

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1967

УДК 66.095.26:678.746

СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РЕАКЦИОННОСТЬ СТИРОЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*A. B. Чернобай, Н. М. Грачев, Ж. С. Тиракъянц,
Р. Я. Делятицкая*

В литературе имеются некоторые данные об относительной активности стирольных мономеров в радикальной полимеризации. В работе [1] приведен ряд активностей замещенных стиролов в реакции термической блочной полимеризации. Однако мы не встретили работ, в которых были бы приведены реакционности некоторых важных стирольных замещенных, а именно, 4-аминостирола, 4-нитrostирола и др. Интересно было изучить реакционность их в полимеризации и установить местоположение в ряду активностей. С этой целью и была проведена настоящая работа. Наряду с реакционностью изучались также УФ-спектры мономеров и полимеров для выяснения взаимосвязи реакционности мономеров со спектральными характеристиками. Кроме того, исследовалась зависимость общей скорости гомополимеризации от активности молекулы мономера в процессе сополимеризации.

В результате исследований было показано, что процесс радикальной полимеризации стирольных мономеров в растворе в циклогексаноне подчиняется уравнению реакции первого порядка.

Как при термической, так и при инициированной полимеризации в растворе стирольные мономеры занимают в ряду активностей аналогичные места. Было установлено, что ряд активностей мономеров в гомополимеризации изменяется симбатно активностям их в сополимеризации, константам σ по Гамметту, а также фактору реакционности R . Из симбатной зависимости реакционностей мономеров в полимеризации и сополимеризации следует, что общая скорость гомополимеризации определяется активностью молекулы, а не активностью полимерного радикала, так как активность последнего антибатна активности молекулы.

Повышение активности мономеров в радикальной полимеризации сопровождается сдвигом УФ-спектров их в длинноволновую область. Полимеризация приводит к сдвигу полос поглощения УФ-спектров мономеров в коротковолновую область.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для испытаний были взяты 4-метилстирол; 2,4-диметилстирол; 2,4,5-триметилстирол; 4-фторстирол; 4-хлорстирол; 4-бромстирол; 4-аминостирол; 4-нитrostирол *. Константы очищенных мономеров следующие: 4-фторстирол — т. кип. $45^{\circ}/15$ мм, n_D^{20} 1,5134; 4-хлорстирол — т. кип. $60^{\circ}/5$ мм, n_D^{20} 1,5655; 4-бромстирол — т. кип. $86^{\circ}/15$ мм, n_D^{20} 1,5963, 4-аминостирол — т. пл. 22° , т. кип. $79-81^{\circ}/3$ мм, n_D^{25} 1,6185; 4-нитrostирол — т. пл. 24° , т. кип. $100-102^{\circ}/4$ мм; 4-метилстирол — т. кип $60^{\circ}/15$ мм, n_D^{20}

* Фтор-, бром-, амино- и нитrostирол были синтезированы в Кишиневском университете А. М. Шуром с сотрудниками; 2,4,5-триметилстирол синтезирован в Ленинградском ВНИИ Нефтехим.

1,5410; 2,4-диметилстирол — т. кип. $85^{\circ}/15 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5415$; 2,4,5-триметилстирол — т. кип. $97^{\circ}/13 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5450$.

Полимеризацию мономеров проводили в растворе в циклогексаноне при $70 \pm 0,05^{\circ}$. Контроль степени превращения осуществляли по изменению объема реагирующей системы в дилатометре. Отсчет уровня мениска производили катетометром КМ-6. В качестве инициатора применяли динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Концентрация мономеров составляла 0,5—1,0 моль/л, концентрация инициатора — 0,01 моль/л.

