ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том VIII 1966 № 6

УДК 66.095.26+678.746

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ В ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. В. Чернобай, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая

Виниларомaтические мономеры, в которых полимеризующаяся двойная связь сопряжена с ароматическим кольцом, представляют значительный практический и теоретический интерес. Они довольно легко полимеризуются по радикальному механизму с образованием полимеров, обладающих хорошими электроизоляционными свойствами. Интересно было изучить реакционную способность такого типа мономеров и попытаться выяснить связь между активностью мономеров и их строением.

Известно, что основными факторами, влияющими на реакционную способность мономеров, являются сопряжение, полярность и стерический эффект. Целью данной работы было изучить влияние степени сопряжения винильной группы с ароматическим кольцом на активность мономеров в инициированной полимеризации. Уже в процессе исследования было установлено влияние стерических факторов на реакционную способность некоторых мономеров.

В качестве объектов исследования были взяты 1- и 2-винилнафталин (1-ВН и 2-ВН), 9-винилантрацен (ВА), 2-винилфлуорен (ВФ), 4-винилдифенил (ВД) и аценафтилен.

В литературе имеются данные об изучении кинетики полимеризации 1-ВН [1] и свойств поливинилнафталинов [2]. Изучалась способность к полимеризации и сополимеризации ВА [3], ВД [4] и аценафтилена [5, 6].

С целью выяснения более глубокой связи между реакционной способностью и строением мономеров, в данной работе были определены константы сополимеризации ВА со стиролом.

Черкасов и Волдайкина [7] показали, что взаимодействие ВА со стиролом идет по винильной группе с образованием низкомолекулярного и высокомолекулярного продукта, а также продукта взаимодействия полистирольных радикалов с *мезо*-группой антраценового ядра. Нами выделялся и испытывался только высокомолекулярный продукт, так как его исследование позволило судить об относительной активности мономеров в сополимеризации. Состав сополимера определяли спектрофотометрическим путем.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Мономеры 1-ВН, 2-ВН, ВА, ВФ, ВД и аценафтилен синтезировали по описанным в литературе [8] методикам *. После очистки мономеров константы их соответствовали литературным данным [8]: т. кип. 1-ВН 85—

* Мономеры синтезированы Р. С. Мильнер, А. С. Дыхановой и М. И. Довгошеей в лаборатории Б. М. Красовицкого во ВНИИ монокристаллов.

88°/2 *мм* и n_D^{20} 1,6385, температуры плавления твердых мономеров в приведенной выше последовательности были равны: 65, 64, 134, 121, 92°. Ненасыщенность 1-ВН, 2-ВН, ВФ и ВД определяли бромометрически по Кауфману. Ненасыщенность аценафтилена определяли йодометрически по Гюблю — Валлеру. Во всех случаях содержание двойных связей было близко к теоретическому.

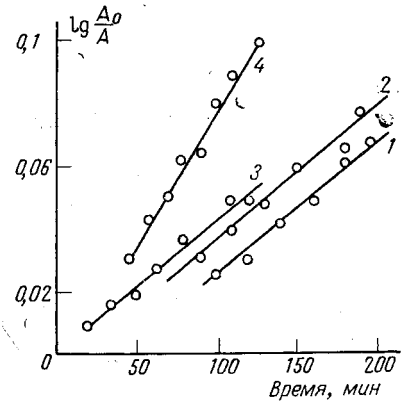

Рис. 1

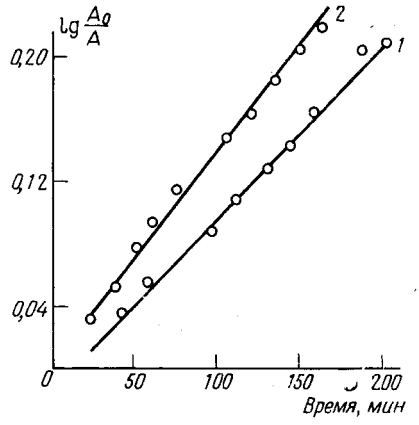

Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации: *1* — аценафтилена; *2* — 1-ВН; *3* — стирола; *4* — 2-ВН

Концентрация мономеров 1 *моль/л*, концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 0,01 *моль/л*, растворитель — циклогексанон

Рис. 2. Кинетика полимеризации: *1* — ВФ; *2* — ВД

Концентрация мономеров 0,5 *моль/л*, концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 0,01 *моль/л*, растворитель — циклогексанон

Исследование реакции полимеризации проводили дилатометрическим методом в циклогексаноне в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Концентрация мономеров изменялась в пределах 0,1—1,0 *моль/л*, концентрация инициатора оставалась постоянной — 0,01 *моль/л*; температура реакции 70 ± 0,05°. Отсчет уровня мениска производился при помощи катетометра КМ-6.

