

УДК 541.64:547.82

**СПОНТАННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
АЛКИЛИРОВАННОГО 4-ВИНИЛПИРИДИНА  
К ПОЛИЭТИЛЕНУ**

**Хакиджанов Б. Ш., Мусаев У. Н., Курбанов Ш. А.,  
Власов А. В., Цеглин Б. Л.**

Показана принципиальная возможность протекания спонтанной прививочной полимеризации 4-винилпиридина на полиэтилене, содержащем привитой поли-4-винилпиридин, при введении в раствор алкилирующих агентов. Изучены зависимости скорости полимеризации от природы и концентрации алкилирующих агентов, мономера, природы растворителя, от содержания привитого поли-4-винилпиридина, температуры. Установлен диттер-ионный механизм реакции иницирования и роста цепи.

Исследование закономерностей алкилирования 4-винилпиридина (ВП) алкилгалогенидами, как известно, привело Каргина, Кабанова и др. к открытию диттер-ионной полимеризации четвертичных солей ВП [1, 2]. Как было показано [3, 4], полимеризация происходит по специфическому механизму, обеспечивающему отбор в полимер только молекул винилпиридиновой соли. Наряду с этим американские исследователи [5, 6] обнаружили, что исходные диттер-ионы в реакционной системе могут образовываться при присоединении к ВП незаряженных нуклеофилов, в частности пиридина или винилпиридина. Поэтому представляло интерес изучение алкилирования ВП в присутствии привитых полимеров, содержащих в небольших количествах привитой поли-4-винилпиридин (ПВП). Первые же опыты показали, что в таких условиях наблюдается быстро протекающая самопроизвольная прививочная полимеризация ВП. В связи с этим было проведено более детальное изучение указанного процесса.

ВП очищали двукратной перегонкой в вакууме, отбирали фракцию с т. кип. 51,5–52,5/267 Па,  $n_D^{20}$  1,5452. Образцы пленок ПЭ с содержанием до 10–12% привитого ПВП получали прививочной полимеризацией ВП из газовой фазы. Прививку осуществляли на пленках ПЭНП толщиной 120–140 мкм под действием  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$ .

Спонтанную прививочную полимеризацию четвертичных аммонийных солей ВП проводили алкилированием ВП различными алкилирующими агентами в органических растворителях в присутствии привитых образцов ПЭ с ПВП.

Все реактивы и растворители перед использованием очищали по общепринятым методикам. ИК-спектры пленок снимали на спектрометре UR-20.

Исследование показало, что алкилирование ВП в органических растворителях различными алкилирующими агентами в присутствии пленок ПЭНП, содержащих до 10–12% привитого ПВП, приводит к наращиванию слоя привитого полимера, в состав которого входят кватернизованные звенья ВП, причем с увеличением продолжительности реакции наблюдается повышение степени прививки (табл. 1). Степень прививки также зависит от предварительного содержания ВП-звеньев. Наблюдаемая реакция не протекает на полимерах, не содержащих боковых цепочек из ПВП. Ингибиторы радикальной полимеризации (гидрохинон, неазон) не замедляют и не ингибируют самопроизвольную прививочную полимеризацию солей ВП. Проведение этой реакции в присутствии стирола, метилметакрилата или акрилонитрила показывает, что привитые пленки не содержат в своем составе соответственно стирольных, метилметакрилатных или акрилонитрильных звеньев, т. е. эти мономеры, способные к ионной



Влияние двуокиси углерода на спонтанную прививочную полимеризацию четвертичных аммонийных солей ВП к ПЭ-пленкам  
(Продолжительность реакции 7 ч. Концентрация ВП и алкилирующего агента (иодистого метила)  $1,0 \text{ кмоль/м}^3$ , содержание привитого ПВП в пленке 6,5%)

Растворитель	Температура, °С	Увеличение веса в результате спонтанной прививки, %	
		на воздухе	в атмосфере $\text{CO}_2$
Диэтиловый эфир	35	134,2	19,3
Циклогексан	35	390,8	10,8
Гексан	50	356,3	56,3
Гексан	35	721,6	130,6

тичных солей ВП. Ингибирующее влияние  $\text{CO}_2$ , как было показано на примерах гомополимеризации, объясняется присоединением его к карбониону активного центра [7].

