

УДК 66.095.26 + 678.746

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РЕАКЦИОННАЯ
СПОСОБНОСТЬ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ
ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ**

A. B. Чернобай, Ж. С. Тиракъянц, Р. Я. Делятицкая

В литературе имеется весьма мало данных, посвященных изучению вопроса связи спектральных характеристик с реакционной способностью мономеров в процессе полимеризации. Волькенштейн с сотр. [1, 2] занимался вопросом связи спектров комбинационного рассеяния с реакционной способностью в процессе полимеризации некоторых мономеров. Была установлена симбатность между реакционной способностью мономеров в полимеризации и интенсивностью линий спектров комбинационного рассеяния.

Нами на примере ряда производных 4-винил-4'-Х-дифенила [3] установлено, что с повышением эффективной частоты длинноволновой полосы электронного спектра и интегральной интенсивности ее повышается общая скорость процесса полимеризации. В некоторых работах [4, 5] приводятся данные о связи электронных спектров сополимеров с константами сополимеризации исходных мономеров.

Данная работа посвящена попытке установления связи между спектральными характеристиками и реакционной способностью мономеров в радикальной полимеризации. В качестве объектов исследования были выбраны 1- и 2-винилнафталин, 9-винилантрацен, 4-винилдифенил, 2-винилфлуорен и аценафтилен *. Изучались электронные спектры этих мономеров и их полимеров.

Следует отметить, что в литературе имеются данные о спектральных характеристиках некоторых указанных мономеров и полимеров. Однако эти данные являются неполными и получены в различных условиях (различные растворители, температура), а поэтому сравниваться не могут.

В одной из работ авторов данной статьи [6] изучалась реакционная способность рассматриваемых мономеров в радикальной полимеризации. Мономеры по активности в процессе полимеризации располагаются в ряд: 9-винилантрацен < аценафтилен < 1-винилнафталин, стирол < 2-винилнафталин, 2-винилфлуорен < 4-винилдифенил. Сопоставление ряда активностей мономеров в полимеризации и сополимеризации с коэффициентами сопряжения показало симбатность этих рядов.

Анализ спектральных характеристик мономеров и полимеров позволил определить степень взаимодействия полимеризующейся двойной связи с ароматическим ядром. Используя эту характеристику как меру активности мономера, был установлен ряд активностей мономеров по фактору сопряжения. Он оказался симбатен ряду коэффициентов сопряжения замещающих групп. Таким образом, было установлено, что фактор сопряжения

* Мономеры синтезированы во ВНИИ монокристаллов Р. С. Мильнер, М. И. Довголеей, А. С. Дыхановой в лаборатории органического синтеза.

(рассчитанный по спектральным характеристикам) аналогичен ряду коэффициентов сопряжения и изменяется параллельно в одном и том же направлении с реакционной способностью мономеров в полимеризации и сополимеризации.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Мономеры получали по описанным в литературе методам [7]. Константы их приведены в работе [6]. Полимеры получали полимеризацией мономеров в блоке при температурах, превышающих температуры плавления. Полимеризацию вели в термостойких запаянных ампулах в атмосфере азота. От остатков незаполимеризовавшихся мономеров полимеры освобождали пересаждением их из растворов в хлороформе, диоксане или циклогексаноне. Спектры мономеров и полимеров снимали на спектрометре СФ-4 в растворе в диоксане, очищенном от примесей по описанной методике [8]. Предельное пропускание диоксана по отношению к воздуху составляло 210 мк. Коэффициенты рефракции твердых мономеров изучались в растворе в циклогексаноне на рефрактометре ИРФ-22. При расчетах коэффициентов рефракции исходили из предположения, что растворы представляют собой идеальные системы [9].

На рис. 1 представлены спектры поглощения в УФ-свете 1- и 2-винилнафталина и 9-винилантрацена. На рис. 2 представлены спектры полимеров этих мономеров.

Максимумы полос поглощения находятся для 9-винилантрацена при 258, 358, 376 мк, а для его полимера — при 258, 370, 393 мк соответственно; для 1-винилнафталина при 226, 286, 296 мк и его полимера — при 223, 277 мк; для 2-винилнафталина — при 244, 285, 296 мк и его полимера — при 225, 274 мк.