Данные о кинетике полимеризации мономеров в растворе в циклогексаноне при 70°
(Концентрация мономеров 1,0 *моль/л*, концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 0,01 *моль/л*)

Характеристика	Стирол	ВД *	ВФ *	1-ВН	2-ВН	Аценафтилен
Число опытов, *n*	29	11	11	5	13	6
Средняя константа скорости · 10^4 ($мин^{-1}$) и отклонение от нее	9,4±0,4	30,0±0,8	20,9±1,4	9,1±0,7	18,0±0,8	6,4±0,7
Средняя константа скорости · 10^4 ($мин^{-1}$) и отклонение от ряда констант	9,4±2,1	30,1±2,9	20,9±4,6	9,1±1,6	18,0±2,9	6,4±0,1
Дисперсия · 10^4	1,08	0,49	2,06	0,58	1,32	0,64

* Концентрация мономеров 0,5 *моль/л*.

Экспериментальные данные о кинетике полимеризации мономеров приведены на рис. 1 и 2. Из рисунков видно, что реакция полимеризации мономеров описывается уравнением первого порядка — во всех случаях наблюдается линейная зависимость в координатах $\lg A_0 / A - \tau$, где A_0 —

начальная концентрация мономера, *моль/л*, А — концентрация мономера в момент времени τ. Проверка порядка реакции по начальным концентрациям показала, что он близок к первому (за исключением стирола).

Кинетические данные были обработаны методами математической статистики [9]. Некоторые результаты такой обработки приведены в таблице.

Измерить скорость полимеризации ВА в растворе нам не удалось ввиду его очень малой реакционной способности и низкого молекулярного веса продуктов реакции [7]. На основании данных, приведенных в таблице, мономеры в порядке повышения реакционной способности можно расположить в ряд: ВА < аценафтилен < 1-ВН, стирол < 2-ВН, < ВФ < ВД.

При рассмотрении ряда реакционной способности мономеров видно, что почти одинаковую со стиролом активность имеет 1-ВН; скорость же полимеризации 2-ВН в два раза выше, чем у стирола и 1-ВН. Более высокая скорость полимеризации 2-ВН по сравнению со стиролом, очевидно, связана с большей степенью сопряжения винильной группы с нафтильной, чем с фенильной. Уменьшение скорости полимеризации 1-ВН по сравнению с 2-ВН, видимо, связано с наличием стерических препятствий, создаваемых *орто*-метиновой группой. Эти препятствия, вероятно, выводят винильную группу из копланарности с ароматическим кольцом, следствием чего является уменьшение степени сопряжения винильной группы с нафтильной и в конечном счете — общей скорости полимеризации.

Аценафтилен менее активен, чем стирол и 1-ВН. Следовательно, циклизация винильной группы 1-ВН в положение 8 понижает его активность в процессе полимеризации.

Несмотря на понижение реакционной способности аценафтилена, по сравнению с 1-ВН, он все же является довольно активным, если рассматривать его как соединение, относящееся к классу 1,2-дизамещенных этиленов. Последние, как известно, не подвергаются инициированной полимеризации. Данные о сополимеризации аценафтилена со стиролом [10] подтверждают его высокую активность и в этом процессе. Константы сополимеризации стирола с аценафтиленом соответственно равны $r_1 = 0{,}33$ и $r_2 = 3{,}81$. Следовательно, молекула аценафтилена более активна, чем молекула стирола, как к «своему», так и к полистирольному радикалу. По-видимому, значительную активность аценафтилена в процессе полимеризации и сополимеризации можно объяснить легкой поляризуемостью его молекулы.

По сравнению с ВД, меньшую активность имеет ВФ. Таким образом, циклизация фенильных колец в ВД приводит к понижению общей скорости процесса полимеризации.

Наименьшую активность в гомополимеризации из изученных мономеров имеет ВА. Уменьшение реакционной способности винильной группы, находящейся в *мезо*-положении антраценового ядра, вероятно, связано, как и в случае 1-ВН, с пространственным эффектом, обусловленным наличием ядерных метиновых групп в *орто*-положении к винильной группе. В этом случае дезактивация настолько велика, что при концентрации 1 *моль/л* в циклогексаноне при 70° ВА практически не полимеризуется. Интересно было выяснить, как влияют эти стерические препятствия на относительную активность молекулы и радикала. Для выяснения этого вопроса нами была изучена сополимеризация ВА со стиролом в ампулах в атмосфере азота при $70 \pm 0{,}1°$ в присутствии 0,1% динитрила азоизомасляной кислоты. Соотношения компонентов брали различные. Время полимеризации подбирали из расчета конверсии мономеров — не более 5%. Сополимер из реакционной смеси осаждали метанолом, отфильтровывали, многократно промывали метанолом и сушили при 60° до постоянного веса. Состав сополимера определяли спектрофотометрическим путем.