Следует отметить, что 2-винилпиридин и 2-метил-5-винилпиридин не прививаются к привитому ПВП по механизму спонтанной прививочной полимеризации. Это, вероятно, обусловлено в случае 2-винилпиридина стерическими затруднениями, влияющими на реакцию иницирования прививочной полимеризации, а в случае 2-метил-5-винилпиридина, как и при гомополимеризации, недостаточной активацией двойной связи винильной группы при кватернизации.

Скорость спонтанной прививочной полимеризации ВП при кватернизации зависит от природы алкилирующего агента. Из исследованных галоидалкилов (иодистый метил, иодистый этил, иодистый пропил и иодистый бутил) спонтанную прививочную полимеризацию в растворе диэтилового эфира вызывает только иодистый метил. При использовании в качестве алкилирующих агентов диметилсульфата и галоидаллилов, а также галоидуксусных кислот в диэтиловом эфире скорость спонтанной прививочной полимеризации зависит от предварительного содержания ПВП в исходных привитых материалах и уменьшается в следующих рядах алкилирующих агентов: иодистый метил > иодистый аллил > диметилсульфат > бромистый аллил > хлористый аллил (рис. 1); иодуксусная кислота > бромуксусная кислота > хлоруксусная кислота (рис. 2.).

Скорость спонтанной прививочной полимеризации ВП зависит от природы растворителей. Обнаружено, что скорость спонтанной прививочной полимеризации N-метил-4-винилпиридинийиодида снижается в ряду растворителей гексан > циклогексан > диэтиловый эфир > бензол > метанол (рис. 3). Спонтанная прививочная полимеризация алкилированного ВП не происходит в среде таких растворителей как вода, этанол и ДМФА.

С увеличением количества предварительно привитого ПВП, концентрации ВП и иодистого метила в реакционной смеси процесс спонтанной прививочной полимеризации N-метил-4-винилпиридинийиодида к ПЭ-пленкам ускоряется (рис. 4–6). Кроме низких концентраций мономера, где наблюдается запределение скорости прививки (рис. 5, кривые 3, 4), кинетические кривые носят автокаталитический характер.

Влияние температуры на скорость спонтанной прививочной полимеризации алкилированного ВП исследовано в присутствии различных алкилирующих агентов и растворителей. Значения энергий активации, определенные из температурных зависимостей начальных скоростей спонтанной прививочной полимеризации от температуры, для исследованных систем колеблются в пределах 46–87 кДж/моль. Найденные значения соизмеримы со значениями энергии активации для реакции алкилпиридинов с некоторыми галоидалкилами [8]. Аналогичные значения энергии активации для спонтанной гомополимеризации солей ВП были получены в работе [9]. Таким образом, можно предположить, что, как и в процессе спонтанной полимеризации, стадия химической активации мономера (реакция

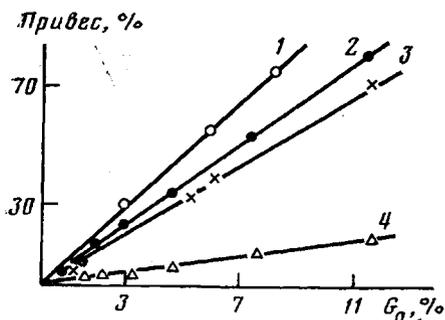


Рис. 1

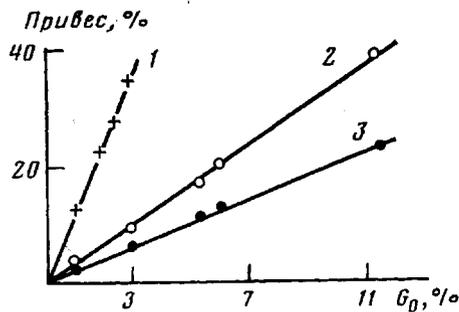


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость привеса ПЭ-пленок от содержания предварительно привитого ПВП  $G_0$  при спонтанной прививочной полимеризации ВП, алкилированного иодистым метилом (1), иодистым алилом (2), диметилсульфатом (3) и бромистым алилом (4) в диэтиловом эфире при 25°. Концентрации мономера и алкилирующего агента 0,4 кмоль/м<sup>3</sup>. Продолжительность реакции 47 ч

