

УДК 66.095.26:678.746

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РЕАКЦИОННАЯ
СПОСОБНОСТЬ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ
ВИНИЛГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

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

В литературе имеются данные о реакционной способности в радикальной полимеризации некоторых винилгетероциклических мономеров: 2-винилпиридин, 2-винилхинолина [1]; 2-винилфурана, 2-винилбензофурана, 2-винилдibenзофурана, 2-винилтиофена и 2-винилдibenзотиофена [2], 9-винилкарбазола и 1-винилпирролидона-2 [3]. Описаны также и ультрафиолетовые спектры поглощения (УФС) некоторых винилгетероциклических мономеров — 2- и 3-винилпиридинов [4], 1-винилпирролидона-2 [5], 9-винилкарбазола [6] и 2-винилфурана [7]. Однако данные, приведенные в литературе, являются неполными. Кроме того, они получены в неравноценных условиях, что затрудняет их сопоставление.

Поэтому нами были проведены дополнительные исследования по изучению реакционности в радикальной полимеризации и УФС некоторых винилгетероциклических мономеров. На основании исследований были подтверждены сделанные ранее выводы [1, 2] о том, что винилгетероциклические мономеры активнее в радикальной полимеризации соответствующих виниларomaticеских мономеров и что повышение сопряжения в молекуле мономера увеличивает скорость полимеризации. В данной работе показано, что общая скорость гомополимеризации в рядах мономеров, близких по структуре, изменяется симбатно активности молекул мономеров. На этом основании был сделан вывод, что общая скорость гомополимеризации определяется активностью молекулы мономера, а не активностью полимерного радикала.

В результате исследований удалось показать, что повышение степени сопряжения и полярности молекул мономеров увеличивает скорость гомополимеризации, повышает активность молекул мономеров и сдвигает УФС их в красную область.

Повышение степени сопряжения и понижение полярности молекул мономеров увеличивает общую скорость гомополимеризации и сдвигает УФС их в красную область. Повышение полярности и понижение сопряжения увеличивает скорость процесса и сдвигает УФС мономеров в фиолетовую область.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве объектов исследования были взяты 9-винилкарбазол, 3-винил-9-метилкарбазол, 1-винилпирролидон-2, 2-винилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, 4-винилпиридин, 2-винилдифениленоксид, 4-винилдифенил, 2-винилфуран и 2-винилтиофен*.

* Синтез мономеров осуществляли: во Всес. н.-и. ин-те монокристаллов под руководством Б. М. Красовицкого в лаборатории органического синтеза Р. С. Мильнер и М. И. Довгополя, в Томском политехническом институте — В. П. Лопатинский и Ю. П. Шехиров.

Монометры очищали от примесей обычными способами — перегонкой и перекристаллизацией.

Константы мономеров: 1-винилпирролидона-2, т. кип. 95°/15 мм, n_D^{20} 1,5136; 2-винилпиридин, т. кип. 60°/15 мм, n_D^{20} 1,5497; 2-метил-5-винилпиридин, т. кип. 80°/15 мм, n_D^{20} 1,5410; 4-винилпиридин, т. кип. 65°/15 мм, n_D^{20} 1,5452; 2-винилфурана, т. кип. 95—98°, n_D^{20} 1,5005; 2-винилтиофена, т. кип. 66—68°/50 мм, n_D^{20} 1,5710.

Температуры плавления 9-винилкарбазола, 3-винил-9-метилкарбазола, 2-винилдифениленоксида и 4-винилдифенила соответственно были равны 64, 70, 30 и 121°. Ненасыщенность мономеров определили бромометрическим методом по Кауфману, йодометрически по Гюблю-Валлеру и ртутно-ацетатным методом. Содержание винильных групп было более 99%. Спектры мономеров снимали на спектрофотометре СФ-4 в растворах в диоксане, очищенном от примесей по описанной методике [8]. Процесс полимеризации изучали в растворе в циклогексаноне дилатометрическим методом. В качестве инициатора применяли многократно перекристаллизованный динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК).