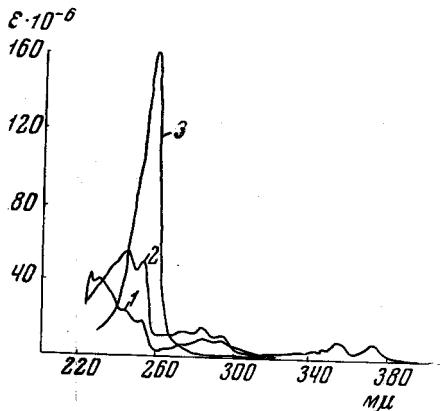


Рис. 1

Рис. 1. УФ-спектры поглощения в диоксане:
1 — 1-винилнафталин, 2 — 2-винилнафталин, 3 — 9-винилантрацен

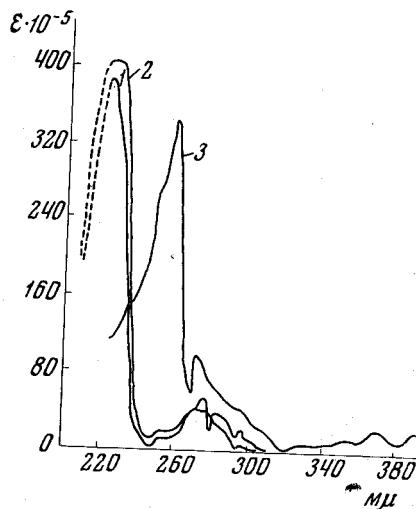


Рис. 2

Рис. 2. УФ-спектры поглощения в диоксане:
1 — поли-1-винилнафталин, 2 — поли-2-винилнафталин, 3 — поли-9-винилантрацен

Частоты полос поглощения уменьшаются в ряду 1-винилнафталин, 2-винилнафталин, 9-винилантрацен. В такой же последовательности увеличиваются интегральные интенсивности полос поглощения.

Полосы поглощения полимеров 1- и 2-винилнафталина практически не различаются по положению максимумов и по интенсивности. По сравнению с мономерами они сдвинуты в коротковолновую область на 10—30 мк. Коротковолновая полоса поглощения полимера 9-винилантрацена имеет тот же максимум, что и мономер (258 мк), однако она менее интенсивна.

На рис. 3 и 4 приведены спектры поглощения 4-винилдифенила, 2-винилфлуорена, аценафтилена и их полимеров. Как и в предыдущем случае, полимеризация приводит к сдвигу полос в коротковолновую область и уменьшению их интенсивности. Максимумы полос поглощения в растворах в диоксане находятся: для аценафтилена при 325 мк и его полимера — при 297 мк, для 2-винилфлуорена — при 298, 310 мк и его полимера — при 272 и 306 мк, для 4-винилдифенила — при 282 и его полимера — при 262 мк.

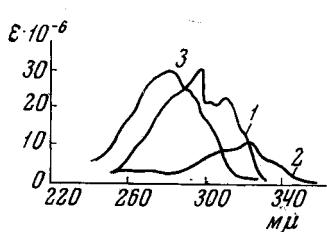


Рис. 3

Рис. 3. УФ-спектры поглощения в диоксане:
1 — 2-винилфлуорен, 2 — аценафтилен, 3 — 4-винилдифенил

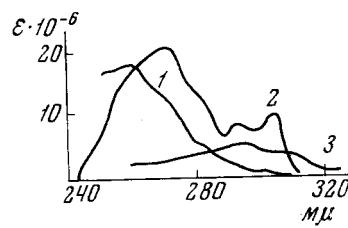


Рис. 4

Рис. 4. УФ-спектры поглощения в диоксане:
1 — поли-4-винилдифенил, 2 — поли-2-винилфлуорен, 3 — полиаценафтилен

Таким образом, сокращение цепи сопряжения при полимеризации приводит к сдвигу полос в коротковолновую область и уменьшению их интенсивности.

