

УДК 66.095.26:678-13:678.746

**ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
2-[*(4*-ВИНИЛ)*ФЕНИЛ*]-5-ФЕНИЛОКСАЗОЛА-1,3
СО СТИРОЛОМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

***В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская,
В. И. Григорьева***

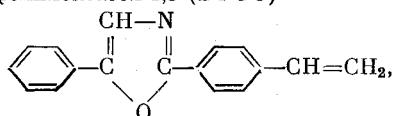
Различные производные диарилоксазола, растворенные в органических жидкостях или полимерах, используются в качестве люминофоров при изготовлении жидкостных и пластмассовых сцинтилляторов [1—4]. Интересно исследование и таких полимеров, в которых люминофор входит непосредственно в полимерные цепи.

В настоящей работе при помощи полярографического метода изучена сополимеризация 2-[*(4*-винил)*фенил*]-5-фенилоксазола-1,3 со стиролом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Такой сополимер может быть применен при изготовлении пластмассовых сцинтилляторов [5].

Экспериментальная часть

Для проведения сополимеризации использовали мономеры, предварительно очищенные от примесей. Стирол промышленного выпуска обрабатывали щелочью для освобождения от ингибитора, промывали водой, сушили над прокаленной окисью кальция и дважды перегоняли при пониженном давлении.

2-[*(4*-винил)*фенил*]-5-фенилоксазол-1,3 (ВФФО)



синтезированный по [6], представлял собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 65—67°.

Найдено, %: N 5,66. C₁₇H₁₃NO. Вычислено, %: N 5,66.

Содержание основного вещества в мономерах контролировали при помощи ртутно-ацетатного метода [7, 8], поскольку использование йодометрического метода по Кауфману [9] в случае ВФФО приводит к завышенным результатам вследствие бромирования не только винильной группы, но, вероятно, и оксазольного цикла. ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из абсолютного метанола; т. пл. 102—103°.

Вследствие ограниченной взаимной растворимости стирола и ВФФО сополимеризацию проводили в растворе; в качестве растворителя применяли толуол марки «сцинтилляционный». Для сополимеризации были взяты смеси с различным соотношением начальных концентраций мономеров. Суммарная концентрация мономеров в ампулах составляла ~16% (по отношению к общему весу реакционной смеси), концентрация ДАК ~1,25% от веса мономеров.

О степени превращения в системе судили по изменению концентрации обоих мономеров. Общее содержание непрореагировавших мономеров в реакционной среде определяли при помощи ртутно-ацетатного метода; полярографическим методом находили в системе содержание ВФФО, а содержание стирола рассчитывали по разности.

Полученные данные позволили рассчитать состав сополимера и определить константы сополимеризации мономеров.

В качестве растворителя при анализе реакционной массы использовали диоксан, освобожденный от перекисных соединений [10].

Полярографические определения проводили на полярографе «Орион» с автоматической записью полярограмм. Характеристики ртутного капельного электрода: $m = 1,308 \text{ мг/сек}$, $t = 6,0 \text{ сек}$ при $H = 40 \text{ см}$ и разомкнутой цепи. Анодом служила донная ртуть.

В качестве фона для полярографирования использовали 0,02 н. йодид тетраэтиламмония в 92%-ном метаноле. Полярографические исследования проводили в терmostатированном электролизере при 25° .

Стандартный раствор ВФФО был приготовлен растворением навески в метаноле ($c \sim 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$).

Методика работы при проведении сополимеризации. В несколько ампул помешали различные количества толуольных растворов мономеров ($c \sim 200 \text{ г/л}$) с таким расчетом, чтобы общий объем сохранялся постоянным (2 мл), затем добавляли в каждую ампулу 0,5 мл толуольного раствора инициатора ($c^0 = 10 \text{ г/л}$), продували азот в течение 10 мин. (не погружая капилляр в жидкость), охлаждая ампулы льдом. Затем ампулы запаивали и погружали в термостат, нагретый до 70° . Через 6 час. ампулы извлекали из термостата, охлаждали льдом, вскрывали и отбирали пробы для анализа реакционной системы.

