

мешенные ЭФК, поскольку при их использовании в полимер не вносятся дополнительные примеси, способствующие снижению оптических свойств поликарбоната.

Авторы выражают благодарность В. Х. Кадыровой за предоставленные образцы и М. Г. Кузнецовой за съемку спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Горелов Е. П., Миллер В. Б. О. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1899.
2. Fritz G., Bottendorf L., Schenkl H. Pat. 3305520 (USA).—Опубл. в РЖХим, 23C315П, 1968.
3. Factor A. Pat. 3673146 (USA).—Опубл. в РЖХим., 7C619П, 1973.
4. Берлин А. А., Левантовская И. И., Коварская Б. М., Дралюк Г. В., Рагинская Л. М. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 5, с. 1103.
5. Моторина М. А., Метелкина Е. И. В кн.: Инструктивно-методические материалы по анализу мономерных и полимерных соединений (анализ продуктов производства поликарбоната). Черкассы: НИИТХим, 1979, с. 22.
6. Кадырова В. Х., Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Грен Г. П., Колюбакина Н. С. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, № 8, с. 1688.
7. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1979, с. 159.
8. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1969, т. 2, с. 442.
9. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 106.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
17.VI.1981.

УДК 541(64+127)

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛ-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНДОЛА

Круглова В. А., Изыженова Г. А., Карабина А. В.,  
Трофимов Б. А., Михалева А. И.

На основе N-винилпиррольных соединений возможно получение полимеров с ценными свойствами [1]. Ранее на качественном уровне оценена полимеризационная способность ряда замещенных N-винилпирролов и показана наибольшая активность в радикальной полимеризации 1-винил-3-метилпиррола и 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (ВТГИ) [2].

Цель настоящего исследования — изучение основных кинетических закономерностей радикальной полимеризации ВТГИ.

ВТГИ (т. кип. 358 К/4 гПа;  $n_D^{20}$  1,5580), синтезированный по методике [3], очищали вакуумной перегонкой с последующей обработкой гидридом кальция. Чистоту его контролировали методом ГЖХ. Кинетику полимеризации в массе мономера и в бензоле исследовали дилатометрическим методом на начальных стадиях превращения с использованием в качестве инициатора ДАК. Последнюю стадию очистки мономера и растворителя, все операции по их дегазации и дозировке, а также заполнение дилатометров осуществляли на глубоковакуумной установке. Результаты кинетических опытов обрабатывали по программе регрессионного анализа на ЭВМ методом наименьших квадратов. ММ полимеров определяли изопиестическим методом или вискозиметрически по найденной из результатов фракционирования зависимости между характеристической вязкостью растворов фракций полимера в диоксане и их ММ в виде

$$\lg [\eta] = -(5,104 \pm 0,124) + (0,83 \pm 0,04) \lg \bar{M}_n (r=0,995, s_0=0,017, n=12)^1,$$

<sup>1</sup> Здесь и далее:  $r$  — коэффициент корреляции,  $s_0$  — стандарт регрессии,  $n$  — число экспериментальных точек.