Спектральные характеристики мономеров и полимеров

Мономер или полимер	Сила осциллятора	Эффективная длина волн λ -полосы поглощения мк	$\Delta f = f_{\text{мономера}} - f_{\text{полимера}}$	Фактор сопряжения $C = \Delta f \cdot \lambda_{\text{эфф. мон}}$	Рефракция мономера	
					экспериментальная	расчетная
Стирол	0,2	251				
Полистирол (взята k -полоса бензола)	0,001	200	0,2	$0,2 \times 251 = 50,2$	36,3	35,7
1-Винилнафталин	1,0	232				
Поли-1-винилнафталин	0,8	220	0,2	$0,2 \times 232 = 46,4$	52,2	52,5
2-Винилнафталин	1,5	242				
Поли-2-винилнафталин	0,9	219	0,6	$0,6 \times 242 = 145,2$	--	52,5
9-Винилантрацен	1,77	255				
Поли-9-винилантрацен	0,76	255	1,01	$1,01 \times 255 = 256,3$	--	69,3
Аценафтилен	0,221	317				
Полиаценафтилен	0,177	298	0,104	$0,104 \times 317 = 33$	52,4	51,1
2-Винилфлуорен	0,65	295				
Поли-2-винилфлуорен	0,445	268	0,205	$0,205 \times 268 = 55$	63,7	65,1
4-Винилдифенил	0,73	279				
Поли-4-винилдифенил	0,37	260	0,36	$0,36 \times 279 = 100,5$	68,4	65,6

Эффективные длины волн и интегральные интенсивности полос поглощения мономеров и полимеров представлены в таблице. Эффективные длины волн найдены по полувысоте и полуширине полос поглощения графическим методом.

Интегральные интенсивности рассчитаны аналитически по формуле Кравца:

$$f = 0,188 \cdot 10^{-11} \int ad \left(\frac{v}{c} \right),$$

где f — сила осциллятора, a — молярный коэффициент поглощения, $d(v/c)$ — изменение волнового числа в малом интервале.

В электронном спектре поглощения молекулы обычно отражается относительное количество поглощенного света (интегральная интенсивность) и его качество (область частот, волновых чисел, длии волн). Однако интересно было бы применить общую количественную характеристику, учитывающую оба фактора.

Так как исследованные мономеры имеют весьма различные полосы поглощения по положению и интенсивности, то для выяснения степени взаимодействия полимеризующейся связи с кольцом мы ввели фактор сопряжения C , сочетающий одновременно и положение полосы поглощения и ее интенсивность. В расчет принималась только интенсивность взаимодействия полимеризующейся группы с ароматическим кольцом, которая находилась как разность интенсивностей соответствующих полос поглощения мономера и полимера (Δf).

Каждое звено полимера рассматривалось как самостоятельная поглощающая единица. Изменения в спектрах за счет взаимодействия между звеньями по положению полос и по интенсивности были незначительны. Доказательством этого являлось практическое совпадение спектров полимеров со спектрами дигидроизоциклических соответствующих мономеров (полистирол — этилбензол, полиаценафтилен — аценафтен).

Очевидно, что фактор сопряжения π -электронов с кольцом увеличивается с повышением Δf . Известно также, что увеличение сопряжения сдвигает полосу поглощения в длинноволновую область, т. е. сопряжение выше в молекулах с более длинноволновыми полосами поглощения [10]. Следовательно, фактор сопряжения приближенно можно выразить произведением $C = \Delta f \lambda_{\text{эфф. мон.}}$. Расчетные данные представлены в таблице.

По факторам сопряжения мономеры можно расположить в ряд: аценафтилен < 1-винилнафталин, стирол < 2-винилфлуорен < 4-винилдифенил < 2-винилнафталин < 9-винилантрацен. Этот ряд мономеров в общих чертах имеет такую же последовательность, как и ряд мономеров, расположенный в порядке повышения коэффициентов сопряжения замещающих групп [11]: стирол < 2-винилнафталин < 4-винилдифенил < 1-винилнафталин < 9-винилантрацен.

Сравнивая ряд факторов сопряжения и коэффициентов сопряжения с рядом активностей мономеров в процессах полимеризации: 9-винилантрацен < аценафтилен < 1-винилнафталин, стирол < 2-винилнафталин, 2-винилфлуорен < 4-винилдифенил и сополимеризации: стирол < < 4-винилдифенил < 2-винилнафталин < аценафтилен < 9-винилантрацен [6], можно сделать вывод о том, что мономеры, обладающие высокими факторами сопряжения, имеют и значительную активность в процессе полимеризации и сополимеризации.

Отступления наблюдаются в случае наложения на активность мономеров в процессе полимеризации влияния стерических факторов. Так, например, 9-винилантрацен, имеющий наибольший фактор сопряжения, имеет малую активность в процессе полимеризации. В процессе сополимеризации стерический фактор оказывает слабое влияние на активность мономера. В сополимеризации 9-винилантрацен является наиболее активным мономером. Аценафтилен имеет фактор C меньший, чем у стирола, а поэтому полимеризуется медленнее, чем этот мономер. Значительная активность аценафтилена в сополимеризации объясняется, видимо, его довольно высокой поляризуемостью. Как видно из таблицы, по рефракции аценафтилен приближается к 2-винилнафталину.