Анализ реакционной смеси. Как отмечалось выше, анализ реакционной смеси при сополимеризации ВФФО со стиролом состоял в определении ртутно-ацетатным методом суммарного количества непрореагировавших мономеров и в определении содержания непрореагировавшего ВФФО при помощи полярографического метода. С этой целью отбирали из ампулы и помешали в мерную колбу емкостью 50 мл навеску реакционной смеси 0,8—1,0 г, растворяли в 2—3 мл диоксана и доводили до метки метанолом. Вышавший сополимер отделяли фильтрованием; в фильтрате определяли содержание мономеров двумя методами.

Анализ реакционной массы ртутно-ацетатным методом [7, 8]. К 20 мл фильтрата прибавляли 0,2 г ацетата ртути, выдерживали 15 мин. при комнатной температуре (в случае медленного растворения ацетата ртути слегка подогревали), приливали 20 мл 20%-ного водного раствора хлорида калия, 1 мл спиртового раствора фенолфталеина и титровали $\sim 0,02$ н. водным раствором KOH.

Полярографический анализ реакционной смеси. Исследование полярографического поведения ВФФО показало, что для этого мономера на фоне 0,02 н. йодида тетраэтиламмония в 92%-ном метаноле наблюдаются три волны с $E_{1/2}' = -1,84 \text{ в}$, $E_{1/2}'' = -2,05 \text{ в}$ и $E_{1/2}''' = -2,24 \text{ в}$. Первая волна имеет хорошо выраженнуюплощадку предельного тока, является двухэлектронной и отвечает восстановлению винильной группы. Поскольку стирол восстанавливается вдалкой отрицательной области потенциалов ($E_{1/2} = -2,43 \text{ в}$ на фоне 0,05 н. $(C_2H_5)_4NI$ в диметилформамиде [11]), то он не мешает определению ВФФО по первой волне. В тоже время наличие третьей, каталитической волны ВФФО с $E_{1/2}''' = -2,24 \text{ в}$ ис-

Таблица 1

Результаты анализа искусственных смесей ВФФО в присутствии полимера
($S^2 = 4,2 \cdot 10^{-4}$; $S_z = \pm 6,5 \cdot 10^{-3}$; $\alpha = 0,95$; $t_\alpha = 2,262$; $\epsilon_{\text{отн}} = \pm 1,5\%$)

Взято, x_i моль/л	Определено, y_i моль/л	$z_i = \frac{y_i}{x_i}$	$z_i - \bar{z}$	$(z_i - z)^2 \cdot 10^4$
3,15·10 ⁻⁴	3,19·10 ⁻⁴	1,012	+0,007	0,40
7,82·10 ⁻⁴	7,80·10 ⁻⁴	0,997	-0,008	0,64
9,27·10 ⁻⁴	9,30·10 ⁻⁴	1,005	0,000	0,00
1,15·10 ⁻³	1,18·10 ⁻³	1,028	+0,023	5,29
1,23·10 ⁻³	1,20·10 ⁻³	0,976	-0,029	8,41
1,82·10 ⁻³	1,90·10 ⁻³	1,044	+0,038	15,21
3,54·10 ⁻³	3,50·10 ⁻³	0,988	-0,017	2,89
2,75·10 ⁻²	2,71·10 ⁻²	0,984	-0,021	4,42
3,28·10 ⁻²	3,30·10 ⁻²	1,005	0,000	0,00
4,25·10 ⁻²	4,29·10 ⁻²	1,012	+0,007	0,49
$z = 1,005$				

Обозначения: S^2 — дисперсия метода рассчитываемая по формуле [12, 13] $S^2 = \Sigma (z_i - \bar{z})^2 / (n - 1)$, где n — число определений; S_z — средняя квадратичная ошибка среднего арифметического значения: $S_z = \pm \sqrt{\Sigma (z_i - \bar{z})^2 / n (n - 1)}$; α — надежность, в данном случае $\alpha = 0,95$; t_α — множитель, зависящий от n и α , находимый из таблиц Стьюденга — Фишера; $\epsilon_{\text{отн}} = t_\alpha S_z \cdot 100\%$ — относительная погрешность метода.

