

УДК 66.095.26:678(744+746):678=13

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛИНДОЛА  
С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

*М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина,  
Н. П. Глазкова, Т. В. Кашик*

За последнее время в химии полимерных соединений большое значение приобретают новые сополимеры, дающие возможность модифицировать свойства известных ранее гомополимеров. В литературе имеются сведения о сополимеризации некоторых N-винильных мономеров: N-винилкарбазола [1], N-виниллактамов [2], N-винилфталимида [3]. Данные о полимеризации N-винилиндола отсутствуют. Нами было установлено, что N-винилиндол (ВИ) легко превращается в гомополимер под влиянием динитрила азоизомаасляной кислоты (ДАК) [4].

В настоящей работе впервые исследовалась свободнорадикальная сополимеризация ВИ с метилметакрилатом (ММА) и метакриловой кислотой (МАК). Сополимеры указанных мономерных пар могут представить не только теоретический, но и практический интерес.

**Экспериментальная часть**

Исходные мономеры применялись свежеперегнанные: ВИ имел т. кип. 71—72°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,6300 [4]. Для удаления следов стабилизатора ММА и МАК обрабатывали 10%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и подвергали двукратной разгонке. ММА, т. кип. 45—45,5°/100 мм,  $n_D^{20}$  1,4160. МАК, т. кип. 68°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4311. ДАК дважды перекристаллизовывали из метилового спирта, т. пл. 100—101°. Сополимеризацию проводили в стеклянных запаянных ампулах в атмосфере азота при 60° в течение 100 час. Концентрация инициатора составляла 0,5% от суммы мономеров. Продукт сополимеризации ВИ с ММА растворяли в бензоле и осаждали этиловым спиртом. Сополимер ВИ с МАК осаждали этиловым спиртом из раствора его в диметилформамиде. Осадки сушили в вакууме до постоянного веса; состав рассчитывали по содержанию азота.

Потенциметрическое титрование сополимеров ВИ и МАК осуществляли на потенциометре ЛП-58. В качестве электродной пары использовали стеклянный и модифицированный каломельный полуэлементы. Титрующим реагентом был 0,01 н. раствор гидроокиси тетраэтиламмония в бензол-метанольной смеси (7:3), приготовленный по методу Кандиффа и Маркунаса [5]. Средой для титрования служил диметилформамид. Навески сополимеров ВИ и МАК варьировали от 0,05 до 0,1 г.

**Обсуждение результатов**

Исследование реакции ВИ с ММА и МАК показало, что при сополимеризации ВИ с ММА соотношение исходных мономеров почти не влияет на выход сополимеров. Он достаточно высок и изменяется в пределах 83—95%. В случае сополимеризации ВИ с МАК выход продуктов реакции возрастает с увеличением содержания ВИ в исходной смеси и достигает 90% при соотношении ВИ : МАК = 50 : 50 (см. таблицу).

О наличии сополимеризации ВИ с ММА и МАК свидетельствует характер растворимости продуктов реакции и вид кривых состава сополимеров. Кривые состава, представленные на рис. 1, показывают, что на-

ряду с сополимеризацией имеет место гомополимеризация исходных мономеров. Действительно, при взаимодействии ВИ с ММА, взятых в соотношении 50 : 50, выделен как сополимер (выход 88%), так и поливинилиндол в количестве 12%.

Экспериментальные данные для определения констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  систем ВИ ( $M_1$ ) — МАК ( $M_2$ ) и ВИ ( $M_1$ ) — ММА ( $M_2$ )

Исходная смесь мономеров, мол. %		Выход, %	Содержание азота, %	Концентрация мономеров, ммол			
$M_1$	$M_2$			$[M_1^0]$	$[M_1]$	$[M_2^0]$	$[M_2]$
<b>ВИ — МАК</b>							
10	90	16,8	4,46	2,084	1,57	11,86	10,85
25	75	45,6	6,12	3,84	0,29	11,62	8,54
50	50	90,6	6,37				
75	25	74,2	9,09	6,99	1,21	2,32	1,6
<b>ВИ — ММА</b>							
10	90	4,4	2,70	3,86	3,52	34,6	33,32
25	75	8,1	4,13	2,66	2,38	7,9	7,35
50	50	5,1	4,51	6,79	6,52	6,82	6,36
75	25	6,8	5,68	9,22	8,76	3,07	2,61

