

**ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА ПО ДАННЫМ КИНЕТИЧЕСКОГО  
И КОРРЕЛЯЦИОННОГО МЕТОДОВ АНАЛИЗА  
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Сутягин В. М., Лопатинский В. И.*

Для подтверждения правильности установленных нами ранее [1] линейных корреляций между химическими сдвигами в спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР и параметрами реакционной способности ряда виниловых мономеров в радикальной полимеризации, а также корректности предсказания на их основе реакционной способности мономеров в данной работе исследована кинетика радикальной полимеризации 2-метил-5-винилпиридина (МВП) в толуоле в присутствии ДАК.

Полимеризация в растворе протекает гомогенно и с весьма высокой скоростью. Типичные кинетические кривые представлены на рис. 1. Логарифмическая зависимость начальной скорости  $w_0$  (моль/л·с) от обратной температуры линейна и для серии кинетических кривых на рис. 1 описывается уравнением

$$\ln w_0 = 21,10 - 10,300/T,$$

откуда найдена энергия активации полимеризации, равная 85,5 кДж/моль.

Результаты изучения кинетики полимеризации в интервалах концентрации ДАК от 0,0073 до 0,0292 моль/л и МВП от 0,67 до 3,35 моль/л при 80° позволили определить порядки реакции по мономеру и инициатору и получить следующее уравнение для начальной скорости полимеризации:

$$w_0 = k[\text{МВП}]^{1,5} \cdot [\text{ДАК}]^{0,5},$$

где  $k$  – суммарная константа скорости полимеризации, л/моль·с. Это уравнение справедливо и для полимеризации МВП в бензole [2].

Более высокий, чем обычно, порядок по мономеру обусловлен зависимостью скорости или (что более вероятно) эффективности инициирования от концентрации МВП.

Из данных по исследованию кинетики полимеризации МВП в присутствии дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) определена скорость инициирования  $v_i = 0,89 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с при 60°.

Совокупность данных по  $w_0$  и  $v_i$  позволила далее рассчитать отношение констант скорости роста и обрыва цепи, используя известное соотношение

$$k_p/k_o^{0,5} = w_0 / [\text{МВП}] [v_i]^{0,5}$$

В частности, это численное значение при концентрации мономера 2,68 моль/л равно  $0,0215 \text{ л}^{0,5}/(\text{моль} \cdot \text{с})^{0,5}$  при 60° (оно составляет 0,020 для полимеризации в бензole [2]).

С целью дальнейшего подхода к оценке реакционной способности на основе ее корреляции с химическим сдвигом [1] ниже рассмотрены примеры применимости корреляционных соотношений для предсказания в количественной форме ряда кинетических и энергетических параметров реакционной способности МВП в радикальной полимеризации и сополимеризации.

На рис. 2 приведена зависимость величины  $e$  в схеме Алфрея – Прайса от химического сдвига протона  $H_c$  в спектрах ЯМР, находящегося в транс-положении по отношению к заместителю при двойной связи олефина. Видно, что наблюдается удовлетворительная корреляция между

указанными величинами с коэффициентом корреляции, равным 0,941. Уравнение регрессии имеет вид

$$e = 3,511 \cdot H_c - 18,563$$

Несколько худшая корреляция наблюдается для протонов, находящихся в цис-положении. Для этого случая  $e = 4,235 \cdot H_c - 24,34$  и коэффициент корреляции равен 0,918. Построением графических зависимостей между константами скорости роста цепи  $k_p$  (л/моль·с) [3] и величинами  $k_p/k_o^{0,5}$  л<sup>0,5</sup> (моль·с)<sup>0,5</sup> и  $k_p/k_o$  [4] для *n*-замещенных стиролов и спектральным параметром ЯМР  $H_c$  доказано наличие взаимосвязи между ними. Полученные уравнения регрессии корреляционных прямых типа  $k_p = 5130 \cdot H_c - 25925$  (ошибка составляет 24,0, коэффициент корреляции  $r$  близок к единице;  $k_p/k_o = (21,21 \cdot H_c - 106,31) \cdot 10^{-6}$ ,  $r = 0,924$ , ошибка

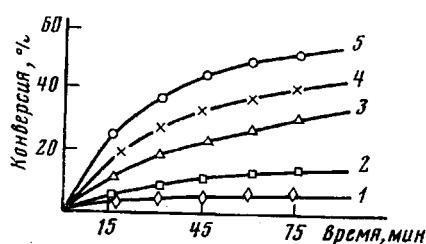


Рис. 1

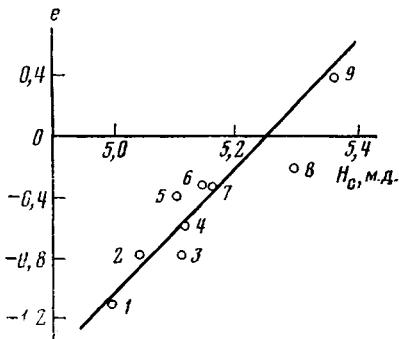


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации МВП в толуоле ( $[M]=2,6834$  моль/л,  $[ДАК]=0,0292$  моль/л): 1 – 60, 2 – 70, 3 – 80, 4 – 90, 5 – 97°