ключает полярографическое определение стирола наряду с ВФФО. Нами разработана следующая методика определения ВФФО в полимерах и сополимерах со стиролом. Навеску полимера ($\sim 0,1$ — $0,2$ г) растворяли в диоксане в мерной колбе емкостью 25 мл, после чего доводили до метки метанолом. Выпавший полимер отфильтровывали. В терmostатированный электролизер с внутренним анодом помешали v_1 мл фона (0,02 н. $(C_2H_5)_4NI$ в 92%-ном метаноле) и v_2 мл анализируемого раствора, пропускали ток азота в течение 3 мин. для удаления кислорода из раствора и полярографировали при 25° , начиная с $E = -1,2$ в.

Содержание мономера в образце определяли по калибровочному графику первой волны винилоксазола.

В табл. 1 приведены результаты проверки методики на искусственных смесях в присутствии полимера.

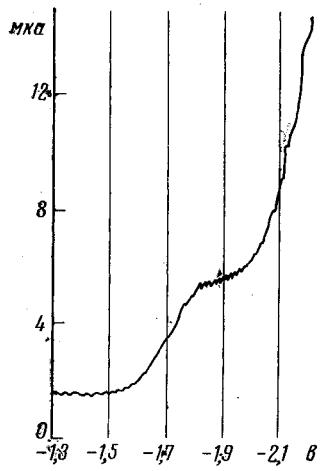


Рис. 1

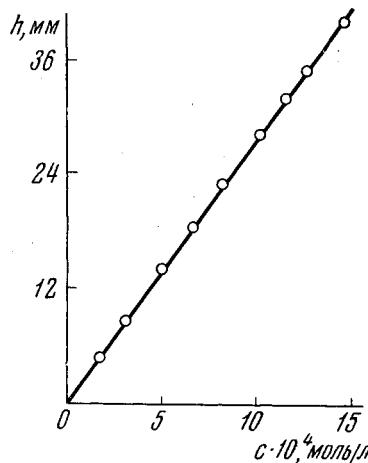
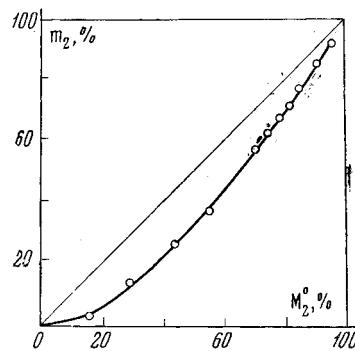


Рис. 2

Рис. 1. Полярографическая волна ВФФО на фоне 0,02 н. $(C_2H_5)_4NI$ в 92%-ном метаноле, полученная при анализе реакционной смеси после сополимеризации ВФФО со стиролом (по отношению к внутреннему аноду)

Рис. 2. Калибровочный график ВФФО на фоне 0,02 н. $(C_2H_5)_4NI$ в 92%-ном метаноле, $S = 1/200$

Рис. 3. Кривая состава сополимера при сополимеризации ВФФО со стиролом



На рис. 1, 2 приведена полярографическая волна ВФФО, полученная при анализе реакционной смеси, и калибровочный график, рассчитанный по методу наименьших квадратов [12].

Результаты эксперимента

Сополимеризация ВФФО со стиролом была проведена в широком интервале начальных концентраций мономеров (табл. 2). Для оценки величины констант сополимеризации был построен график в координатах m_2 —

M_2° [14]. Форма кривой, показанной на рис. 3, свидетельствует о том, что $r_1 > 1$, а $r_2 < 1$, т. е. реакционная способность мономера M_1 (ВФФО) по отношению к радикалам M_1' и M_2' , образующимся при сополимеризации из ВФФО и стирола, соответственно выше, чем M_2 (стирола).

Поскольку сополимер обогащен тем компонентом, константа сополимеризации которого больше, то в данном случае образующийся сополимер обогащен ВФФО. Из рис. 3 следует также, что система ВФФО — стирол азеотропного сополимера не образует.

Для расчета констант сополимеризации было использовано интегральное уравнение состава сополимера; подбор параметра p был произведен графическим путем по методу Штрайхмана [16].