Таблица 1

Некоторые данные статистической обработки полимеризации стирольных мономеров
(Условия реакции: 70° , растворитель — циклогексанон, концентрация мономеров 1,0 моль/л, концентрация ДАК 0,01 моль/л)

Характеристика	Стирол	4-Метил-стирол	2,4-Диметилстирол	2,4,5-Триметилстирол	4-Фторстирол	4-Хлорстирол	4-Бромстирол	4-Нитростирол
Число опытов	29	10	5	7	8	6	7	7
$K = \frac{2,303}{\tau} \lg A_0 A_1$	$9,4 \pm 0,40$	$10,0 \pm 0,92$	$9,5 \pm 0,96$	$18,7 \pm 0,59$	$13,4 \pm 1,4$	$20,8 \pm 0,66$	$22,8 \pm 0,27$	$25,3 \pm 0,10$
Дисперсия ($\times 10^4$)	0,36	0,41	0,35	0,40	0,38	0,26	0,11	0,28

*K — Средняя константа скорости полимеризации и отклонения от нее.

Полимеризация стирольных мономеров удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка. Константы процесса были рассчитаны по указанному уравнению. Результаты эксперимента были обработаны методами математической статистики [2]. Данные приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Образцы полимеров для испытаний получали полимеризацией мономеров в блоке или в растворе в термостойких запаянных ампулах в атмосфере азота. Полимеры освобождали от остаточных мономеров переосаждением из растворов в толуоле, хлороформе или циклогексаноне метанолом.

УФ-спектры мономеров и полимеров снимали на спектрофотометре СФ-4 в растворах в диоксане. Полученные результаты приведены на рис. 2—5.

Из данных, приведенных в табл. 1, можно сделать заключение о том, что углеводородные заместители в *пара*-положении молекулы стирола оказывают слабое влияние на реакционность стирола. Реакционности стирола, 4-метилстирола и 2,4-диметилстирола весьма близки между собой. Имеется тенденция к увеличению реакционности в ряду мономеров стирол < 4-метилстирол < 2,4-диметилстирол < 2,4,5-триметилстирол. По данным Котона (1) диметилстиролы имеют большую активность в полимеризации, чем стирол. В нашем случае активность 2,4-диметилстирола мало отличается от активности стирола. Повышение полярности и вследствие этого активности мономера за счет введения второго алкильного заместителя в *ортого*-положение нейтрализуется влиянием пространственных затруднений, возникающих при этом.

Наибольшей реакционностью из изученных алкилстиролов обладает 2,4,5-триметилстирол. Вероятно, это является результатом резкого повышения электронной плотности на бензольном кольце за счет индукционного влияния трех метильных групп и вследствие этого значительной поляризации винильной группы. Остальные *пара*-замещенные стиролы по повышению реакционности располагаются в ряд: 4-аминостирол < стирол < < 4-фторстирол < 4-хлорстирол < 4-бромстирол < 4-нитростирол. Что касается галогензамещенных стиролов, то их более высокая активность в полимеризации, чем стирола, обусловлена поляризацией молекулы галогеном. Сравнение реакционности 4-галогензамещенных стиролов при полимеризации их в растворе в циклогексаноне и в блоке [1] показало, что они образуют аналогичные реакционные ряды. Однако в то время как 4-фторстирол является более активным мономером в полимеризации, чем стирол, 4-винил-4'-фтордифенил является менее активным мономером, чем 4-винилдифенил [3]. Вероятно, это связано с затуханием индукционного эффекта, вызываемого фтором, при увеличении длины углеродной цепи. Естественно, затухание индукционного эффекта по сопряженной си-

стеме π -связей происходит с меньшей скоростью, чем по системе σ -связей. Однако доказательством, что оно действительно имеет место, является, по нашему мнению, уменьшение соотношения констант скоростей полимеризации *пара*-галогензамещенных и незамещенных стиролов и 4-винилдифенилов. Например, отношение констант скоростей полимеризации 4-фтор-, 4-хлор- и 4-бромстирола к стиролу составляет 1,42; 2,21 и 2,45 соответственно.