Рис. 2. Зависимость параметра  $e$  в схеме  $Q-e$  от химического сдвига  $^1\text{H}$  в спектре ЯМР *n*-замещенных стиролов: 1 – о-метоксистирол, 2 – метилстирол, 3 – стирол, 4 – МВП, 5 – иодистирол, 6 – хлорстирол, 7 – бромстирол, 8 – цианстирол, 9 – нитростирол

$0,75 \cdot 10^{-6}$ ;  $k_p/k_o^{0,5} = 0,0885 \cdot H_c - 0,429$ ,  $r = 0,939$ , ошибка 0,0034) позволяют проводить расчеты всех указанных элементарных констант полимеризации для МВП и таким образом оценивать реакционную способность мономера в указанной реакции (таблица).

Кинетические и энергетические параметры реакционной способности для МВП

Параметр	Значение параметра	
	предсказуемое	литературное
$E_a$	87,57	86,36 [2]; 85,50 (наши данные)
$E_p$	25,62	25,62 [3]
$1/r$	1,026	1,099; 0,84 [5]
$e$	-0,62	-0,58, [5]
$k_p$	289,3	880 [3]
$k_p/k_o^{0,5}$	0,0242	0,025 (25°) [4]
$k_p/k_o$	$2,073 \cdot 10^{-6}$	$13,5 \cdot 10^{-6}$ [4]
$r_1 \cdot r_2$	0,757	0,739; 1,047 [5]

Воспользовавшись выведенными ранее корреляционными уравнениями [1] для *n*-замещенных стиролов и других мономеров, рассчитали величины энергии активации полимеризации  $E_a$  и роста цепи  $E_p$  (кДж/моль), численные значения которых приведены в таблице. Правильность предска-

зания кинетических и термодинамических параметров подтверждена сравнением расчетных и литературных данных.

Так как МВП относится к мономерам, имеющим  $\pi$ - $\pi$ -сопряжения электронов винильной группы с заместителями, он должен быть близок к  $p$ -замещенным стиролам, химическое строение которых меняется постепенно. Исходя из этого, по ряду основных показателей реакционной способности МВП коррелирует в ряду производных стирола, как было показано выше, и имеет константы, близкие к стиролу. В пользу сказанного свидетельствуют также химические сдвиги этих мономеров. Например, в шкале  $H_c$  они равны 5,11.

Технический МВП очищали перегонкой в вакууме, отбирая фракцию с т. кип.  $62^\circ/7$  мм и  $n_{D}^{20}$  1,5450. Толуол очищали по методике [6]. ДАК, перекристаллизованный дважды из этанола, имел т. пл.  $102-103^\circ$ .

Полимеризацию МВП проводили в стеклянных ампулах, которые заполняли раствором ДАК в толуоле и мономером в соответствующих пропорциях и продували аргоном в течение 15 мин, после чего запаивали. Ампулы устанавливали в термостат и через определенные интервалы времени извлекали, их содержимое высаживали в пятикратный объем петролейного эфира или гексана. Выпавший полимер отфильтровывали, сушили и взвешивали.

Для определения скорости инициирования в систему добавляли ДФПГ. Через равные интервалы времени измеряли оптическую плотность на приборе ФЭК-М, строили график зависимости оптической плотности от времени и определяли индукционный период аналогично [7]. Зная индукционный период и концентрацию ингибитора, рассчитали скорость реакции инициирования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Филимонов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1968.
2. Островерхов В. Г., Вакарчук И. С., Синявский В. Г. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 8, с. 1197.
3. Зеличенко Ж. Х. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Днепропетровск: Днепропетровский химико-технологический ин-т им. Ф. Э. Дзержинского, 1979. 6 с.
4. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1966, с. 116.
5. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 609.
6. Вайсбергер А. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 287.
7. Гладышев Г. П., Гибов К. М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата: Наука, 1968, с. 113.

Томский политехнический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
30.VII.1981

УДК 541(64+61)

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Булыгин А. Н., Виноградов Е. Л., Воробьев В. П.,  
Поздышев В. К.*

Растворение полимеров является составной частью многих технологических процессов (приготовления лакокрасочных материалов, клеев, создания полимерных покрытий, в том числе на сорбционных материалах и т. п.). Известно, что кинетика растворения зависит от природы полимера и растворителя, формы полимерного образца и условий растворения. Однако эти зависимости недостаточно изучены в теоретическом плане.

Цель настоящего исследования — разработка численного метода расчета кинетики растворения полимерных образцов различной формы с учетом концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Разработка