

УДК 66.095. 26

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ  
ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ*В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская*

В последнее время полярографический метод все чаще применяется для исследования кинетики реакции полимеризации винильных мономеров [1—13]. Основным критерием реакционной способности мономера при изучении суммарного процесса полимеризации является константа скорости, однако определяли ее только в немногих полярографических работах [10—13]. В некоторых случаях установлена взаимосвязь между константами скорости радикальной полимеризации мономеров и их потенциалами полуволны, что позволяет судить о способности мономеров к полимеризации по полярографическим показателям [13].

В этой работе с целью установления связи кинетических характеристик с потенциалами полуволны изучена кинетика инициированной полимеризации в бензоле при 65° стирола, 2-винилнафталина и аценафтилена.

Известно (14), что винилнафталины более реакционноспособны, чем стирол. Имеющиеся литературные данные о склонности аценафтилена к гомополимеризации под влиянием радикальных инициаторов немногочисленны и противоречивы.

Голубева с сотр. [15] получили полиаценафтилен при полимеризации в массе в присутствии перекиси бензоила и описали свойства полимера. Уберрайтер и Крулл [16] отмечали, что аценафтилен — один из немногих мономеров, полимеризация которых может быть инициирована только термическим путем.

Поэтому было интересно выяснить способность к радикальной гомополимеризации аценафтилена и сравнить константы скорости полимеризации стирола, 2-винилнафталина и аценафтилена.

Инициатором полимеризации служил динитрил азоизомасляной кислоты, обладающий тем преимуществом в сравнении с перекисью бензоила, что в этом случае, как известно, отсутствуют вторичные процессы, которые могут влиять на реакцию полимеризации винильного мономера [17]. Выбор бензола в качестве растворителя обусловлен тем, что бензол характеризуется малым значением константы реакции передачи цепи через растворитель [18]. Выбранные условия полимеризации позволяли получить объективные данные о способности взятых мономеров к полимеризации и связи ее со строением. О степени превращения в системах (содержание полимера) судили по данным полярографического анализа реакционных сред на содержание непрореагированного мономера.

## Экспериментальная часть

Исследуемые мономеры предварительно подвергались очистке. Стирол промышленного выпуска обрабатывали щелочью для освобождения от ингибитора, промывали водой, сушили над прокаленной окисью кальция и дважды перегоняли при пониженном давлении.

2-Винилнафталин (ВН) \* представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 65–66° [19].

Аценафтилен (АН) технический, очищенный трехкратной перекристаллизацией из метанола, а затем из петролейного эфира, представлял собой кристаллическое вещество с т. пл. 91,5–92°.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) очищали перекристаллизацией из абсолютного метанола, т. пл. 102–103°. В качестве растворителя применяли бензол для криоскопии.

Полярографические исследования проводили на полярографе Гейровского типа LP-60 с автоматической регистрацией полярограмм, а количественные определения — на полярографе «Орион».

Характеристика ртутного капельного электрода:  $m = 1,308 \text{ мг/сек}$ ;  $t = 6,0 \text{ сек}$ . при  $H = 40 \text{ см}$ ;  $E = 0$ . Анодом служила донная ртуть. Основными фонами для поля-

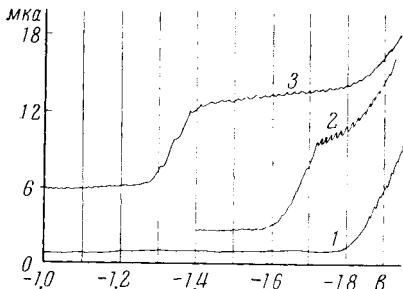


Рис. 1. Полярографические волны ВН и АН на фоне 0,02 н.  $(C_2H_5)_4N\bar{J}$  в 92%-ном метаноле по отношению к внутреннему аноду:  
1 — фон; 2 — ВН,  $5,42 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ; 3 — АН,  $8,10 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

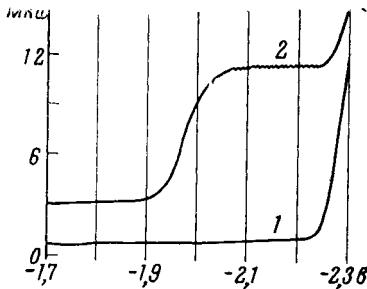


Рис. 2. Полярографическая волна стирола на фоне 0,05 н.  $(C_2H_5)_4N\bar{J}$  в диметилформамиде по отношению к внутреннему аноду:  
1 — фон; 2 — стирол;  $1,45 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

рографирования служили 0,02 н. раствор йодида тетраэтиламмония в 92%-ном метаноле и 0,05 н. раствор йодида тетраэтиламмония в диметилформамиде. Концентрация стандартных растворов мономеров в метаноле  $\approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ . Диоксан, используемый в качестве растворителя полимеров, предварительно освобождали от перекисных соединений [20].

