

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

1964

№ 1

УДК 541.64+678.746

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-ВИНИЛДИФЕНИЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИХ СО СТИРОЛОМ

*В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская,
А. В. Чернобай, Л. П. Кругляк*

При исследовании процессов полимеризации в настоящее время широко применяются различные физико-химические методы. Одним из таких методов является полярографический метод, позволяющий быстро и с достаточной степенью точности определять изменение содержания мономера в реакционной смеси в процессе полимеризации. Широко применяющийся для изучения кинетики полимеризации дилатометрический метод не всегда удовлетворяет необходимым требованиям точности, особенно при средних и больших глубинах полимеризации, а также в случае сополимеризации. Особое преимущество дает применение полярографического метода для изучения процессов сополимеризации, так как благодаря различной полярографической активности мономеров возникает возможность одновременного определения двух мономеров в реакционной смеси. Однако этим методом до настоящего времени исследованы только скорость полимеризации акрилонитрила [1,3], метилметакрилата [2,5], бутилметакрилата [3], дивинилового и диаллилового эфиров адипиновой кислоты [4].

В настоящей работе мы применили полярографический метод для выяснения реакционной способности в реакции полимеризации 4-ванилдифенила (ВД), 4-ванил-4'-фтордифенила (ВФД) и 4-ванил-4'-метоксидифенила (ВМД) по сравнению со стиролом и для изучения сополимеризации ВД и ВФД со стиролом.

Экспериментальная часть

Полярографические измерения проводили на саморегистрирующем полярографе Гейровского LP=55A с чувствительностью гальванометра $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ а/мм}$. Характеристики ртутных капельных электродов:

$$\begin{array}{lll} m_1 = 0,638 \text{ мг/сек}; & \tau_1 = 7,7 \text{ сек.} & E = 0; \\ m_2 = 3,863 \text{ мг/сек}; & \tau_2 = 2,7 \text{ сек.} & H = 36 \text{ см}; \end{array}$$

Полярографические определения производили в терmostатированном электролизере с внутренним анодом при 20° . Значения $E_{1/2}$ отнесены к насыщенному каломельному электроду.

Исследуемые мономеры ряда 4-ванилдифенила, синтезированные Р. С. Мильнери М. И. Довгоша, представляют собой бесцветные кристаллические вещества со следующими температурами плавления: ВД 121° , ВФД 125° и ВМД 145° . Стандартные растворы мономеров были приготовлены растворением навески в смеси диоксан — метанол ($\sim 20\%$ диоксана).

Стирол промышленного выпуска очищали от ингибитора щелочью, промывали водой, сушили над прокаленной окисью кальция и дважды перегоняли в вакууме.

Перекись бензоила очищали перекристаллизацией из спиртохлороформной смеси; т. пл. $105-105,5^\circ$.

Динитрил азоизомасляной кислоты дважды перекристаллизовывали из абсолютного метанола; т. пл. 102–103°.

При проведении полимеризации мономеров в качестве растворителя применяли сцинтилляционный толуол.

Разработка полярографического определения мономеров 4-винилдифенила и его производных в полимерах, сополимерах со стиролом и реакционных смесях в процессе полимеризации. Исследование полярографического поведения ВД, ВФД и ВМД показало, что эти мономеры восстанавливаются на ртутном капельном электроде и образуют хорошо выраженные волны на фоне 0,02 н. $(C_2H_5)_4NI$ в 92%-ном метаноле с $E_{1/2} = -2,13 \text{ в}$, $-2,14 \text{ в}$ и $-2,15 \text{ в}$, соответственно (рис. 1). Для всех мономеров наблюдается линейная зависимость между значением предельного тока и концентрацией, а также величиной предельного тока и $H^{1/2}$.