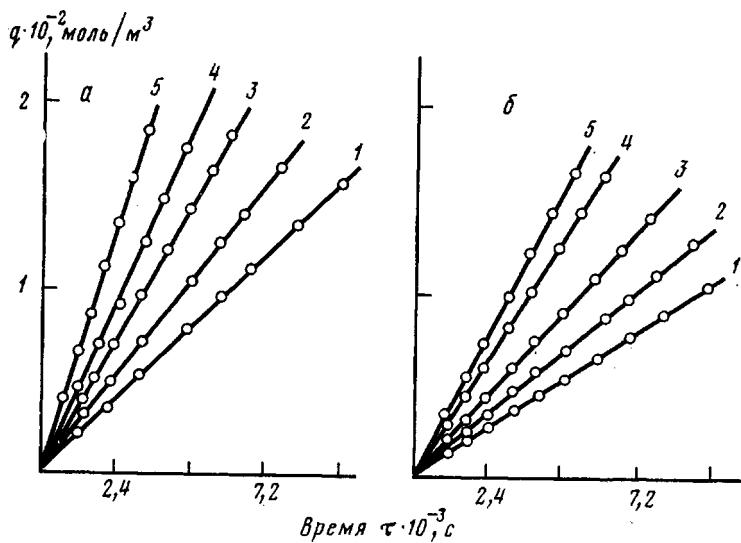


Рис. 1

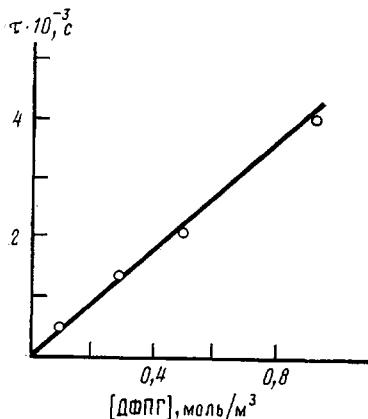


Рис. 2

Полимеризация ВТГИ на начальных стадиях превращения протекает как стационарный процесс (рис. 1) со скоростями  $v$ , зависящими от концентраций реагентов и температуры (табл. 1). Из логарифмических зависимостей скоростей полимеризации при 333 К от концентрации ДАК (I) и ВТГИ, описываемых уравнениями

$$\lg v = -(2,287 \pm 0,024) + (0,51 \pm 0,02) \lg [I] \quad (r=0,998, s_0=0,013, n=6)$$

$$\lg v = -(5,164 \pm 0,121) + (0,98 \pm 0,03) \lg [M] \quad (r=0,997, s_0=0,014, n=5),$$

Таблица 1

#### Влияние условий полимеризации ВТГИ на скорость образования полимера

[ДАК], моль/м <sup>3</sup>	$v \cdot 10^2$ , моль/м <sup>3</sup> ·с	[ВТГИ] · 10 <sup>-3</sup> , моль/м <sup>3</sup>	$v \cdot 10^2$ , моль/м <sup>3</sup> ·с	T, К	$v \cdot 10^2$ , моль/м <sup>3</sup> ·с
[ВТГИ] = 5 · 10 <sup>3</sup> моль/м <sup>3</sup> , 333 К	[ДАК] = 30 моль/м <sup>3</sup> , 333 К			[ВТГИ] = 6,8 · 10 <sup>3</sup> , [ДАК] = 18 моль/м <sup>3</sup>	
9	1,59	2,01	1,17	333	3,96
18	2,32	2,57	1,49	338	5,35
31	2,85	3,00	1,83	343	8,89
46	3,73	4,96	2,80	348	13,24
60	4,20	5,80	3,38	353	20,64

определены кинетические порядки реакции по мономеру и инициатору, свидетельствующие о том, что полимеризация ВТГИ протекает как типичный для виниловых мономеров процесс с бимолекулярным обрывом кинетических цепей.

Повышение температуры на 10 К приводит к увеличению скорости в 2,2–2,3 раза, причем температурная зависимость эффективной константы скорости полимеризации хорошо подчиняется уравнению Аррениуса

$$\lg k_{\text{эфф}} = (6,98 \pm 0,55) - (4286,2 \pm 189,1) \cdot T^{-1} \quad (r=0,997, s_0=0,025, n=5)$$

Значения эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для данного процесса равны  $82,1 \pm 3,6$  кДж/моль и  $(9,6 \pm 2,7) \cdot 10^7$  ( $\text{м}^3/\text{моль}$ ) $^{1/2} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно.

Таблица 2

Зависимость кинетических констант от температуры

$T, \text{К}$	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^6, (\text{м}^3/\text{моль})^{1/2} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_{\text{ин}} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$k_p/k_o^{1/2} \cdot 10^4, (\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с})^{1/2}$
333	1,373	1,20	3,96
343	3,081	4,67	4,51
353	7,154	12,68	6,35

Таблица 3

Средняя длина полимерной и кинетической цепи в полимеризации  
ВТГИ при 333 К  
( $[M]_0=5 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup>)

$[ДАК], \text{моль/м}^3$	$v \cdot 10^2, \text{моль/м}^3 \cdot \text{с}$	Конверсия, %	$\bar{M}_n$	$\bar{P}_n$	$\bar{v}$
18	2,32	7,5	4900	33	107
46	3,73	10,1	4000	27	68
60	4,20	8,5	3400	23	50
90	5,19	9,8	3000	20	42

Скорость инициирования полимеризации ВТГИ определяли методом ингибирования с использованием 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ). Полимеризация ВТГИ в присутствии сильного ингибитора ДФПГ протекает с отчетливо выраженным индукционным периодом, продолжительность которого линейно зависит от концентрации ингибитора (рис. 2). Величина скорости инициирования при 333 К составляет  $(2,16 \pm 0,34) \cdot 10^{-4}$  моль/м<sup>3</sup>·с. Сопоставление скорости инициирования полимеризации ВТГИ с удельной скоростью распада ДАК в бензole, вычисленной по уравнению  $k_{\text{расп}}=1,58 \cdot 10^{15} \exp(-15499/T)$ , (4), позволило оценить величину эффективности инициирования  $f=0,66$ .

