

И. В. САВИНОВА, А. И. КУРИЛОВА, В. П. ЗУБОВ,
член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА В ПРИСУТСТВИИ ПРЕДЕЛЬНЫХ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В ряде работ указывается, что элементарные стадии радикальной полимеризации претерпевают существенные изменения при введении добавок, способных образовывать различного рода связи с функциональными группами молекул мономера или радикала (¹⁻⁵). В связи с этим представляло интерес изучение радикальной полимеризации 2-метил-5-винилпиридина (МВП) в присутствии предельных монокарбоновых кислот. В работе было обнаружено возрастание скорости полимеризации и молекулярного веса полимера в присутствии кислот и была поставлена задача количественного определения влияния кислот на константы скоростей элементарных реакций полимеризации.

Полимеризацию проводили при 25° без растворителя при различных мольных соотношениях кислота — МВП. Иницирование осуществлялось термическим распадом дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК), а также под действием у.-ф. облучения ($\lambda = 365 \text{ м}\mu$) в присутствии азодинтрилабисизомасляной кислоты (АДН). Кинетику полимеризации исследовали dilatометрическим методом, глубина конверсии не превышала 2—5%. Найденная по измерению плотности растворов различной концентрации *n*-МВП в пиридине (для ρ_K 5,23 близка к ρ_K МВП) величина разности молярных объемов *n*-МВП и МВП равна 10,55%, что соответствует данным (⁷). После проведения реакции содержимое dilatометров выливали в диэтиловый эфир. Кислоты отмывали 3-кратным растворением в пиридине с последующим высаживанием в эфир. Молекулярный вес определяли вискозиметрическим методом из значений характеристической вязкости по формуле (⁷):

$$\eta = 2,56 \cdot 10^{-2} P_n^{0,615}. \quad (1)$$

Для определения скоростей иницирования использовался стабильный иминоокисильный радикал (2,2,6,6-тетраметилпиридин-1-оксил). Отношения $K_p/K_0^{1/2}$ определяли двумя методами: графически при построении зависимости $1/P$ от $V_{\text{пол}}/[M^2]$, что одновременно позволяло определить передачу в системе, и из значений скоростей иницирования. Отношение K_p/K_0 определяли из значений «среднего времени жизни» радикала по формуле

$$K_p / K_0 = \tau V_{\text{пол}} / [M]. \quad (2)$$

Была проведена радикальная полимеризация МВП в присутствии различных кислот. Типичные кривые для уксусной (УК), энантовой и ундекановой (УДК) кислот представлены на рис. 1.

Не будем пока касаться различия в изменении скоростей полимеризации и молекулярного веса для 2 разных способов иницирования, укажем только, что во всех случаях введение кислоты сопровождается возрастанием скорости полимеризации и молекулярного веса полимера. Однако здесь, в отличие от 2-ВП (⁶), не удается обнаружить строгой последовательности в зависимости скорости полимеризации от моле-

кулярного веса введенной кислоты. Прежде всего были измерены порядки реакций (n) по скорости инициирования в чистом МВП и в его эквимольных смесях с УК и УДК. При всех исследованных соотношениях кислота: мономер в пределах ошибки опыта наблюдался половинный порядок по скорости инициирования, что говорит о бимолекулярном механизме обрыва радикалов.

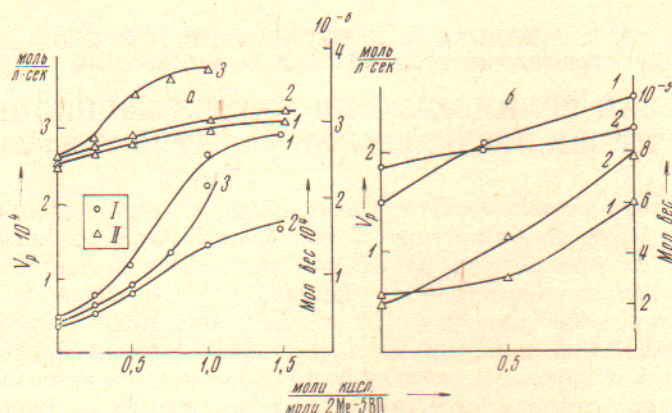


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации $V_{пол}$ (I) и молекулярного веса M (II) от отношения кислоты: мономер в присутствии УК (1), УДК (2) ($[ЦПК] = 8,0 \cdot 10^{-3}$ мол/л) и энантовой кислоты (3), $\lambda = 365$ мк; $[АДН] = 1,22 \cdot 10^{-2}$ мол/л)