С целью проверки подчинения растворов сополимеров закону Ламберта — Беера была определена зависимость поглощения от концентрации сополимера ВА (10%) со стиролом в растворе в диоксане (рис. 3). Рис. 3 показывает, что сополимеры ВА со стиролом удовлетворительно подчиняются закону Ламберта — Беера.

Были определены оптические плотности и удельные коэффициенты погашения полимера ВА и его сополимеров в области максимумов при длине волны 258 *мμ*. Удельные коэффициенты погашения полистирола и полимера ВА при длине волны 258 *мμ* равны $1{,}68 \cdot 10^3$ и $155 \cdot 10^3$ соответственно.

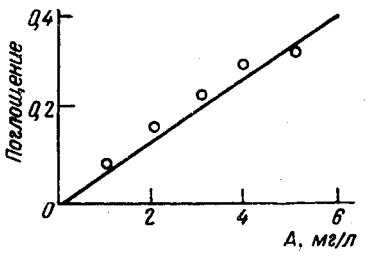

Рис. 3. Зависимость поглощения от концентрации (A) сополимера ВА (10%) со стиролом

Расчет состава сополимеров производили по формуле [11]:

$$S = \frac{K - K_2}{K_1 - K_2} \cdot 100,$$

где S — содержание ВА в сополимере, вес.%, K, K_1 и K_2 — удельные коэффициенты погашения сополимера, полимера ВА и полистирола соответственно.

Константы сополимеризации стирола (M_1) с ВА (M_2) определяли упрощенным графическим способом [12], и они оказались равны: $r_1 = 0{,}3$, $r_2 = 2{,}2$ (ВА). Таким образом, константы сополимеризации показывают, что молекула ВА является более активной, чем молекула стирола, при взаимодействии как со «своим», так и с «чужим» радикалом.

С достаточной степенью вероятности можно допустить, что взаимодействие молекулы ВА с радикалом протекает по метиленовой группе винильной группировки. Образующийся при этом радикал ВА со «свободным» электроном в α-положении винильной группы сильно дезактивирован вследствие экранирующего влияния метиновых ядерных групп. Высокая активность молекулы ВА предполагает наличие значительного сопряжения винильной группы с антраценовым ядром.

Константы Q и e, рассчитанные по полуколичественной схеме Алфрея — Прайса [13], для ВА равны $Q = 2{,}0$ *и* $e = -0{,}16$. Константы показывают, что фактор сопряжения и полярный фактор у ВА выше, чем у стирола.

Малая активность радикала ВА должна проявляться в повышенной ингибирующей активности ВА на общую скорость процесса сополимеризации. Экспериментальные данные подтверждают это предположение. Так, при содержании ВА в составе реакционной смеси 2; 5 и 10 вес.% выход сополимера равен 9; 4,3 и 2,5% соответственно, а в составе сополимера имеется 2,01; 2,84 и 5,47 вес.% ВА. Эти данные полностью соответствуют ранее сделанным выводам [3] об ингибирующем влиянии ВА на сополимеризацию.

Исследуемые мономеры в порядке повышения коэффициентов сопряжения можно расположить в ряд [14]: стирол <2-ВН <ВД <1-ВН <ВА. Сопоставляя этот ряд с рядом активностей мономеров в процессе полимеризации, можно сделать заключение, что повышение степени сопряжения полимеризующейся группы с заместителем повышает общую скорость процесса полимеризации. Отступления наблюдаются в случае наложения на процесс полимеризации влияния стерических факторов, как это видно на примере ВА и 1-ВН. Интересно было сравнить реакционную способность мономеров в процессах полимеризации и сополимеризации. Первые константы r_1 сополимеризации стирола (M_1) с ВД [15], 2-ВН [16], аценафтиленом [10] и ВА соответственно равны 0,98; 0,50; 0,33 и 0,30.

Реакционная способность мономеров в сополимеризации выражается величиной, обратной первой константе сополимеризации. На основании

этого мономеры в порядке увеличения их активности к полистирольному радикалу располагаются в ряд: стирол < ВД < 2-ВН < аценафтилен < < ВА.