Диметилформамид обезвоживали горячим сульфатом магния и перегоняли при пониженном давлении [21].

Методика проведения полимеризации. Полимеризацию мономеров в растворе осуществляли ампульным методом. В мерной колбе емкостью 25 мл растворяли в бензole навески инициатора ( $\sim 0,1\%$ ) и мономера. Исходная концентрация растворов мономеров  $\sim 150 \text{ мг/л}$ . Растворы помещали в ампулы, охлаждаемые льдом, пропускали азот для удаления кислорода в течение 10 мин., после чего ампулы запаивали и помещали в терmostat, нагретый до 65°. После выдержки в терmostate ампулы охлаждали льдом, вскрывали и отбирали пробы для полярографического анализа.

Определение содержания мономеров стирола, ВН и АН в реакционных средах в процессе полимеризации. Стирол, ВН и АН восстанавливаются на ртутном капельном электроде. АН образует хорошо выраженную полярографическую волну с  $E_{1/2} = -1,72$  в фоне 0,05 н. раствора  $(C_2H_5)_4N\bar{J}$  в 92%-ном метаноле [22]. Стирол дает полярографическую волну с  $E_{1/2} = -2,37 \text{ мв}$  [23] на фоне 0,2 м раствора  $(C_4H_9)_4N\bar{J}$  в 75%-ном этаноле.

Что же касается полярографической активности ВН, то известно, что на фоне 0,1 м раствора  $(C_4H_9)_4N\bar{J}$  в 75%-ном диоксане наблюдается одна волна с  $E_{1/2} = -2,09 \text{ мв}$  [29]. Наши исследования показали, что ВН образует полярографическую волну на фоне 0,02 н. раствора  $(C_2H_5)_4N\bar{J}$  в 92%-ном метаноле с  $E_{1/2} = -2,06 \text{ мв}$  [25].

Для количественных определений нами были использованы полярографические волны АН и ВН на фоне 0,02 н.  $(C_2H_5)_4N\bar{J}$  в 92%-ном метаноле и полярографическая волна стирола на фоне 0,05 н.  $(C_2H_5)_4N\bar{J}$  в диметилформамиде [26] (рис. 1, 2).

На основании этих данных была разработана следующая методика определения исследуемых мономеров в реакционных средах в процессе полимеризации. Навеску реакционной массы ( $\sim 0,6$ – $0,8 \text{ г}$ ) помещали в мерную колбу емкостью 50 мл и растворяли в 2 мл диоксана. Затем доводили до метки метанолом, выпавший полимер отфильтровывали и полярографировали фильтрат на фоне 0,02 н.  $(C_2H_5)_4N\bar{J}$  в 92%-ном метаноле в случае ВН и АН (начиная от  $E = -1,4 \text{ мв}$  или от  $E = -1,0 \text{ мв}$  соответст-

\* Синтезирован Б. М. Красовицким и А. С. Дыхановой дегидратацией 2-нафтилметилкарбинола.

венно), либо на фоне 0,05 н.  $(C_2H_5)_4NCl$  в диметилформамиде в случае стирола ( $E_{\text{нар}} = -1,4 \text{ eV}$ ).

Содержание мономеров определяли по калибровочным графикам, рассчитанным по способу наименьших квадратов [24] (рис. 3).

### Результаты эксперимента

В процессе анализа реакционной массы были получены данные о степени превращения, позволившие построить кинетические кривые процесса полимеризации (рис. 4), из которых следует, что в одних и тех же

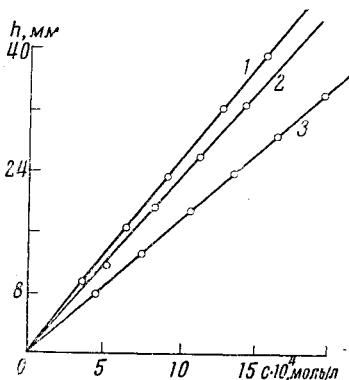


Рис. 3. Калибровочные графики мономеров:  
1 — ВН; 2 — АН; 3 — стирол

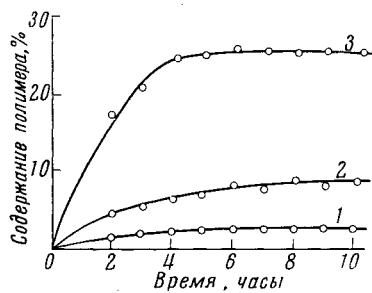


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации мономеров в бензоле при 65°:  
1 — АН; 2 — стирол; 3 — ВН

условиях наибольшая скорость полимеризации наблюдается у ВН, а наименьшая — у АН.