Все данные по измерению скоростей инициирования $V_{ин}$, отношений $K_p / K_o^{1/2}$, порядков реакции n , констант передачи C_m представлены в табл. 1, из которых видно, что для чистого МВП наблюдается незначительная самопередача ($C_m = 1,8 \cdot 10^{-3}$), в эквимольных смесях она исчезает. Об отсутствии передачи при добавлении кислот говорит также симбатное изменение скорости полимеризации и молекулярного веса полимера, наблюдаемое при фотохимическом инициировании. Скорости инициирования $V_{ин}$, измеренные при фотохимическом распаде АДН, остаются практически постоянными до соотношений кислота:МВП = 0,5:1 и не зависят от природы кислоты, а затем в эквимольных смесях несколько уменьшаются. Это, возможно, обусловлено увеличением макроскопической вязкости системы (рис. 3) в соответствии с (8). Совершенно иные значения для скоростей инициирования были получены при термоинициировании в присутствии ЦПК. Скорость инициирования в эквимольной смеси УК возрастает почти на порядок по сравнению с чистым мономером. Разли-

Таблица 1
Полимеризация МВП в присутствии УК и УДК

Система	Мольное отношение кислоты: МВП	$V_{пол} \cdot 10^6$, мол/л·сек		$V_{ин}$, мол/л·сек		n	$\frac{K_p}{K_o^{1/2}} \cdot 10^2$		C_m
		а	б	а	б		а	з	
МВП — УК	0 : 1	3,56	7,0	$6,78 \cdot 10^{-8}$	$2,78 \cdot 10^{-7}$	0,51	2,0	1,64	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	0,5 : 1	12,3	10,9	$1,71 \cdot 10^{-7}$	$3,22 \cdot 10^{-7}$	0,5	—	2,94	—
	1 : 1	26,1	15,5	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	0,48	6,0	6,83	0
МВП — УДК	0 : 1	3,6	8,7	$6,78 \cdot 10^{-8}$	2,78	0,51	2,0	2,06	$1,8 \cdot 10^{-3}$
	0,5 : 1	8,33	10,3	—	3,12	0,5	—	3,45	—
	1 : 1	22,7	12,2	—	1,57	0,41	9,5	9,65	0

Примечание. а — полимеризация МВП: инициируемая термораспадом $[ЦПК] = 8,0 \cdot 10^{-3}$ мол/л; б — полимеризация МВП, инициируемая у-ф. облучением в присутствии $[АДН] = 1,22 \cdot 10^{-2}$ мол/л; а — рассчитано из зависимости $1/P$ от $V[M^2]$; з — рассчитано из скорости полимеризации и скорости инициирования.

чия в скоростях инициирования, по всей видимости, приводят к разным зависимостям скорости и молекулярного веса от соотношения между кислотой и мономером для 2 различных способов инициирования (рис. 1).

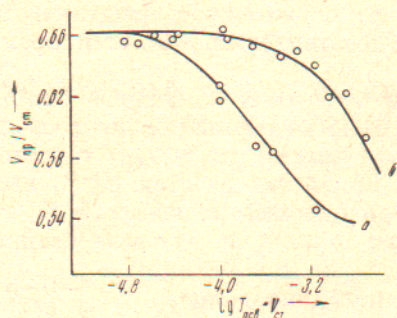


Рис. 2

Рис. 2. Результаты секторных измерений в системе — чистый МВП (а) и в системе УК : МВП = 1 : 1 (б)

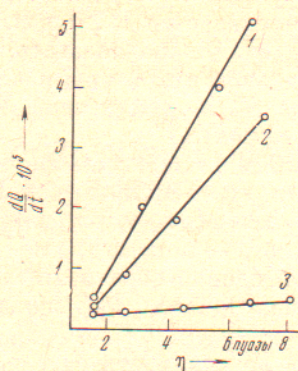


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости конверсии $\left(\frac{dQ}{dt} \cdot 10^5\right)$ от вязкости системы: 1 — в присутствии УД, 2 — в присутствии энантовой кислоты, 3 — в присутствии (НА)

Из табл. 1 также следует, что наиболее существенно, что отношение $K_p / K_o^{1/2}$ при обоих способах инициирования возрастает в ~ 4 раза при переходе от чистого мономера к его эквимольным смесям с кислотами и не зависит от природы кислоты.

Результаты секторных измерений при полимеризации чистого МВП и его эквимолекулярной смеси с УК представлены на рис. 2. Из совокупности данных, полученных методами стационарной кинетики и метода вращающегося сектора были определены абсолютные константы роста и обрыва для чистого МВП и его эквимольной смеси с УК.

Мольное отношение кислоты : МВП	0 : 1	1 : 1
K_p , л/моль·сек	$46,1 \pm 3,58$	$97,0 \pm 5,5$
$K_o \cdot 10^{-6}$, л/моль·сек	$5,9 \pm 0,49$	$2,03 \pm 0,2$

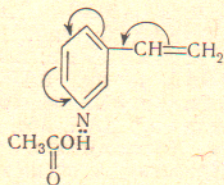
Значения констант, определенных для чистого МВП, совпадают с константами, полученными в работе (7) методом адиабатического подъема температуры $K_p = 47$, $K_o = 3,5 \cdot 10^6$ л/моль·сек.