С помощью потенциометрического титрования было установлено, что в продуктах сополимеризации ВИ и МАК присутствует полимер метакриловой кислоты (ПМАК) наряду с ее сополимером с ВИ. Диссоциируют они по типу кислот (рис. 2, кривые 3—5). С целью идентификации поли-

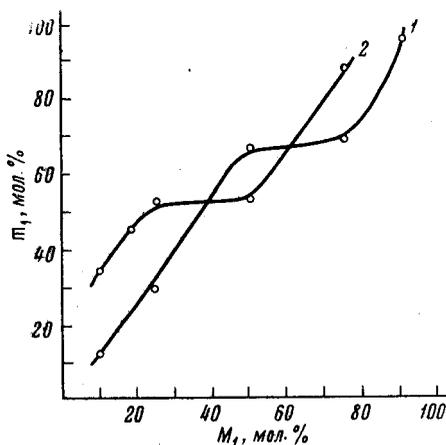


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации ВИ с ММА и МАК:

1 — ВИ ( $M_1$ ) и ММА; 2 — ВИ ( $M_1$ ) и МАК

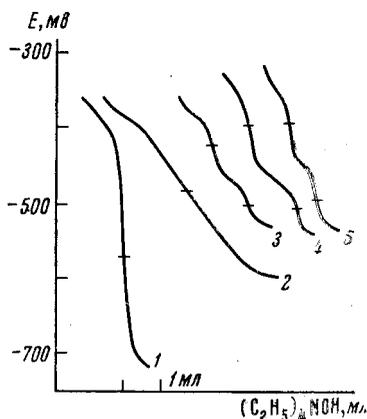


Рис. 2

Рис. 2. Потенциометрическое титрование кислот и сополимеров:

1 — МАК; 2 — ПМАК; 3 — сополимер ВИ с МАК (25 : 75); 4 — сополимер ВИ с МАК (75 : 25); 5 — сополимер ВИ с МАК (50 : 50)

мерных соединений кислого характера использовали величину потенциала полунейтрализации  $E_{1/2}$ . Для сравнения были оттитрованы МАК и ПМАК, полученные в тех же условиях, что и сополимер ВИ с МАК (рис. 2). Начало скачков титрования для МАК и ПМАК (кривые 1, 2) лежат в той же области ( $E_{1/2} = -360-375$  мв), где находится первый скачок на кривых титрования сополимеров. Вполне вероятно, что второй

скачок титрования ( $E_{1/2} = -475-485$  мв) отражает нейтрализацию только сополимеров МАК и ВИ, так как ВИ не проявляет кислых свойств в диметилформамиде.

ИК-спектры сополимеров ВИ с ММА и МАК, представленные на рис. 3, имеют ряд характерных полос, обусловленных наличием индольного цикла, и полосу  $1465\text{ см}^{-1}$ , соответствующую колебаниям группы  $-\text{CH}_2-$  в длинной метиленовой цепи. Поглощение в области  $1700-1725\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям карбонильной группы.

На основании проведенных исследований можно предположить, что в сополимерах ВИ с ММА и МАК отдельные звенья основной цепи имеют следующее строение:

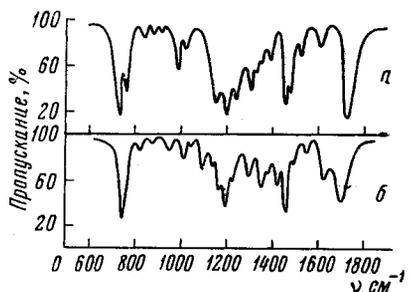
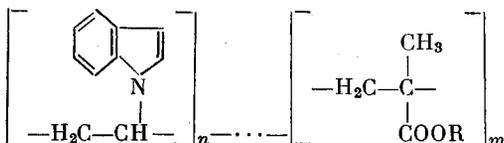


Рис. 3. ИК-спектры сополимеров:  
а — ВИ : ММА = 50 : 50, б — ВИ : МАК = 50 : 50

Сополимеры получены как в виде каучукоподобных продуктов, так и в виде белых термостойких порошков с т. пл.  $300-360^\circ$  и с низким молекулярным весом — от 1000 до 3000. В отличие от гомополимеров ВИ, хорошо растворимых в ацетоне, диоксане и бензоле, продукты сополимеризации в них не растворяются и лишь частично переходят в раствор при нагревании в ацетоне, дихлорэтано и диметилформамиде.