Рис. 2. Зависимость привеса ПЭ-пленок от содержания предварительно привитого ПВП  $G_0$  при спонтанной прививочной полимеризации ВП, алкилированного иодуксусной (1), бромуксусной (2) и хлоруксусной (3) кислотами в диэтиловом эфире при 25°. Концентрации мономера и алкилирующего агента 0,4 кмоль/м<sup>3</sup>. Продолжительность реакции 26 ч

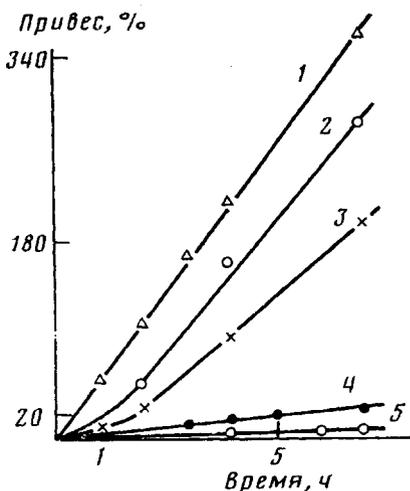


Рис. 3

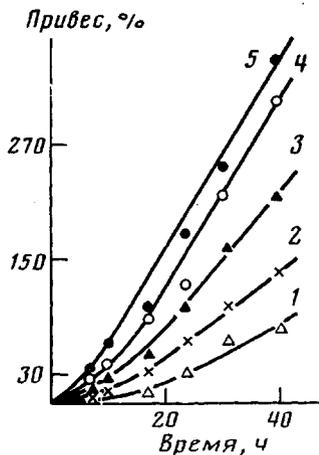


Рис. 4

Рис. 3. Влияние природы растворителя на степень прививки 4-винил-N-метилпиридинийиодида к ПЭ-пленкам при 25°.  $[ВП]=[CH_3I]=1,0$  кмоль/м<sup>3</sup>; исходное содержание привитого ПВП в пленке 6,5%. 1 - гексан, 2 - циклогексан, 3 - диэтиловый эфир, 4 - бензол, 5 - метанол

Рис. 4. Кинетика спонтанной прививочной полимеризации 4-винил-N-метилпиридинийиодида в диэтиловом эфире при 25°,  $[ВП]=0,35$ ,  $[CH_3I]=0,70$  кмоль/м<sup>3</sup>. Содержание привитого ПВП в пленке 0,8 (1); 2,4 (2); 4,4 (3); 7,3 (4) и 8,7% (5)

Меншуткина) при прививочной полимеризации лимитирует скорость процесса. Поэтому с целью уменьшения вклада реакции гомополимеризации и регулирования скорости прививочной полимеризации варьировали скорость подачи алкилирующего агента в реакционную среду, что позволило заметно повысить степень прививки и уменьшить количество гомополимера. При этом максимальное возрастание степени прививки наблюдается при добавлении расчетного количества иодистого метила в течение 3 ч при общей продолжительности реакции 7 ч.

В ИК-спектрах привитых полимеров имеются полосы поглощения, характерные как для ПЭНП, так и для поли-4-винил-N-алкилпиридиновых солей. Так, например, в отличие от ИК-спектров исходного ПЭ в ИК-спектрах привитых полимеров наблюдаются новые полосы поглощения в