Для расчета констант скорости суммарного процесса полимеризации необходимо знать порядок реакции. Представленная на рис. 5 линейная зависимость  $\lg c$  мономера от продолжительности полимеризации (коэффициент корреляции [24] равен для ВН 0,92) показывает, что в данных



Рис. 5. График зависимости  $\lg c$  ВН от продолжительности полимеризации

условиях реакция полимеризации является мономолекулярной по мономеру. Аналогичная картина имела место и в случае стирола и аценафтилена. На этом основании константы скорости полимеризации мономеров рассчитывали по кинетическому уравнению первого порядка [27]. В таблице приведены значения констант скорости полимеризации мономеров и их потенциалы полу涓и.

Константы скорости представляют собой средние арифметические нескольких значений констант скорости для различной продолжительности полимеризации. Погрешность при определении константы рассчитана методом математической статистики [24]. Полученные результаты показывают, что в реакции гомополимеризации ВН более активен, чем стирол. В молекуле ВН легче перераспределяется электронная плотность (по сравнению со стиролом), что благоприятствует поляризации двойной связи винильной группы и облегчает полимеризацию. Аналогичные результаты были получены Котоном и Киселевой [14] при дилатометрическом изучении полимеризации винилнафталинов.

Низкая реакционная способность АН к полимеризации под влиянием радикальных инициаторов может быть объяснена следующим образом.

АН можно рассматривать как симметричный 1,2-дизамещенный этилен; такие соединения в результате пространственных затруднений по радикальному механизму полимеризуются с трудом [28]. К тому же оба

Константы скорости полимеризации мономеров в бензоле при 65° и их потенциалы полуволны

Мономер	$K \cdot 10^4, \text{мин}^{-1}$	$E_{1/2}, \text{eV}$ нас. к. э.	Фон
ВН	$9,2 \pm 0,4$	-2,06	0,2 н. $(C_2H_5)_4NCl$ в 92%-ном метаноле
АН	$0,8 \pm 0,1$	-1,72	То же 0,05 н. $(C_4H_9)_4NCl$ в 92%-ном метаполе
Стирол	$2,4 \pm 0,1$	-2,35	

заместителя находятся в *цикло*-положении, а *цикло*-1,2-дизамещенные этилены полимеризуются труднее *транс*-замещенных.

На рис. 6 представлены экспериментальные данные в координатах  $E_{1/2} - \lg k$  для исследованных нами мономеров по аналогии с работой

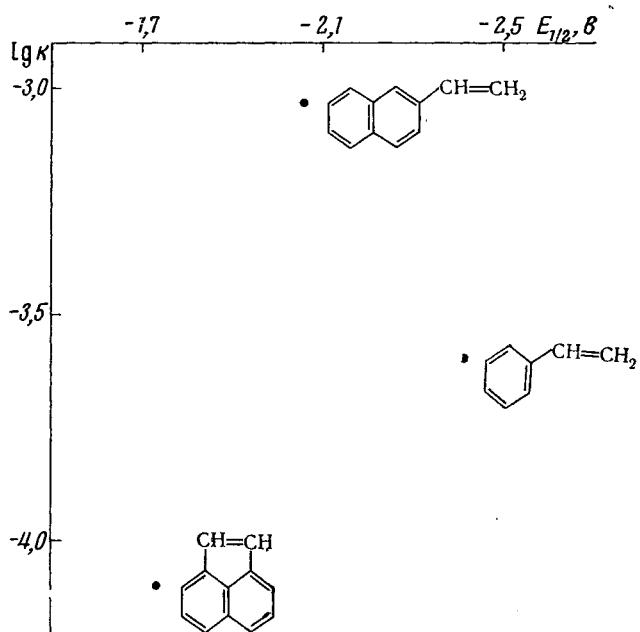


Рис. 6. График зависимости  $\lg k$  мономеров от  $E_{1/2}$

[13]. Как видно из рис. 6, линейной зависимости потенциалов полуволны с кинетическими характеристиками реакции полимеризации в случае этих мономеров нет, что, по-видимому, связано с различной чувствительностью к пространственным факторам сравниваемых реакций; известно [28], что радикальные реакции особенно чувствительны к пространственным затруднениям.