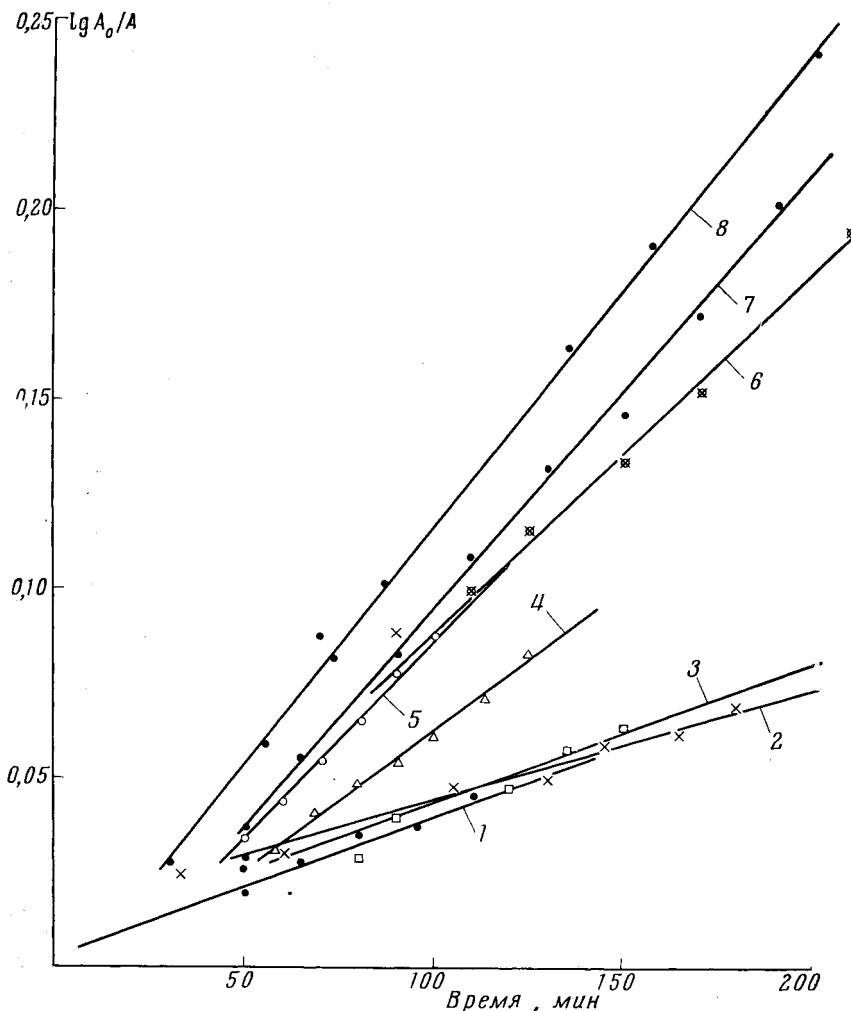


Рис. 1. Кинетика полимеризации в растворе в циклогексаноне при 70° :

1 — стирола; 2 — 4-метилстирола; 3 — 2,4-диметилстирола; 4 — 4-фторстирола;
5 — 2,4,5-trimетилстирола; 6 — 4-хлорстирола; 7 — 4-бромстирола; 8 — 4-нитро-
стирола. Концентрация мономеров 1,0 моль/л, концентрация ДАК 0,01 моль/л

но. Отношение констант скоростей полимеризации 4-фтор-4'-винилдифенила, 4-хлор-4'-винилдифенила и 4-бром-4'-винилдифенила к 4-винилдифенилу составляет соответственно 0,75; 1,52 и 1,81. Сопоставление этих данных показывает, что влияние атомов галогенов на реакционность винильной группы с увеличением длины цепи сопряжения падает. Отсюда видно также, что активность мономера зависит не только от величины полярности молекулы, но и в значительной мере от степени полярности реакционного центра — винильной группы.

Значительно меньшую активность, чем стирол, имеет 4-аминостирол. Активность его настолько мала, что нам не удалось определить его кон-

станту скорости полимеризации в условиях, аналогичных условиям полимеризации других стирольных мономеров.