Константы сополимеризации системы ВФФО — стирол равны $r_1 = 4,5 \pm 0,4$, $r_2 = 0,68 \pm 0,04$. Из полученных значений констант сополи-

Таблица 2

Сополимеризация ВФФО со стиролом в толуоле при 70° *

M_1°	M_2°	M_1	M_2	Состав сополимера, мол. %	
				m_1	m_2
0,0442	0,9558	0,0166	0,6000	7,2	92,8
0,0942	0,9058	0,0382	0,5570	13,8	86,2
0,1540	0,8460	0,0628	0,5120	21,4	78,6
0,1860	0,8140	0,0651	0,5050	28,2	71,8
0,2195	0,7805	0,0777	0,4790	32,0	68,0
0,2560	0,7440	0,0947	0,4670	36,9	63,1
0,2970	0,7030	0,1170	0,4250	39,4	60,6
0,3860	0,6140	0,1635	0,3710	47,9	52,1
0,4390	0,5610	0,1425	0,3860	62,8	37,2
0,5600	0,4400	0,1930	0,3170	74,9	25,1
0,7040	0,2960	0,2550	0,2220	85,9	14,1
0,8900	0,1100	0,3470	0,0983	97,9	2,1

* M_1 и m_1 относятся к ВФФО; M_1° , M_2° , M_1 , M_2 даны в мольных долях.

меризации мономеров вытекает, что оба типа полимерных радикалов предпочтительнее реагируют с ВФФО. Это, по-видимому, связано с более легкой поляризацией винильной группы в этом мономере (по сравнению со стиролом) вследствие удлинения цепи сопряженных двойных связей.

Выводы

1. Изучена сополимеризация системы 2-[(4-винил) фенил]-5-фенилоксазол-1,3 — стирол. Определены константы сополимеризации мономеров.

2. Оба типа полимерных радикалов предпочтительнее реагируют с 2-[(4-винил) фенил]-5-фенилоксазолом-1,3.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт монокристаллов, сцинтилляционных
материалов и особо чистых
химических веществ

Поступила в редакцию
26 II 66

ЛИТЕРАТУРА

- N. Hayes, D. Ott, V. Kegg, Nucleonics, 13, 38, 1955; 14, 42, 1956.
- M. Н. Медведев, Е. Н. Матвеева, Л. Я. Жильцов, Изв. АН СССР, серия физич., 22, 44, 1958.
- Ю. Н. Попов, Н. А. Адррова, М. М. Котон, Оптика и спектроскопия, 7, 29, 1959.

4. Л. Л. Нагорная, В. Д. Безуглый, Н. П. Демченко, Оптика и спектроскопия, 13, 518, 1962.
 5. В. И. Григорьева, Б. М. Красовицкий, Р. С. Мильнер, Авт. свид., 182162; Бюлл. изобретений, 1966, № 11.
 6. В. И. Григорьева, Б. М. Красовицкий, Р. С. Мильнер, Химия гетероциклических соединений, 1966, 633.
 7. A. Martin, Analyt. Chem., 21, 921, 1949.
 8. П. Вацулик, Химия мономеров, т. 1. Изд. иностр. лит., 1960.
 9. Н. Каuffman, L. Hartweg, Berg., 70, 2554, 1937.
 10. В. Н. Дмитриева, И. А. Шкодина, В. Д. Безуглый, Сб. Методы анализа химических реагентов и препаратов, вып. 3, 1962, стр. 65.
 11. В. Д. Безуглый, Ю. П. Пономарев, Ж. аналит. химии, 20, 842, 1965.
 12. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, 1960.
 13. Н. П. Комарь, Ж. аналит. химии, 7, 352, 1952.
 14. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. иностр. лит., 1953.
 15. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд. АН СССР, 1953.
 16. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншейдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
-

**STUDY OF COPOLYMERIZATION OF 2-[*(4-VINYL)-PHENYL*]-
5-PHENYL-OXAZOLE-1,3 WITH STYRENE BY MEANS
OF POLAROGRAPHIC TECHNIQUE**

***V. D. Bezuglyi, J. A. Alekseeva, L. I. Dmitrievskaya,
V. I. Grigor'eva***

Summary

Copolymerization of 2-[*(4-vinyl)-phenyl*]-5-phenyl-oxazole-1,3 with styrene in toluene at 70° C in presence of 2,2'-azoisobutyronitrile has been studied by means of polarographic technique and copolymerization constants have been determined.