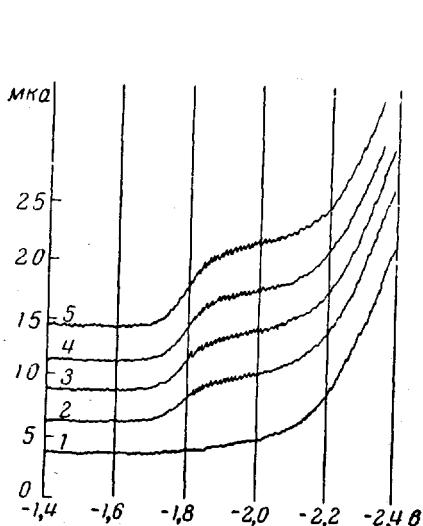


Рис. 1

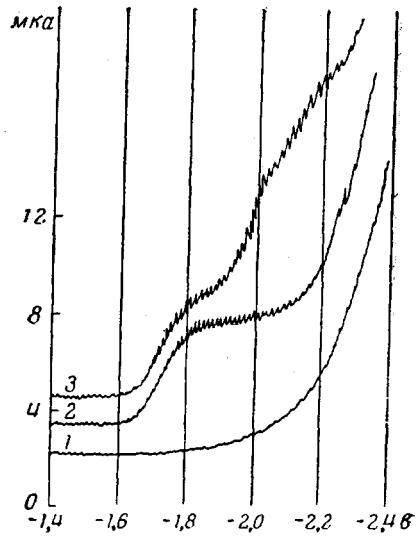


Рис. 2

Рис. 1. Полярографические волны 4-винилдифенила на фоне 0,02 н. $(C_2H_5)_4NI$ в 92%-ном CH_3OH :

1 — фон; 2 — $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; 3 — $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; 4 — $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; 5 — $1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.
 $E_a = -0,328 \text{ в}$ (насыщенный каломельный электрод)

Рис. 2. Влияние стирола на волну 4-винилдифенила:

1 — фон; 2 — концентрация ВД $9,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; 3 — волна ВД в присутствии $1,82 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ стирола (с внутренним анодом)

Методика количественного определения мономеров основана на полярографическом восстановлении мономера на фоне $(C_2H_5)_4NI + (C_2H_5)_4NOH$ после отделения полимера или сополимера от раствора, содержащего мономер, раствором фона 0,02 н. $(C_2H_5)_4NI$ в 92%-ном метаноле.

Так как стирол восстанавливается при более отрицательных значениях напряжения, то он не мешает определению этих мономеров в сополимерах со стиролом (рис. 2).

Навеску полимера, сополимера со стиролом или реакционной смеси (0,1–0,2 г) растворяют в 3 мл диоксана в мерной колбе емкостью 10 мл. После растворения содержимое колбы доводят до метки раствором фона 0,02 н. $(C_2H_5)_4NI$ в 92%-ном метаноле и выпавший полимер отделяют фильтрованием. В термостатированный электролизер с внутренним анодом помещают v ($\leq 2,2 \text{ мл}$) фильтрата, добавляют $(2,2 - v)$ мл фона и 0,3 мл 0,05 н. $(C_2H_5)_4NOH$ в 80%-ном метаноле.

Пропускают через раствор ток азота в течение 10 мин. для удаления кислорода и полярографируют при 20°, начиная от $E = -1,4 \text{ в}$. Содержание мономера в образце определяют по калибровочной кривой, построенной в аналогичных условиях.

Методика была проверена на искусственных смесях ВФД с его сополимером со стиролом. Относительные ошибки отдельных определений колебались от $-3,8$ до $+2,3\%$ (результаты 9 определений) при концентрациях ВФД от $8,5 \cdot 10^{-4}$ до $8,62 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$.

Для определения воспроизводимости метода один и тот же образец с известным содержанием мономера анализировали несколько раз. Результаты были обработаны

по методам математической статистики [6]. Были получены следующие результаты:

n , моль/л	c , моль/л	S	α	t_α	$E_{\text{отн.}} \%$	
7	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$[\pm 4,12 \cdot 10^{-5}$	0,95	2,447	$\pm 3,34$

Здесь a — истинная концентрация мономера, c — среднее арифметическое из нескольких концентраций, определенных по калибровочной кривой; S — средняя квадратичная ошибка определения; α — надежность; t_α — множитель, зависящий от n и α , находимый из таблиц Стьюдента — Фишера;

$E_{\text{отн.}}$ — относительная ошибка определения, рассматриваемая по формуле

$$E_{\text{отн.}} = \frac{t_\alpha \cdot S \cdot 100}{a \sqrt{n}}, \%$$

n — число определений.

Полученные данные свидетельствуют о том, что данный метод вполне пригоден для определения мономеров в полимерах, сополимерах и реакционных смесях в процессе полимеризации.