Известно, что свободная электронная пара атома азота аминогруппы, сопрягаясь с бензольным кольцом, повышает степень сопряжения в молекуле. Аминогруппа оказывает также небольшое поляризующее влияние. Как повышение сопряжения, так и поляризация молекулы мономера повышают обычно скорость гомополимеризации. Однако в связи с тем, что аминогруппа оказывает сильное ингибирующее влияние на радикальную полимеризацию, повышение активности перекрывает эффеクトом ингибирования. Таким образом, в этом случае наблюдается «самоингибирование» процесса радикальной полимеризации.

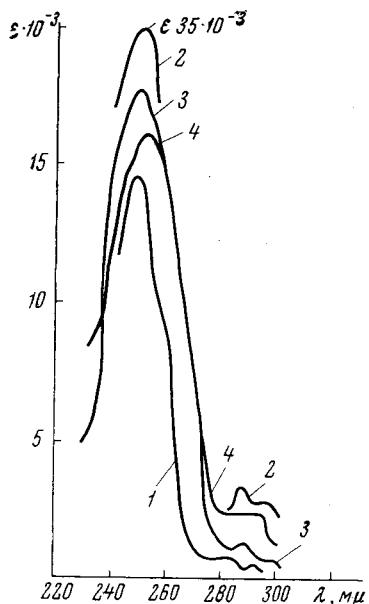


Рис. 2. УФ-спектры поглощения:

1 — стирола; 2 — 4-метилстирола;
3 — 2,4-диметилстирола; 4 — 2,4,5-
триметилстирола

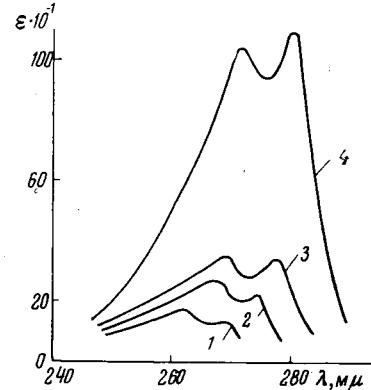


Рис. 3. УФ-спектры поглощения полимеров:

1 — стирола; 2 — 4-метилстирола;
3 — 2,4-диметилстирола; 4 — 2,4,5-
триметилстирола

Нитростирол является наиболее активным из всех изученных стирольных мономеров. По данным Котона [1] из изученных им стирольных мономеров наиболее активным в полимеризации является 4-цианстирол. С целью сопоставления данных работы [1] с нашими данными мы провели полимеризацию 4-нитростирола в условиях, описанных в работе [1]. При нагревании 4-нитростирола в массе при 100° без инициатора через 3 и 5 час. выход полимера составлял 72,8 и 88%. В таких же условиях [1] 4-цианстирол через 3 и 5 час. дает выход 28,4 и 46,4% полимера. Отсюда видно, что 4-нитростирол является более активным мономером, чем 4-цианстирол.

Общеизвестно, что нитросоединения являются активными ингибиторами полимеризации. Поэтому можно было ожидать малой активности 4-нитростирола в полимеризации. Однако нитрогруппа в сильной мере поляризует бензольное кольцо, и вследствие этого активность 4-нитростирола повышается. Увеличение активности за счет поляризации перекрывает тормозящее влияние нитрогруппы как ингибитора полимеризации. В результате этого реакционность 4-нитростирола оказывается выше, чем других замещенных стиролов.

Интересно было сравнить реакционную способность 4-замещенных производных стирола в полимеризации с активностью их в сополимеризации. Относительный ряд активностей 4-замещенных производных стирола в полимеризации был составлен по работе [1] и по нашим данным. Активности этих мономеров в сополимеризации были взяты в работе [4]. Полученные данные приведены в табл. 2.

В табл. 2 $\lg 1/r_1$ является мерой активности мономера к полистирольному радикалу, значение константы σ — мерой полярности молекул мономеров, факторы Q и e — меры величин сопряжения и полярности мономеров по Алфрею и Прайсу. Фактор реакционности R был введен нами для учета совместного влияния сопряжения и полярности; численное значение его равно $Q \cdot e'$, где $e' = e + 1,8$. Новое значение полярного фактора было выбрано таким, чтобы фактор e для стирола превратился в +1.