Концентрация мономеров изменялась в пределах 0,1—1,5 моль/л. Концентрация инициатора во всех случаях была равной 0,01 моль/л; температура реакции — 70 ± 0,05°. Уровень мениска отсчитывали при помощи катетометра КМ-6.

На рис. 1 приведены данные о зависимости $\lg A_0 / A$ от τ , где A_0 — начальная концентрация мономера, моль/л, а A — концентрация в момент времени τ (мин.). Как видно из рис. 1, полимеризация винилгетероциклических мономеров в растворе в циклогексаноне в присутствии ДАК удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка. Изменение начальных концентраций мономеров на характер процесса влияния не оказывает. Не оказывает также влияния на ход процесса глубина полимеризации. Реакция проводилась до 30—40%-ной степени превращения. Расчет порядка реакции по начальным концентрациям показал, что во всех случаях он весьма близок к первому порядку; поэтому константы скорости процесса были рассчитаны по уравнению реакции первого порядка. В таблице представлены данные о кинетике полимеризации, обработанные методами математической статистики [9].

Рассматривая данные рис. 1 и таблицы, можно судить о связи строения родственных мономеров с общей реакционностью их в процессе полимеризации. Так, в порядке повышения общей скорости гомополимеризации мономеры располагаются в ряды: 1) стирол < 4-винилдифенил < 2-винилдифениленоксид; 2) 1-винилпирролидон-2 < 9-винилкарбазол; 3) стирол < < 3-винил-9-метилкарбазол; 4) 3-винил-9-метилкарбазол < 9-винилкарбазол; 5) стирол < 2-винилпиридин < 2-метил-5-винилпиридин < 4-винилпиридин.

В первом ряду мономеров реакционность увеличивается параллельно степени сопряжения в молекулах. Степень сопряжения молекулы 4-винилдифенила выше, чем молекулы стирола за счет удлинения цепи сопряжения. Более высокую степень сопряжения, чем 4-винилдифенил, имеет 2-винилдифениленоксид, в котором фенильные кольца более копланарны в результате связи их кислородным мостиком по положению σ — σ . Кроме того, образуется дополнительная цепь сопряжения по свободной электронной паре кислорода. Параллельно реакционности и степени сопряжения в этом ряду мономеров возрастает и полярность. Известно, что дипольный момент возрастает в ряду молекул бензол < дифенил < дифениленоксид [10]. Несомненно, что в таком же порядке увеличивается полярность винильных производных этих молекул. Повышение степени сопряжения и полярности молекул обычно сопровождается увеличением их активности. Следовательно, в первом ряду мономеров общая скорость радикальной полимеризации увеличивается с ростом степени сопряжения, полярности и активности молекул.

Во втором ряду мономеров 9-винилкарбазол имеет большую активность, чем 1-винилпирролидон-2. Степень сопряжения выше в молекуле 9-винилкарбазола, чем 1-винилпирролидона-2, полярность же молекулы 9-винилкарбазола несколько ниже, чем полярность 1-винилпирролидона-2 [10]. Константы сополимеризации стирола с 9-винилкарбазолом и 1-винилпирролидоном-2 соответственно равны 5,5 и 8,0 [11, 12]. Активности молекул к

полистирольному радикалу выражаются величинами, обратными первым константам сополимеризации (стирол — M_1). Отсюда следует, что реакционность молекулы 9-винилкарбазола выше реакционности 1-винилпирролидона-2. Таким образом, и в этом случае повышение степени сопряжения сопровождается повышением активности молекул и общей скорости процесса гомополимеризации.