Сравнение этого ряда с рядом коэффициентов сопряжения показывает, что повышение степени сопряжения полимеризующейся связи с заместителем увеличивает активность молекулы в сополимеризации.

Выше было показано, что повышение коэффициентов сопряжения сопровождается увеличением общей скорости процесса полимеризации. Следовательно, как коэффициенты сопряжения, так и активности мономеров в процессах полимеризации и сополимеризации изменяются параллельно в одном и том же направлении. К аналогичным выводам мы пришли также ранее [17], изучая строение и реакционную способность мономеров ряда 4-винилдифенила в инициированной полимеризации.

Отступления от общего правила связаны с влиянием стерических факторов. Аценафтилен и ВА высокоактивны в сополимеризации и малоактивны в гомополимеризации. Это является еще одним свидетельством, дополняющим общеизвестный факт большего влияния стерического эффекта на процесс гомополимеризации, чем сополимеризации. Видимо, в данном случае стерический эффект преимущественно влияет на дезактивацию радикала, а не молекулы.

Выводы

1. Изучена связь строения с реакционной способностью некоторых виниларомагических мономеров в инициированной полимеризации. По активности в гомополимеризации мономеры располагаются в ряд: 9-винилантрацен < аценафтилен < 1-винилнафталин, стирол < 2-винилнафталин, 2-винилфлуорен < 4-винилдифенил.

2. Определены константы сополимеризации стирола с 9-винилантраценом, соответственно равные $r_1 = 0{,}3$ и $r_2 = 2{,}2$, а также факторы $Q = 2{,}0$ и $e = -0{,}16$.

3. Для изученных мономеров повышение коэффициентов сопряжения и активности мономеров по отношению к полистирольному радикалу сопровождается увеличением общей скорости процесса гомополимеризации. Отступления от правила наблюдаются в случае наличия стерических препятствий. Последние понижают активность мономеров в гомополимеризации и, видимо, слабо влияют на активность мономеров в процессе сополимеризации.

Всесоюзный научно-исследовательский институт монокристаллов

Поступила в редакцию
26 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Lochaek, E. Broderiek, P. Bernstein, J. Polymer Sci., 39, 223, 1959.
2. Н. Ф. Усманова, А. В. Голубева, А. А. Ваншейдт, И. А. Сивогракова, Пласт. массы, 1961, № 4, 6.
3. E. D. Bregmann, D. Katz, J. Chem. Soc., 1958, 3216.
4. М. М. Котон, Докл. АН СССР, 93, 825, 1953.
5. G. Flowers, F. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1388, 1947.
6. M. Kaufman, A. F. Williams, J. Appl. Chem., 1, 489, 568, 1951.
7. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина, Высокомолек. соед., 3, 570, 1961.
8. Г. С. Колесников, Синтез винильных ароматических и гетероциклических производных, Изд. АН СССР, М., 1960.
9. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, М., 1960.
10. K. Ueberreiter, W. Krull, Z. Phys. Chem., 12, 303, 1957.
11. А. В. Чернобай, А. И. Шепелева, Пласт. массы, 1964, № 6, 56.
12. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
13. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. иностр. лит., 1953.
14. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
15. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская, А. В. Чернобай, Л. П. Кругляк, Высокомолек. соед., 6, 125, 1964.

16. C. C. Price, B. D. Halpern, S. T. Joong, J. Polymer Sci., 15, 553, 1955.
17. А. В. Чернобай, Л. И. Дмитриевская, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Деля-тицкая, Высокомолек. соед., 7, 1221, 1965.

STRUCTURE AND REACTIVITY OF SOME VINYLAROMATIC MONOMERS IN INITIATED POLYMERIZATION

A. V. Chernobai, Z. S. Tirak'yants, R. Ya. Delyatitskaya

Summary

It was studied the relation between structure and reactivity of some vinylaromatic monomers. The polymerization was initiated with bisazobutyronitrile in cyclohexanone solution and was followed dilatometrically. The monomers are put into series on their reactivity: 9-vinylantracene < acenaphtylene < 1-vinylnaphtalene, styrene < 2-vinylnaphtalene < 2-vinylphluoren < 4-vinyldiphenyl. The copolymerization constants of styrene and 9-vinylantracene determined from copolymers compositions found spectroskopically are $r_1 = 0{,}3$ and $r_2 = 2{,}2$, $Q = 2{,}0$ and $e = -0{,}16$. It was found that increase of conjugtion index and monomer reactivity in respect to polystyrene radical is followed by the increase of the total polymerization rate. Some excemptions take place at the occurence of the steric effects which are less important in homopolymerization than in copolymerization.