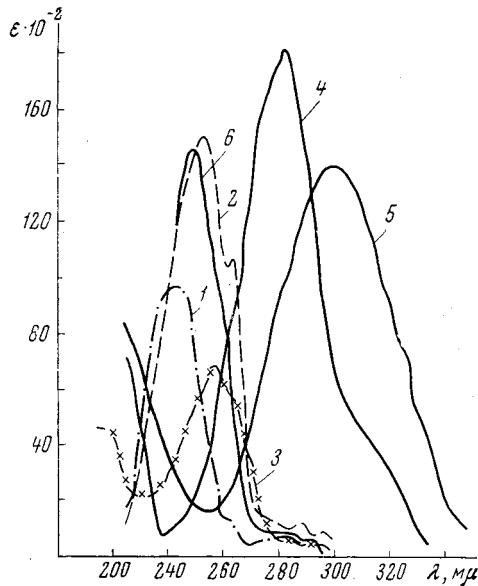


Рис. 4. УФ-спектры поглощения:
1 — 4-фторстирола; 2 — 4-хлорстирола; 3 — 4-бромстирола; 4 — 4-аминостирола; 5 — 4-нитrostирола; 6 — стирола

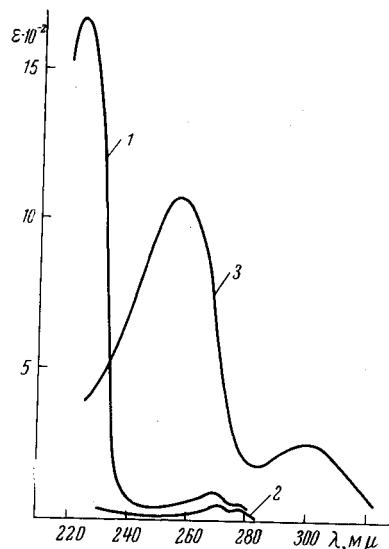


Рис. 5. УФ-спектры поглощения полимеров:
1 — 4-хлорстирола; 2 — 4-бромстирола;
3 — 4-аминостирола

Из табл. 2 видно, что в ряду стирольных мономеров общая скорость гомополимеризации изменяется симбатно активности мономеров к полистирольному радикалу, константе σ по Гаммету и фактору реакционности R . Отсюда видно, что как и в сополимеризации активность мономеров в гомополимеризации в данном случае определяется величиной полярного фактора. Общий фактор реакционности, учитывающий одновременное влияние полярности и сопряжения, возрастает с ростом скорости гомополимеризации. Из симбатной зависимости общей скорости гомополимериза-

Таблица 2
Сопоставление активностей 4-замещенных производных стирола в радикальной полимеризации и сополимеризации

Положение мономеров в ряду активностей 4-замещенных производных стиролов при полимеризации	$\text{NH}_2 <$	$\text{OCH}_3 <$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2 <$	CH_3	$\text{H} <$	$\text{F} <$	$\text{Cl} <$	$\text{Br} <$	$\text{J} <$	$\text{CN} <$	NO_2
$\lg 1/r_1$	—	-0,065	-0,006	—	0,00	—	0,132	0,158	0,208	0,553	0,722
Значение σ по Гаммету	-0,660	-0,268	-0,205	-0,170	0,000	0,062	0,227	0,232	0,276	0,628	0,778
Фактор Q по Алфрею и Прайсу	—	1,00	1,35	1,05	1,00	—	0,88	0,88	1,08	1,61	1,86
Фактор e по Алфрею и Прайсу	—	-1,0	-1,2	-0,9	-0,8	—	-0,3	-0,2	-0,3	0,3	0,4
Фактор $e' = e + 1,8$	—	0,8	0,6	0,9	1,0	—	1,5	1,6	1,5	2,1	2,2
Фактор $R = Q \cdot e'$	—	0,80	0,81	0,95	1,00	—	1,32	1,41	1,62	3,38	4,08

ции и активности мономеров к полистирольному радикалу следует, что определяющим фактором реакционности мономеров в полимеризации является активность молекулы мономера, а не активность полимерного радикала. Последняя, как известно, изменяется антибатно активности молекулы мономера.