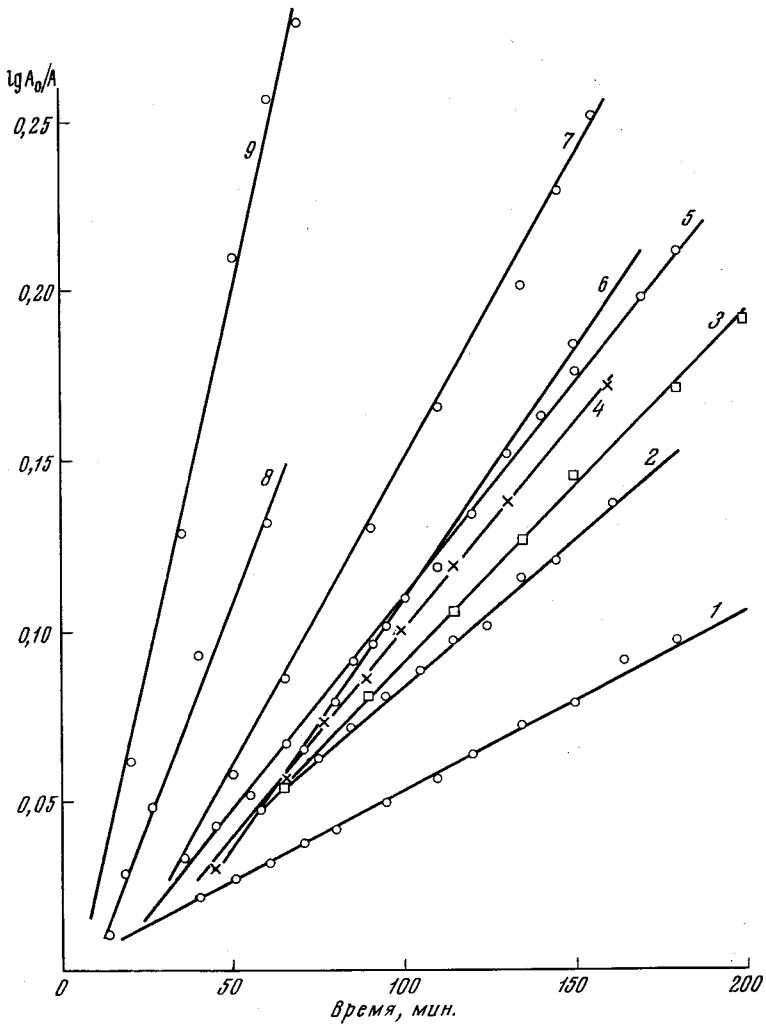


Рис. 4. Кинетика полимеризации:

1 — стирола; 2 — 1-винилпирролидона-2; 3 — 3-винил-9-метилкарбазола; 4 — 2-винилпирридиана; 5 — 4-винилдифенила; 6 — 2-метил-5-винилпирридина; 7 — 2-винилдифениленоксида; 8 — 4-винилпирридина; 9 — 9-винилкарбазола. Температура 70°, концентрация мономеров 1 моль/л, концентрация ДАК 0,01 моль/л, растворитель — циклогексанон. A_0 и A — концентрации мономера (моль/л) начальная и по времени τ

Более высокая реакционность 3-винил-9-метилкарбазола, чем стирола (четвертый ряд), также связана с большей степенью сопряжения, полярностью и активностью его молекулы. Сравнение реакционности 3-винил-9-метилкарбазола и 9-винилкарбазола показывает, что последний более активен в гомополимеризации. В этом случае сопряжение в молекуле 9-винилкарбазола уменьшается, а общая скорость гомополимеризации увеличивается. Однако при этом одновременно с уменьшением сопряжения увеличивается полярность винильной группы за счет поляризации ее гетероатомом; последний фактор и оказывает преобладающее влияние на общую скорость гомополимеризации.