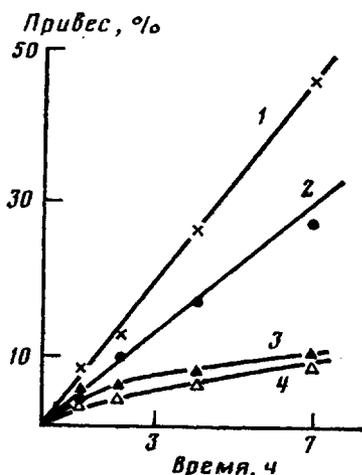


Рис. 5

Рис. 5. Кинетика спонтанной прививочной полимеризации 4-винил-N-метилпиридинийиодида к ПЭ в диэтиловом эфире при  $[ВП]=0,50$  (1);  $0,20$  (2);  $0,10$  (3) и  $0,05$  (4) кмоль/м<sup>3</sup>. Содержание предварительно привитого ПВП в пленке 5,3%,  $[СН_3I]=0,30$  кмоль/м<sup>3</sup> при 25°

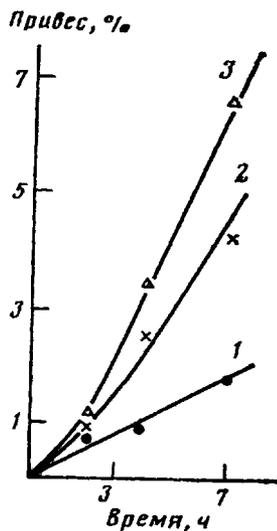


Рис. 6

Рис. 6. Кинетика спонтанной прививочной полимеризации кватернизованного ВП к ПЭ при концентрациях иодистого метила в диэтиловом эфире 1,0 (1); 2,0 (2) и 3,0 кмоль/м<sup>3</sup> (3) при 25°,  $[ВП]=0,2$  кмоль/м<sup>3</sup>, содержание предварительно привитого ПВП в пленке 4,9%

области 830–840, 1190–1230 и 1510–1640 см<sup>-1</sup>, а в привитых полимерах, синтезированных с помощью галоидуксусных кислот, кроме указанных полос — интенсивная полоса при 1720 см<sup>-1</sup>, которая относится к карбонильной группе  $\alpha$ -замещенных алифатических кислот. Полосы поглощения в области 830–840 и 1190 см<sup>-1</sup> относятся к деформационным колебаниям связи С–Н в плоскости пиридинового кольца. Наблюдаемые полосы при 1230 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям связи С–N, а при 1510 и 1570 см<sup>-1</sup> к валентным колебаниям связи С=C пиридинового кольца. Полное исчезновение полосы поглощения при 1600 см<sup>-1</sup>, относящейся к неалкилированным пиридиновым кольцам привитого ПВП, и появление новой полосы поглощения при 1640 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о наличии  $\geq N^+-R$  и об отсутствии неалкилированных пиридиновых колец в образцах, полученных прививочной полимеризацией.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Кабанов В. А., Алиев К. В., Разводовский Е. Ф. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. № 3. С. 604.
2. Кабанов В. А., Алиев К. В., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 8. С. 1618.
3. Кабанов В. А. // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 2. С. 217.
4. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М., 1975. С. 162.
5. Salamone J. C., Snider B., Fitch W. L. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 7. P. 1493.
6. Salamone J. C., Snider B., Fitch W. L. // J. Polymer Sci. B. 1971. V. 9. № 1. P. 13.
7. Кабанов В. А., Патрикеева Т. И., Каргин В. А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 6. С. 1350.
8. Brown H. C., Cahn A. J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 7. P. 1715.
9. Алиев К. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХХС АН СССР, 1966. 150 с.

**SPONTANEOUS GRAFT POLYMERIZATION OF ALKYLATED  
4-VINYLPYRIDINE TO POLYETHYLENE**

**KhakimdzhanoV B. Sh., Musaev U. N., Kurbanov Sh. A.,  
Vlasov A. V., Tsetlin B. L.**

**S u m m a r y**

The principal possibility of spontaneous graft polymerization of 4-vinylpyridine on PE containing grafted poly-4-vinylpyridine after introducing of alkylating agents into solution is shown. The dependences of the rate of polymerization on the nature and concentration of alkylating agent, monomer concentration, solvent nature, content of grafted poly-4-vinylpyridine, temperature have been studied. The zwitterionic mechanism of initiation and chain propagation reactions was determined.