По некоторым данным можно предположить, что значительная активность аценафтилена также связана с освобождением энергии деформации пятичленного кольца при полимеризации [12]. У 1-винилнафталина фактор C такой же, как у стирола, и активности их в полимеризации одинаковы. Однако у 1-винилнафталина фактор C и реакционная способность при полимеризации значительно меньше, чем у 2-винилнафталина. Этот факт можно объяснить влиянием орто-метиновой группы, которая выводит из копланарности винильную группу с нафтилом, и поэтому понижается степень сопряжения между ними и реакционная способность. Судя по фактору сопряжения, у 9-винилантрацена выхода винильной группы из копланарности не наблюдается. Возможно, это связано с компенсационным влиянием двух симметрично расположенных орто-метиновых ядерных групп.

Аномально низким значением фактора сопряжения обладает 2-винилфлуорен, проявляя высокую реакционную способность, примерно равную реакционной способности 2-винилнафталина. По-видимому, как и в случае аценафтилена, это связано с высокой поляризумостью 2-винилфлуорена.

В таблице представлены данные о рефракции мономеров. Экспериментальные данные довольно близки к расчетным. Следовательно, для качественных сопоставлений можно было пользоваться расчетными рефракциями мономеров.

Между реакционной способностью мономеров в процессе полимеризации и сополимеризации и рефракцией имеется определенная корреляция, так как мономеры, имеющие высокую рефракцию, обладают также и значительной реакционной способностью.

Таким образом, повышение факторов сопряжения, коэффициентов сопряжения и рефракции сопровождается увеличением реакционной способности мономеров в полимеризации и сополимеризации.

Выводы

Изучены спектры поглощения в ультрафиолете некоторых виниларomaticеских мономеров и полимеров. На основании спектральных данных вычислен фактор взаимодействия винильной группы с ароматическим кольцом.

Установлена связь между активностью мономеров в реакциях полимеризации и сополимеризации и фактором сопряжения полимеризующейся связи с ароматическим заместителем.

Повышение фактора сопряжения, коэффициентов сопряжения и рефракции мономеров сопровождается увеличением реакционной способности в процессе полимеризации и сополимеризации.

Научно-исследовательский институт
моноокристаллов

Поступила в редакцию
13 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Юй Бао-шань, В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Ж. структ. химии, 3, 187, 1962.
2. Юй Бао-шань, В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 36, 681, 1962.
3. А. В. Чернобай, Л. И. Дмитриевская, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., 7, 1221, 1965.
4. А. В. Чернобай, А. И. Шепелева, Пласт. массы, 1964, № 6, 56.
5. А. В. Чернобай, А. И. Шепелева, В. С. Зубкова, Высокомолек. соед., 7, 1080, 1965.
6. А. В. Чернобай, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., 8, 997, 1966.
7. Г. С. Колесников, Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений, Изд. АН СССР, 1960.
8. А. Вайсбергер и др., Органические растворители, Изд. иностр. лит., 1958.
9. Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Госхимиздат, Л., 1960.

10. А. Г и л л е м, Е. Ш т е р н, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд. иностр. лит., 1957.
11. Х. С. Б а г д а с а р յ а н, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
12. К. М о р т и м е р, Теплоты реакций и прочность связей, Изд. «Мир», 1964.

SPECTRAL CHARACTERISTICS AND REACTIVITY IN RADICAL POLYMERIZATION FOR SOME VINYLAROMATIC MONOMERS

A. V. Chernobat, Zh. S. Tirak'yants, R. Ya. Delyatitskaya

Summary

Basing on UV-spectra of some vinylaromatic monomers and polymers it has been determined factor of conjugation of vinyl group with aromatic ring. The conjugation factor is calculated using formula $C = \Delta f \cdot \lambda_{\text{eff.mon}}$ where Δf is difference in oscillator forces of monomer and polymer, $\lambda_{\text{eff.mon}}$ is the effective wave length of the long-wave absorbtion band of monomer. The conjugation factors placed in order of increasing are as follows; acenaphthylene < 1-vinylnaphthalene, styrene < 2-vinylphluorene < 4-vinyl-diphenyl < 2-vinylnaphthalene < 9-vinylantracene. Comparison at this series with one on conjugation coefficients of the substituents and also with series on activity of monomers in polymerization and copolymerization shows that in all the series the changes go in parallel. The deviations are caused by steric effects.