Кинетика полимеризации мономеров в растворе в циклогексаноне при 70°
 (Концентрация ДАК 0,01 моль/л)

Мономер	<i>n</i>	<i>c</i> , моль/л	<i>k</i>	Дисперсия $\times 10^4$	Мономер	<i>n</i>	<i>c</i> , моль/л	<i>k</i>	Дисперсия $\times 10^4$
Стирол	29	1,0	9,4 ± 0,4	1,1	1-Винилпирролидон-2	11	1,0	18,9 ± 0,3	0,5
4-Винилдифенил	14	1,0	24,8 ± 1,3	0,6	2-Винилпиридин	5	1,0	20,2 ± 1,5	1,1
2-Винилдифенилок- сид	5	0,5	32,7 ± 3,9	3,5	2-Метил-5-винилипи- ридин	5	1,0	22,0 ± 3,1	2,6
3-Винил-9-метилкар- базол	5	0,5	19,3 ± 3,5	4,4	4-Винилпиридин	5	1,0	42,8 ± 4,5	3,7
9-Винилкарбазол	10	0,5	94,5 ± 2,4	3,3					

О бозначения: *n* — число опытов; *c* — концентрация; *k* — средняя константа скорости и отклонение от нее ($k = [(2,303/\tau) \lg A_0/A] \cdot 10^4$).

В пятом ряду мономеров большую активность, чем стирол, имеют винилпиридины. Известно, что винилпиридины имеют большую активность молекул при взаимодействии с полистирольным радикалом, чем молекула стирола [12]. Следовательно, активности мономеров в процессе полимеризации изменяются симбатно активности молекул в сополимеризации. Константы *Q* и *e*, рассчитанные по уравнению Алфрея — Прайса (стирол — M_1), равны для стирола — *Q* = 1,0 и *e* = -0,8, для 2-винилпиридина — *Q* = 1,06 и *e* = -0,12, для 4-винилпиридина — *Q* = 0,69 и *e* = 0,26.

Отсюда видно, что полярный фактор увеличивается, а фактор сопряжения уменьшается в ряду мономеров стирол < 2-винилпиридин < 4-винилпиридин. Увеличение полярности в указанном ряду мономеров подтверждается повышением дипольных моментов алкилпиридинов в ряду 2-, 3- и 4-алкилпиридина [10]. Сравнивая этот ряд с рядом активностей мономеров в полимеризации, видно, что эти ряды изменяются симбатно. Следовательно, определяющим фактором реакционности этого ряда мономеров является полярность.

Обобщая вышеупомянутые данные можно сделать вывод о том, что общая скорость полимеризации мономеров изменяется симбатно активности молекул мономеров. Отсюда следует, что общая скорость гомополимеризации определяется не активностью полимерного радикала, а активностью молекулы мономера.

Распространенное мнение о том, что общая скорость гомополимеризации изменяется симбатно активности полимерного радикала [13, 14], не находит подтверждения в наших работах [15, 16]. По-видимому, причиной такого положения является то, что выводы были сделаны на основе экспериментов с мономерами, весьма далекими по своей структуре (стирол, метилметакрилат, винилацетат), причем совместное влияние сразу всех факторов — сопряжения, полярности и стерического эффекта — только затемняло общую картину. Когда мы попытались применить установленный взгляд на связь структуры с реакционностью к рядам мономеров, весьма близким по строению, то пришли к противоположному выводу о преимущественном влиянии активности молекулы мономера на общую скорость процесса гомополимеризации.

Интересно было сравнить спектральные характеристики мономеров с их реакционной способностью в radicalной полимеризации. Как уже ранее было показано [15, 17], между этими свойствами имеется определенная связь.

На рис. 2 представлены спектры стирола, 4-винилдифенила и 2-винилдифениленоксида. Максимумы полос поглощения находятся: для стирола 249, 282 и 291 м μ ; для 4-винилдифенила 280 м μ и для 2-винилдифениленоксида 288 м μ . Отсюда видно, что в порядке повышения максимумов длин

волн полос поглощения мономеры располагаются в ряд: стирол < 4-винилдифенил < 2-винилдифениленоксид. В таком же порядке увеличиваются интенсивности полос поглощения мономеров. Повышение интенсивности полос и их сдвиг в длинноволновую область связаны с повышением степени сопряжения и полярности молекул мономеров. Сдвиг максимумов длин волн после поглощения в красную область и увеличение их интенсивности сопровождаются повышением активности мономеров в радикальной полимеризации.