Таким образом, в системе УК—МВП по сравнению с чистым МВП K_p возрастает в ~ 2 , а K_o падает в ~ 3 раза.

Рассмотрим возможный механизм действия кислот на K_p и K_o . Возрастание K_p можно объяснить, если учитывать изменение электронной плотности на двойной связи молекулы мономера при образовании водородной связи с кислотой. Этот эффект приводит, как известно (9), к изменению констант сополимеризации винилпиридинов в среде УК.

В соответствии с данными Спирина (10), K_p должна возрастать при увеличении электроотрицательности заместителя. Ожидаемый эффект поляризации двойной связи на K_p можно оценить, если исходить из полуэмпирической формулы Спирина:

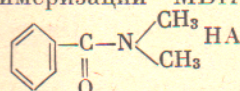
$$K_p = K_p^0 \exp(1,6e - 0,36e - e^2) \quad (3)$$



e МВП в массе $-0,8$, в среде УК $e = -0,2$, величина Q , а следовательно K_p^0 , при связывании МВП в комплекс с кислотой практически не меняется (Q равно 1,1 и 1,0 соответственно). Подставив значение e в формулу (3), получаем что K_p должна возрасти в 3,8 раза. На опыте получено, что K_p увеличивается в 2,0 раза. Учитывая приближенный характер зависимости (3), можно полагать, что качественное совпадение рассчитанной и найденной путем опыта величин служит подтверждением того, что возрастание K_p в присутствии УК действительно является проявлением полярного эффекта.

Рассмотрим возможные причины изменения K_0 . Можно было предположить, что изменения K_0 обусловлены возрастанием макроскопической вязкости — для всех кислот вязкость системы возрастает с ростом отношения кислота — мономер (рис. 3). Во многих работах (¹²⁻¹⁵) авторы отмечают соблюдение обратной пропорциональной зависимости K_0 от вязкости системы. Однако, как показали опыты по полимеризации МВП

в инертном вязком растворителе, диметилникетамиде



скорость реакции практически не возрастает с возрастанием вязкости системы (рис. 3). Следовательно, изменение вязкости в таких пределах мало влияет на K_0 МВП. По-видимому, причина падения K_0 заключается в связывании звеньев растущего макрорадикала с молекулами кислоты, что приводит к уменьшению кинетической гибкости цепи. В соответствии с представлениями, развиваемыми в работах Норта с сотрудниками, о диффузионном механизме реакции обрыва цепи, падение кинетической гибкости может привести к падению константы бимолекулярного обрыва. Аналогичные эффекты падения K_0 в результате увеличения эффективной жесткости цепи наблюдаются при полимеризации ММА в присутствии кислот Льюиса (⁵).

Можно полагать, что аналогичным образом меняются константы роста и обрыва и при введении других кислот жирного ряда. Поскольку сила кислот, а значит и их поляризующее действие на молекулу и радикал МВП, снижается с ростом длины углеводородного радикала, то естественно ожидать, что действие кислот на K_p будет уменьшаться в этом же ряду. Наоборот, влияние кислот на K_0 , по-видимому, должно усиливаться с увеличением размера радикала в кислоте. Близкие значения отношений $K_p / K_0^{1/2}$, найденные для полимеризации в присутствии УК и УДК, указывают, что эти, противоположно действующие факторы в значительной мере компенсируют друг друга.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. H. Bamford, S. Brumby, R. P. Waye, Nature, 209, 292 (1966). ² В. П. Зубов, М. Б. Лачинов и др., Высокомолек. соед., Б, 9, 667 (1967). ³ G. Smets, J. Polymer Sci., 86, 547 (1968). ⁴ F. S. Daiton, M. Tordoff, Trans. Farad. Soc., 53, 499 (1957). ⁵ М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., 12, 1, 4 (1970). ⁶ И. В. Савинова, В. П. Зубов и др., ДАН, 181, № 5, 1177 (1968). ⁷ А. Ф. Резвин, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, 38, 1020 (1964). ⁸ П. Е. Мессерле, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, ДАН, 166, 158 (1966). ⁹ Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., 1, 57 (1968). ¹⁰ Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцимирская, Теоретич. и экп. хим., 4, 849 (1968). ¹¹ S. Benson, A. M. North, J. Am. Chem. Soc., 81, 1339 (1959). ¹² A. M. North, I. A. Reed, Trans. Farad. Soc., 57, 859 (1961). ¹³ I. V. Schulz, J. P. Fisher, Macromol. Chem., 107, 253 (1967). ¹⁴ A. M. North, I. A. Reed, J. Polymer Sci. A — 1, 1311 (1963). ¹⁵ A. N. North, D. Postle, H. Waite, Trans. Farad. Soc., 62, 2843 (1966).