и МВПА-2 (б) к нитрозо-*терт*-бутану (в этаноле) общего формулы



[МВПА-Р] = 500 моль/м³, ДАК, 313 К

ионогенной группы, т. е. степенью ее диссоциации. Наряду с этим скорость полимеризации может изменяться при изменении скорости обрыва цепи, величина которой тем меньше, чем больше вязкость растворителя и чем более объемный заместитель в мономере.

Авторы выражают благодарность В. А. Кабанову за обсуждение результатов настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975, с. 15.
2. А.с. 713868 (СССР). Производные N-карбалкоксиметилен-2-метил-5-винилпиридиний бромида в качестве стабилизаторов эмульсий / Егоров В. В., Зубов В. П., Симакова Г. А., Костромин С. Г.— Опубл. в Б.И. 1980, № 5.
3. Burnett G. M., Melville H. W. Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions.— Techn. Organ. Chem., 1963, v. 8, ch. 20, p. 1107.
4. Егоров В. В., Костромин С. Г., Хачатуров О. Б., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Влияние размера алифатического заместителя в мономере и природы растворителя на кинетику радикальной полимеризации солей 2-метил-5-винилпиридинина с эфирами бромусусной кислоты.— ВИНТИ, Деп. № 550-79, 1979.
5. Георгиева В. Р., Хачатуров О. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Влияние состояния ионогенных групп на радикальную полимеризацию 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 162.
6. Shulz R., Renner G., Henglein A., Kerw W. Untersuchungen über die Radikapolymmerisation von Acrylamid.— Makromolek. Chem., 1954, B. 12, № 1, S. 20.
7. North A. M., Reed G. A. Diffusion-Controlled Polymerization of Some Alkyl Methacrylates.— J. Polymer Sci., 1963, v. A4, p. 1311.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
11.1.1980

**FEATURES OF RADICAL POLYMERIZATION IN ALCOHOLS OF VINYL
PYRIDINIUM SALTS WITH VARIOUS
HYDROPHILIC-HYDROPHOBIC BALANCE**

*Yegorov V. V., Zubov V. P., Lachinov M. B.,
Khachaturyan O. B., Golubev V. B.*

Summary

The kinetics of radical polymerization of 2-methyl-5-vinylpyridine salts with ethyl and octyl bromoacetic esters in methanol, ethanol and butanol has been studied. An increase of the polymerization rate in this range and at transition to a more bulky substituent is found. The elementary rate constants of the chain propagation (k_p) and chain termination (k_t) are calculated. The constancy of k_p for all systems is shown related with the only form of monomers existence in alcoholic medium with slightly dissociated ionogenic groups. k_t is decreased in methanol - ethanol - butanol range because of increasing of solvent viscosity as well as with increasing of the size of aliphatic substituent in a monomer. This effect is explained by the retardation of rotational diffusion of propagating radical. The decrease of the rate of the rotation of the growing chain end for 2-methyl-5-vinylpyridine salt with octyl bromoacetic ester is shown by the «spin trap» method.