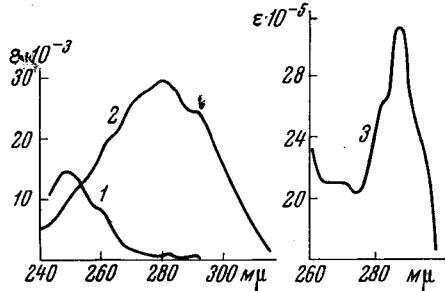


Рис. 2. Электронные спектры поглощения:
1 — стирола; 2 — 4-винилдифенила; 3 — 2-ви-
нилдифениленоксида

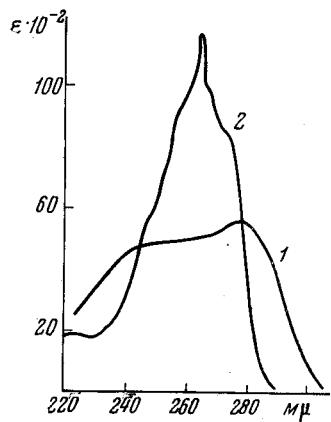


Рис. 3. Электронные спектры поглощения:
1 — 2-винилтиофена; 2 — 2-ви-
нилфурана

На рис. 3 представлены УФС 2-винилфурана и 2-винилтиофена. Максимумы полос поглощения 2-винилфурана находятся при 224 и 264 м μ и 2-винилтиофена при 278 м μ . Интенсивности полос поглощения 2-винилфурана и 2-винилтиофена имеют один и тот же порядок. УФС этих мономеров расположены в более длинноволновой области, чем спектры фурана и тиофена [18]. Естественно, что увеличение цепи сопряжения в молекулах фурана и тиофена путем введения в них винильной группы сдвигает УФС в красную область. Сравнение спектров 2-винилфурана и 2-винилтиофена показывает, что замена атома кислорода серой приводит к сдвигу полосы в длинноволновую область. Электроны атома серы более активно участвуют в сопряжении, чем электроны атома кислорода. Поэтому степень сопряжения в молекуле 2-винилтиофена выше, чем в молекуле 2-винилфурана. Сравнение УФС 2-винилдифениленоксида (рис. 2) с УФС 2-винилтиофена и 2-винилфурана показывает, что он имеет более длинноволновую и более интенсивную полосу поглощения. Усложнение π-электронной системы 2-винилфурана двумя конденсированными фенилами приводит к резкому повышению степени сопряжения в его молекуле. В порядке увеличения максимумов длин волн поглощения эти мономеры можно расположить в ряд: 2-винилфуран < 2-винилтиофен < 2-винилдифениленоксид. В такой же последовательности повышается степень сопряжения в молекулах мономеров и увеличивается активность их в полимеризации [2]. Таким образом и в этом ряду мономеров, как и в предыдущем, сдвиг максимумов полос УФС в длинноволновую область сопровождается повышением сопряжения и активности мономеров в радикальной полимеризации.

На рис. 4 представлены УФС 9-винилкарбазола, 3-винил-9-метилкарбазола и 1-винилпирролидона-2. Максимумы полос поглощения 9-винилкарбазола находятся при 229, 235, 245, 257, 269, 293, 324, 335 м μ ; 3-винил-9-метилкарбазола при 244 и 282 м μ и 1-винилпирролидона-2 — при 238 м μ . УФС 9-винилкарбазола имеет большую интенсивность полос поглощения, чем УФС 1-винилпирролидона-2. Кроме того, в спектре его присутствует несколько длинноволновых полос, которых нет в спектре 1-винилпирроли-