По результатам сополимеризации были рассчитаны константы относительной активности  $r_1$  и  $r_2$  графическим методом с использованием интегрального уравнения Майо и Льюиса [6]. Найдено, что для пары ВИ — ММА  $r_1 = 1,9 \pm 0,5$ ,  $r_2 = 0,42 \pm 0,1$ ; для ВИ — МАК  $r_1 = 1,43 \pm 0,05$ ,  $r_2 = 0,096 \pm 0,03$ .

Значения  $r_1$  и  $r_2$  подтверждают, что ВИ является более активным мономером по сравнению с ММА и МАК. Следовательно, полимерный радикал, оканчивающийся звеном ВИ, предпочтительно реагирует со своим мономером. Радикал, оканчивающийся звеном ММА и МАК, взаимодействует со своим мономером медленнее, чем с ВИ. Произведение констант сополимеризации для системы ВИ — ММА равно 0,79, а для системы ВИ — МАК — 0,11. Это свидетельствует о большой склонности к чередованию и более упорядоченному строению сополимера ВИ с МАК. На основании значений констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  для систем ВИ — ММА и ВИ — МАК были рассчитаны величины  $Q$  и  $e$  для ВИ по полуколичественной схеме Алфрея и Прайса [7]. При расчете были использованы имеющиеся в литературе значения  $Q_2$  и  $e_2$  для ММА [8] и МАК [9]. Найдено для системы ВИ — ММА  $Q_1 = 0,034$ ;  $e_1 = -1,1$ ;  $Q_2 = 0,74$ ;  $e_2 = 0,4$ . Для системы ВИ — МАК  $Q_1 = 0,89$ ;  $e_1 = -0,76$ ;  $Q_2 = 0,55$ ;  $e_2 = 0,65$ . Расхождение в значениях  $Q_1$  и  $e_1$  может быть обусловлено относительной точностью определения констант  $r_1$  и  $r_2$ . Отрицательное значение полярности  $e_1$  для ВИ свидетельствует об электронодонорном характере атома азота в индолильном радикале.

### Выводы

Установлена способность N-винилиндола к взаимодействию с метилметакрилатом и метакриловой кислотой. Методом потенциометрического титрования доказан состав продуктов сополимеризации N-винилиндола с

метакриловой кислотой. Определены константы относительной активности  $r_1$  и  $r_2$ . Вычислены величины  $Q$  и  $e$  для N-винилиндола.

Иркутский институт органической химии  
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию  
13 X 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, А. Ф. Николаев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 83.
2. Ф. П. Сидельковская, М. Ф. Шостаковский, Ф. Ибрагимов, М. А. Аскарлов, Высокомолек. соед., 6, 1585, 1964.
3. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневецкая, Высокомолек. соед., 4, 1053, 1962.
4. Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Н. П. Глазкова, М. Ф. Шостаковский, Химия гетероцич. соед., 3, 390, 1966.
5. R. Candiff, P. C. Markunas, Analyt. Chem., 34, 584, 1962.
6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
7. F. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
8. C. C. Price, J. Polymer Sci., 3, 772, 1948.
9. М. Ф. Сорокин, М. М. Бабукина, Высокомолек. соед., 7, 737, 1965.

#### COPOLYMERIZATION OF N-VINYLLINDOLE WITH METHYLMETHACRYLATE AND METHACRYLIC ACID

*M. F. Shostakovskii, G. G. Skvortsova, E. S. Domnina,  
N. P. Glazkova, T. V. Kashik*

#### Summary

N-vinylindole can react with methylmethacrylate, and methacrylic acid. Copolymers composition in case of N-vinylindole and methacrylic acid has been determined by potentiometric titration. The values of  $r_1$  and  $r_2$  and  $Q$  and  $e$  have been found.