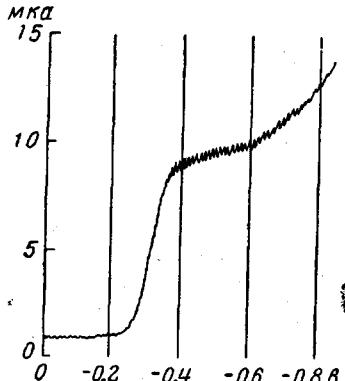


Рис. 3

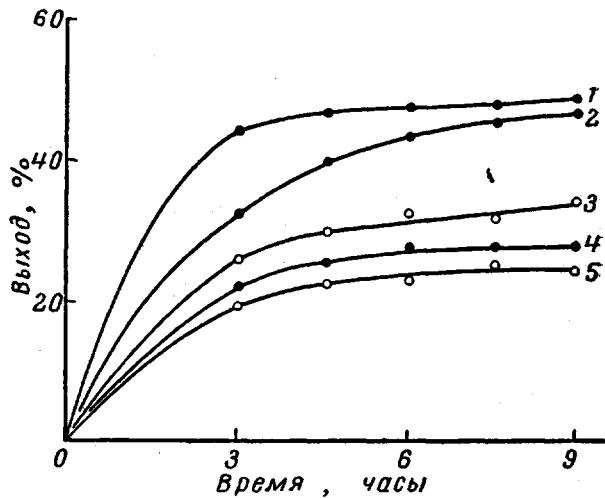


Рис. 4

Рис. 3. Полярографическая волна псевдонитрозита стирола при концентрации стирола $5,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации мономеров в толуоле при 85°:
1, 2 и 3 — ВД, ВФД и стирол при начальной концентрации 100 г/л, соответственно; 4 и 5 — ВМД стирол при начальной концентрации 50 г/л, соответственно

Для определения стирола в реакционной смеси в процессе полимеризации мы применили косвенный метод определения его в виде псевдонитрозита [7], так как вследствие восстановления стирола при больших значениях потенциала ($-2,34$ в на фоне $0,175 M (C_4H_9)_4NI$ в 75%-ном диоксане) [8] для работы необходим йодистый тетрабутил-аммоний, являющийся дефицитным реагентом.

Метод основан на превращении стирола действием $NaNO_2$ в среде ледяной уксусной кислоты в полярографически активный псевдонитрозит $C_6H_5CH(NO)CH_2(NO_2)$, образующий полярографическую волну на фоне $CH_3COOH + CH_3COONa$ с $E_{1/2} = -0,27$ (рис. 3). При соблюдении определенных условий реакция превращения стирола в псевдонитрозит протекает количественно, с хорошо воспроизводимым выходом. Нами была разработана методика количественного определения стирола в полистироле: относительная ошибка определения при $n = 5$ и $\alpha = 0,95$ составляет $\pm 1,4\%$, т. е. не превышает обычной погрешности полярографических определений.

Навеску полимера ($\sim 0,2$ г) помещают в мерную колбу емкостью 25 мл и растворяют в 3 мл диоксана. Доводят содержимое колбы до метки ледяной уксусной кислотой. Отфильтровав осадок полимера, отбирают в мерную колбу емкостью 25 мл v мл (≤ 10 мл) фильтрата, добавляют ($10 - v$) мл ледяной уксусной кислоты, приливают 0,5 мл 50%-ного водного раствора нитрита натрия, слегка встряхивают колбу и выдерживают при 20° в течение 20 мин. Затем разбавляют реакционную смесь водой, прибавляют 5 мл 50%-ного водного раствора уксусно-кислого натрия и 1 мл 0,5%-

ного раствора желатины. Доводят до метки водой, и полученный раствор поляографируют в термостатированной ячейке при 20°, предварительно пропустив через раствор ток азота в течение 5 мин. Снимают полярографическую кривую от 0 до -1,0 в. Определение содержания мономера производят по калибровочной кривой.

Применение полярографического метода для изучения кинетики полимеризации мономеров ряда 4-винилдифенила. Для выяснения реакционной способности ВД, ВФД и ВМД по сравнению со стиролом была проведена полимеризация этих мономеров в толуоле при 70 и 85°; инициатором служил динитрил азоизомасляной кислоты. Вследствие малой растворимости этих мономеров в толуоле для полимеризации были взяты 10%-ные растворы ВД и ВФД и 5%-ный раствор ВМД. Для сравнения были взяты также 5- и 10%-ные растворы стирола.

Таблица 1

Результаты полярографического и йодометрического анализа реакционных смесей при полимеризации 4-винилдифенила при 85°

Время полимеризации, часы	Содержание полимера по данным полярографического анализа, %	Содержание полимера по данным йодометрического анализа, %
3,0	41,6	43,3
4,5	46,1	48,4
6,0	47,3	48,8
7,5	50,7	50,9
9,0	52,0	52,4

азот и затем запаивали. После выдержки в термостате ампулы вскрывали и отбирали пробы для полярографического и йодометрического анализов по Кауфману. В процессе анализа реакционных смесей были получены данные о кинетике полимеризации исследуемых мономеров в толуоле при 70 и 85° (рис. 4).