дона-2. На этом основании можно полагать, что степень сопряжения в молекуле 9-винилкарбазола выше, чем в молекуле 1-винилпирролидона-2. Как уже выше указывалось, 9-винилкарбазол оказался и более реакционноспособным в радикальной полимеризации. Сравнивая спектр стирола с УФС 3-винил-9-метилкарбазола видно, что последний расположен в более длинноволновой области. Активность его в полимеризации также выше, чем у стирола. УФС 3-винил-9-метилкарбазола сдвинут относительно УФС 9-винилкарбазола в длинноволновую область. Отсюда следует, что в молекуле

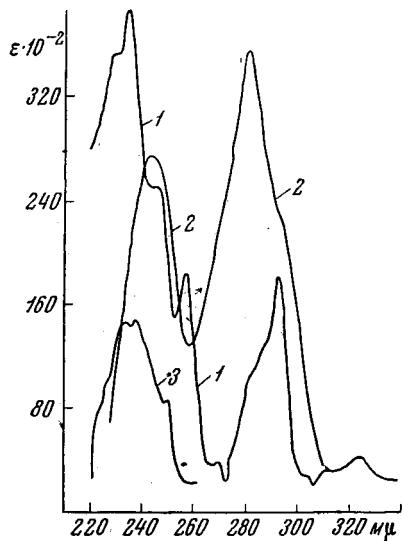


Рис. 4. Электронные спектры поглощения:

1 — 9-винилкарбазола; 2 — 3-винил-9-метилкарбазола; 3 — 1-винилпирролидона-2

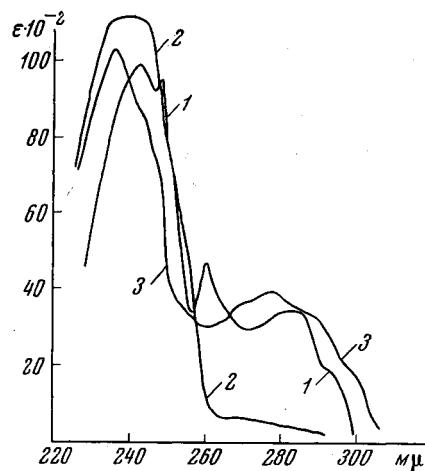
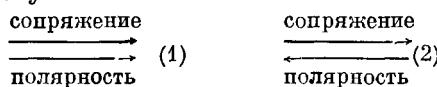


Рис. 5. Электронные спектры поглощения:

1 — 2-винилпиридин; 2 — 4-винилпиридин;
3 — 2-метил-5-винилпиридин

3-винил-9-метилкарбазола степень сопряжения выше, чем в молекуле 9-винилкарбазола. Несмотря на это, он имеет меньшую активность в радикальной полимеризации, чем 9-винилкарбазол. В этом случае повышение активности сопровождается сдвигом УФС в коротковолновую область.

На рис. 5 представлены УФС 2-винилпиридина, 2-метил-5-винилпиридина и 4-винилпиридина. Максимумы полос поглощения 2-винилпиридинина находятся при 242 и 282 $\mu\text{м}$, 2-метил-5-винилпиридинина — при 237 и 278 $\mu\text{м}$ и 4-винилпиридина — при 240 $\mu\text{м}$. Коротковолновые полосы поглощения винилпиридинов расположены в одной области и имеют почти одинаковую интенсивность. В то время как длинноволновые полосы 2-винилпиридинина и 2-метил-5-винилпиридинина отчетливо выражены и имеют значительную интенсивность, длинноволновая полоса в спектре 4-винилпиридинина отсутствует. Как уже выше указывалось, степень сопряжения в молекуле 4-винилпиридинина меньше, чем в молекуле 2-винилпиридинина и стирола. УФС его также сдвинут в коротковолновую область. В порядке смещения максимумов полос поглощения в коротковолновую область мономеры располагаются в ряд: стирол < 2-винилпиридин < 4-винилпиридин. Реакционность этого ряда мономеров в радикальной полимеризации повышается параллельно сдвигу УФС их в коротковолновую область. Следовательно, связь между положением УФС изученных мономеров и их реакционностью определяется влиянием двух факторов — сопряжения и полярности. При этом наблюдаются два случая:



В случае (1) сопряжение и полярность возрастают параллельно, в случае (2) сопряжение и полярность противоположно направлены. В случае (1) УФС мономеров сдвигаются в красную область; в случае (2) при преобладающем влиянии полярности УФС мономеров сдвинуты в фиолетовую область, при преобладающем влиянии сопряжения — в красную. Таким образом, если сопряжение и полярность ряда мономеров увеличиваются параллельно, общая скорость гомополимеризации повышается, а УФС мономеров сдвигаются в красную область. Если сопряжение и полярность направлены противоположно, то при преобладающем влиянии полярности скорость гомополимеризации увеличивается, а УФС мономеров сдвигаются в фиолетовую область, при преобладающем влиянии сопряжения скорость также увеличивается, а УФС мономеров сдвигаются в красную область.

Выводы

1. Изучен процесс гомополимеризации некоторых винилгетероциклических мономеров в растворе в циклогексаноне. Установлено, что полимеризация подчиняется уравнению реакции первого порядка. Рассчитаны константы скорости процесса.

2. Общая скорость гомополимеризации в рядах мономеров, близких по структуре, изменяется симбатно активности молекул мономеров и определяется активностью молекулы мономера, а не активностью полимерного радикала.

3. Показана связь между электронными спектрами поглощения мономеров и их реакционной способностью в гомополимеризации.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт монокристаллов

Поступила в редакцию
2 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, О. К. Сурнина, Докл. АН СССР, **113**, 1063, 1957.
2. И. В. Андреева, М. М. Котон, Докл. АН СССР, **110**, 75, 1956.
3. П. Вадулик, Химия мономеров, Изд. иностр. лит., 1960.
4. Мономеры, вып. 2, Изд. иностр. лит., 1953.
5. G. Oster, E. Immergut, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1393, 1954.
6. А. В. Чернобай, А. И. Шепелева, В. С. Зубкова, Высокомолек. соед., **7**, 1080, 1965.
7. H. A. Laitinen, F. A. Miller, T. D. Parks, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2707, 1947.
8. А. Вайсбергер, Органические растворители, Изд. иностр. лит., 1958.
9. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960.
10. А. О. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, изд. «Высшая школа», 1965.
11. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, том. 1, изд. «Химия», 1965.
12. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. иностр. лит., 1953.
13. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
14. Х. С. Багдасарьян, Диссертация, 1953.
15. А. В. Чернобай, Л. И. Дмитриевская, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., **7**, 1221, 1965.
16. А. В. Чернобай, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., **8**, 997, 1966.
17. А. В. Чернобай, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., **8**, 1804, 1966.
18. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд. иностр. лит., 1957.

SPECTRAL CHARACTERISTICS AND REACTIVITY OF SOME
VINYLHETEROCYCLIC MONOMERS IN RADICAL POLYMERIZATION

A. V. Chernobaya, Zh. S. Tirakyants, R. Ya. Delyatiskaya

S u m m a r y

It has been studied the dependence between structure and reactivity in radical polymerization and electronic spectra of some vinyl heterocyclic monomers. The polymerization is carried out in cyclohexanone solution in presence of bisazobutylonitrile. The total rate of polymerization is changed in parallel with activity of monomer molecules. If the conjugation and polarity of monomers have been increased in parallel the total rate of polymerization is increased and electron spectra are shifted into long wave region. In case of predominant influence of conjugation the rate of homopolymerization is increased and electron spectra are shifted into long wave region. At predominant influence of polarity the rate of homopolymerization is also increased and electron spectra are shifted into long wave region.