Таким образом, в случае наличия пространственных эффектов в молекулах отдельных мономеров в исследуемом ряду сравнение значений потенциалов полуволны с константами скоростей реакций радикальной полимеризации для данного ряда соединений, по-видимому, невозможно.

## Выводы

1. Изучена кинетика радикальной полимеризации в бензole, 2-винилнафтилена и аценафтилена; определены константы скорости суммарного процесса полимеризации.

2. Способность аценафтилена к радикальной полимеризации весьма мала вследствие пространственных затруднений, которые исключают возможность сопоставления потенциалов полуволн мономеров данного ряда с константами скорости реакции радикальной полимеризации.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
моноокристаллов, спиритиляционных материалов и  
особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию  
13 V 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Платонова, Заводск. лаб., 32, 539, 1957.
2. B. Matyska, K. Klier, Collect. Czechosl. Chem. Communs., 21, 1592, 1956.
3. E. Dyer, O. A. Pickett, J. Sterling, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3384, 1956.
4. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, Ж. прикл. химии, 30, 744, 1957.
5. М. И. Боброва, А. Н. Матвеева, Ж. общ. химии, 26, 1857, 1956.
6. A. Trifonow, J. Rana jotow, Acta chim. Acad. scient. Hung., 18, 487, 1959.
7. J. W. Geher, G. Vago, Plaste und Kautschuk, 9, 529, 1962.
8. Е. М. Скобец, Г. С. Нестюк, Укр. химич. ж., 28, 934, 1962.
9. А. М. Шур, Б. Ф. Филимонов, М. М. Филимонова, Высокомолек. соед., 3, 1661, 1961.
10. Т. А. Алексеева, В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, В. С. Зубкова, Высокомолек. соед., 5, 1382, 1963.
11. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Л. И. Дмитриевская, А. В. Чернобай, Л. П. Кругляк, Высокомолек. соед., 6, 125, 1964.
12. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Л. П. Кругляк, Укр. химич. ж., 31, 49, 1965.
13. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Сб. Промышленность химических реагентов. Информационный бюллетень № 6, Полярография и кинетика химических реакций, 1964, стр. 42.
14. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Докл. АН СССР, 38, 465, 1953.
15. А. В. Голубева, О. М. Неймарк, Н. Ф. Усманова, К. А. Сивогракова, Г. Л. Безбородко, А. А. Мерзон, Пласт. массы, 1960, № 8, 3.
16. K. Ubergreiter, W. Kruell, Z. phys. Chem., 12, 303, 1957.
17. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
18. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, изд. «Химия», 1965.
19. D. T. Mowry, M. Renoll, W. F. Huber, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1105, 1946.
20. В. Н. Дмитриева, И. Л. Шкодина, В. Д. Безуглый, Сб. Методы анализа химических реагентов и препаратов, вып. 3, 1962, стр. 65.
21. A. B. Thomas, E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1843, 1957.
22. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, Т. А. Батовская, Ж. аналит. химии, 17, 109, 1962.
23. А. Г. Стромберг, А. Г. Поздеева, Ж. общ. химии, 20, 54, 1950.
24. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, 1960.
25. Т. А. Алексеева, В. Д. Безуглый, Ж. общ. химии, 36, 2054, 1966.
26. В. Д. Безуглый, Ю. П. Пономарев, Ж. аналит. химии, 20, 842, 1965.
27. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, Изд. Моск. гос. ун-та, 1961, стр. 35.
28. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд. АН СССР, 1953.
29. L. H. Klemm, C. D. Lind, T. J. Spence, J. Organ. Chem., 25, 611, 1960.

### STUDY OF REACTIVITY OF SOME VINYL MONOMERS

BY MEANS OF POLAROGRAPHIC METHOD

V. D. Bezuglyi, T. A. Alekseeva, L. I. Dmitrievskaya

#### Summary

It has been determined total rate constants of radical polymerization of styrene 2-vinylnaphthalene and acenaphthylene. The reactivity of acenaphthylene is low due to sterical hindrances. This excludes comparison of halfwave potentials of the series of the monomers with rate constants in radical polymerization.