В табл. 1 приведены некоторые данные полярографического и йодометрического анализов реакционных смесей при полимеризации ВД при 85°.

Порядок реакции был рассчитан по уравнению [9]:

$$n = \frac{\lg \frac{dc_1}{dt} - \lg \frac{dc_2}{dt}}{\lg c_1 - \lg c_2},$$

где n — порядок реакции; dc_1 и dc_2 — изменения концентрации вещества за интервал времени dt при начальных концентрациях c_1^0 и c_2^0 ; c_1 и c_2 — средние концентрации вещества за интервал времени в первом и втором опытах.

Дополнительно была проведена полимеризация ВД и стирола в тех же условиях при 85° при начальной концентрации мономеров 70 г/л.

Расчет порядка реакции для 4-винилдифенила и стирола показал, что для обоих мономеров $n \approx 1$, т. е. реакция полимеризации протекает по уравнению первого порядка. Далее, по уравнению первого порядка, были рассчитаны константы скорости реакции полимеризации мономеров при 70 и 85° и по уравнению Аррениуса — энергии активации реакции полимеризации мономеров (табл. 2).

Полученные данные свидетельствуют о том, что ВД и его производные полимеризуются быстрее стирола. Это можно объяснить наличием в молекулах этих мономеров большего числа сопряженных связей, чем в молекуле стирола и, соответственно, более легким перераспределением электронной плотности, что благоприятствует более легкой поляризации двойной связи в этих мономерах. Введение заместителей в положение-4 повышает полярность молекул мономеров, что также влияет на увеличение скорости полимеризации. Диатометрическое изучение полимеризации ВД, 4-винилдифенила и стирола Котоном с сотрудниками [10, 11] также показало, что первые два мономера являются более реакционноспособными,

чем стирол. По скорости полимеризации они располагаются в ряд: ВД > > о-винилдифенил > стирол.

Применение полярографического метода для изучения сополимеризации 4-винилдифенила и 4-винил-4'-фтордифенила со стиролом. Сополимеризацию проводили в блоке в запаянных ампулах в течение 6 час.; инициатор — перекись бензоила (0,1%).

Таблица 2

Константы скорости реакции полимеризации
и энергии активации

Мономер	<i>k</i> при 70°, мин ⁻¹	<i>k</i> при 85°, мин ⁻¹	<i>E</i> _{акт.} , ккал/моль
ВД	9,12·10 ⁻⁴	2,01·10 ⁻³	12,7
ВФД	6,98·10 ⁻⁴	1,66·10 ⁻³	14,0
ВМД	8,76·10 ⁻⁴	1,95·10 ⁻³	13,0
Стирол	3,61·10 ⁻⁴	8,95·10 ⁻³	14,8

Ампулы со смесью мономеров и инициатора промывали азотом, охлаждали льдом и запаивали. После выдержки в термостате отбирали пробы для полярографического определения непрореагировавшего ВД или ВФД в реакционной смеси и йодометрического определения общей ненасыщенности смеси (стирол + ВД или стирол + ВФД). Содержание стирола в реакционной смеси определяли по разности. Некоторые результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Блочная сополимеризация 4-винилдифенила и 4-винил-4'-фтордифенила со стиролом при 70° в присутствии перекиси бензоила

Состав исходной смеси, мол. доли		Состав сополимера, мол. доли		Состав непрореагировавшей смеси, мол. доли		Степень превращения, %
Стирол	ВД	Стирол	ВД	Стирол	ВД	
0,5360	0,4640	0,3800	0,6200	0,4840	0,3790	14,9
0,6340	0,3660	0,3960	0,6040	0,5370	0,2180	27,5
0,9402	0,0598	0,9100	0,0900	0,7960	0,0452	16,5
0,9700	0,0300	0,9596	0,0404	0,8750	0,0260	10,3
0,9080	0,0920	0,8765	0,1235	0,7760	0,0734	15,6
0,8740	0,1260	0,8305	0,1695	0,7320	0,0970	17,6
Стирол	ВФД	Стирол	ВФД	Стирол	ВФД	
0,9731	0,0267	0,9720	0,0280	0,8651	0,0238	11,09
0,9855	0,0845	0,8210	0,1790	0,7285	0,0437	24,57
0,8836	0,1164	0,9484	0,0516	0,6801	0,0783	24,93
0,8513	0,1487	0,7660	0,2340	0,6365	0,0831	29,95
0,7396	0,2604	0,6966	0,3034	0,3964	0,1109	50,81

Так как в обоих случаях сополимеризация была проведена на большую глубину, то расчет относительных активностей проводили по интегральному уравнению состава сополимера Майо и Льюиса [13]. Подбор параметра в уравнении Майо и Льюиса был произведен графически по методу Штрайхмана, Ваншейдта и Петровой [12].