Из значений начальной стационарной скорости полимеризации ВТГИ и скорости инициирования вычислено отношение констант  $k_p/k_o^{1/2}$ , температурная зависимость которого описывается уравнением Аррениуса в следующем виде:

$$k_p/k_o^{1/2} = 1,55 \exp(-2755,7/T) \quad (1)$$

Значение разности энергий активации ( $E_p - 1/2 E_o$ ) равно  $22,9 \pm 6,5$  кДж/моль.

Сравнительно невысокие значения относительной константы скорости роста цепи при полимеризации ВТГИ (табл. 2) по сравнению с другими

виниловыми мономерами при сопоставимых величинах энергии активации [5] связаны с низким значением предэкспоненциального члена в уравнении (1), обусловленным значительным влиянием энтропийных факторов при формировании полимерной цепи, в частности стерическими затруднениями, вызванными наличием объемных тетрагидроиндолильных заместителей.

Средняя длина кинетической цепи значительно превосходит экспериментально найденную среднюю длину полимерной цепи при той же скорости инициирования (табл. 3). Это свидетельствует о существенной роли в обрыве материальной цепи процессов передачи. Специальными опытами по введению добавок бензола в реакционную смесь нами не обнаружено

Таблица 4

Влияние условий полимеризации на ММ продуктов

[ДАК], моль/м <sup>3</sup>	[ВТГИ]·10 <sup>-3</sup> , моль/м <sup>3</sup>	T, K	Глубина пре- вращения, %	[η]·10 <sup>3</sup> , м <sup>3</sup> /кг	$\bar{M}_v$
18	6,8	333	66,1	10,4	5800
50	6,8	333	49,7	6,1	3000
30	5,0	333	38,5	8,2	4300
30	4,0	333	21,2	5,7	2800
60	5,0	333	36,2	7,5	3900
60	6,8	343	71,6	7,9	4100
90	6,8	343	36,6	5,5	2700
18	6,8	343	51,3	9,3	5000
90	5,0	353	28,0	4,0	1800
90	6,8	353	52,1	5,0	2500

протекание в заметной мере реакции передачи цепи на бензол, о крайне низкой активности которого как передатчика цепи отмечалось и в полимеризации стирола ( $C_s=1,8 \cdot 10^{-6}$  при 333 К) [6, 7]. Обработкой результатов кинетических опытов, приведенных в табл. 3, получено линейное уравнение, связывающее начальную скорость и среднечисленную степень полимеризации

$$1/\bar{P}_n = (0,49 \pm 0,09) v + (1,33 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \quad (r=0,985, s_0=0,0018, n=4)$$

Вычисленное из этого уравнения значение  $k_p/k_o^{1/2}$  при 333 К равно  $2,86 \cdot 10^{-4}$  (м<sup>3</sup>/моль·с)<sup>1/2</sup>.

Найденное значение константы самопередачи цепи ( $C_n=1,33 \cdot 10^{-2}$  при 333 К) свидетельствует об образовании при полимеризации ВТГИ продуктов олигомерного характера с ММ, не превышающей 10 000. Данные, приведенные в табл. 4, подтверждают этот вывод.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Богуславский Л. И., Ванников А. В. Органические полупроводники и биополимеры. М.: Наука, 1968, с. 181.
- Трофимов Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 103.
- Трофимов Б. А. Ж. орган. химии, 1973, т. 9, № 10, с. 2205.
- Van Hook V., Tobolsky A. V. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 4, p. 779.
- Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 300 с.
- Gregg R. A., Mayo F. R. Disc. Faraday Soc., 1947, № 2, p. 328.
- Misra G. S., Chadha R. N. Makromolek. Chem., 1957, v. 23, № 1, p. 134.

Иркутский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
18.VI.1981