Значения относительных активностей систем 4-винилдифенил — стирол и 4-фтор-4'-винилдифенил — стирол приведены ниже.

Система: Стирол (*M*₁) + ВД
*r*₁ 0,98 ± 0,04
*r*₂ 0,92 ± 0,08

Стирол (*M*₁) + ВФД
*r*₁ 0,50 ± 0,15
*r*₂ 0,88 ± 0,07

Обе системы образуют азеотроп при следующем соотношении компонентов исходной смеси: 69,7% стирола и 30,3% ВД; 11,6% стирола и 88,4% ВФД.

Полученные значения относительных активностей позволяют сделать вывод, что все полимерные радикалы (стирола, ВД и ВФД) с большей скоростью реагируют с «чужими» мономерами, чем со своими (все $r < 1$). Произведение констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2$ для первой системы равно 0,9, эффект чередования невелик. Для второй системы $r_1 \cdot r_2 = 0,43$ и эффект чередования довольно значителен.

Выводы

1. Разработан метод количественного полярографического определения 4-винилдифенила, 4-винил-4'-фтордифенила и 4-винил-4'-метоксидифенила в полимерах, сополимерах со стиролом и реакционных смесях в процессе полимеризации, а также метод косвенного определения стирола в полимерах в виде стиролпсевдонитрозита.

2. С помощью полярографического метода изучена кинетика полимеризации этих мономеров в толуоле в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Определены энергии активации.

3. Полярографический метод применен для изучения сополимеризации 4-винилдифенила и 4-винил-4'-фтордифенила со стиролом. Определены относительные активности.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт монокристаллов

Поступила в редакцию
31 VIII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Платонова, Заводск. лаб., 23, 539, 1957.
2. М. И. Боброва, А. Н. Матвеева, Ж. общ. химии, 26, 1857, 1956.
3. В. Матуска, К. Клиг, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 21, 1592, 1956.
4. А. М. Шур, Е. Ф. Филимонов, М. М. Филимонова, Высокомолек. соед., 3, 1661, 1961.
5. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, Ж. прикл. химии, 20, 744, 1957.
6. В. И. Романовский, Основные задачи теории ошибок, М.—Л., Гостехиздат, 1947.
7. V. Sedivčík, J. Flek, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 25, 1293, 1960.
8. H. A. Laitinen, S. Wawzonek, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1765, 1942.
9. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, Изд. МГУ, 1961.
10. М. М. Котон, Докл. АН СССР, 93, 825, 1953.
11. П. П. Ельцова, М. М. Котон, О. К. Минеева, Высокомолек. соед., 1, 1369, 1959.
12. Г. А. Штрайхман, А. П. Ваншейдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
13. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.

THE APPLICATION OF THE POLAROGRAPHIC METHOD FOR STUDYING THE KINETICS OF POLYMERIZATION OF 4-VINYLDIPHENYL AND ITS DERIVATIVES AND THEIR COPOLYMERIZATION WITH STYRENE

V. D. Bezuglyi, T. A. Alekseeva, L. I. Dmitrievskaya,
A. V. Chernobai, L. P. Kruglyak

Summary

A method has been proposed for the quantitative polarographic determination of 4-vinyldiphenyl, 4-vinyl-4'-fluorodiphenyl and 4-vinyl-4'-methoxydiphenyl in polymers, copolymers with styrene and reaction media in the process of polymerization. The method is based on the polarographic reduction of the monomer with $(C_2H_5)_4NI + (C_2H_5)_4NOH$ as supporting electrolyte after removal of the polymer or copolymer by a solution of 0.02N $(C_2H_5)_4NI$ in 92% CH_3OH . The method has been applied in a study of the polymerization kinetics of these monomers in toluene in the presence of azobisisobutyronitrile as initiator. The rate constants and activation energies of the reaction have been calculated. The copolymerization of the system styrene-4-vinyldiphenyl and styrene-4-vinyl-4'-fluorodiphenyl has been investigated and the monomer reactivity coefficients have been calculated.