Было проведено сопоставление УФ-спектров мономеров с их реакционной способностью в процессе полимеризации. Изучались также изменения УФ-спектров, происходящие при полимеризации мономеров.

На рис. 2 представлены УФ-спектры стирола, 4-метилстирола, 2,4-диметилстирола и 2,4,5-триметилстирола. Из рис. 2 видно, что все мономеры имеют интенсивные K -полосы. Максимумы K -полос для мономеров в приведенной выше последовательности находятся при 249, 251, 250 и 254 мкм. Интенсивности K -полос имеют один и тот же порядок.

В области 270—300 мкм наблюдаются B -полосы исследуемых мономеров. Максимумы B -полос находятся для стирола при 282 и 291 мкм, 4-метилстирола — 288 и 297 мкм, 2,4-диметилстирола — 288 и 299 мкм, 2,4,5-триметилстирола — 280—298 мкм (плато).

В ряду мономеров: стирол < 4-метилстирол, 2,4-диметилстирол < < 2,4,5-триметилстирол имеется тенденция к повышению длины волн максимумов K -полос. В таком же порядке наблюдается тенденция к повышению активности мономеров и в радикальной полимеризации.

Таким образом, сдвиг спектров в длинноволновую область сопровождается повышением активности мономеров в радикальной полимеризации.

На рис. 3 приведены спектры полимеров стирола, 4-метилстирола, 2,4-диметилстирола и 2,4,5-триметилстирола. Полосы поглощения полимеров относятся к типу B -полос и обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами. Максимумы полос полимера стирола находятся при 262 и 269 мкм, 4-метилстирола — при 266 и 273 мкм, 2,4-диметилстирола — при 270 и 278 мкм и 2,4,5-триметилстирола при 271 и 280 мкм. K -Полосы при полимеризации сдвигаются в коротковолновую часть спектра и выходят из регистрируемой области. B -Полосы при полимеризации также претерпевают гипсохромный сдвиг. Спектры полимеров по положению максимумов и интенсивности расположены в таком же порядке, как и спектры мономеров. Естественно, чем большие возмущения вносит заместитель в бензольное кольцо, тем в большей степени последнее взаимодействует с винильной группой. Для данного ряда полимеров следует, что в более длинноволновой области спектра поглощает свет ароматический заместитель, тем выше реакционная способность мономера в процессе радикальной полимеризации. Можно полагать, что изучение спектров родственного ряда полимеров позволит судить об относительной реакционности мономеров в процессе радикальной полимеризации.

На рис. 4 представлены спектры 4-фторстирола, 4-хлорстирола, 4-бромстирола, 4-аминостирола и 4-нитростирола. Максимумы K -полос УФ-спектров этого ряда мономеров соответственно находятся при 242, 253, 257, 283 и 297—302 мкм. Максимумы B -полос в УФ-спектре 4-фторстирола находятся при 283 и 293 мкм, 4-хлорстирола — при 287 и 296 мкм и 4-бромстирола — при 285 и 293 мкм. По повышению длины волн максимумов полос поглощения 4-галоидпроизводные стирола можно расположить в ряд: 4-фторстирол < < 4-хлорстирол < 4-бромстирол. В таком же порядке увеличиваются активности мономеров в радикальной полимеризации и сополимеризации.

Другие 4-замещенные производные стирола, по положению K -полос поглощения можно расположить в ряд: стирол < 4-аминостирол < 4-нитростирол. В этом ряду 4-аминостирол является более активной молекулой, чем в реакционном ряду, приведенном выше, что связано с ингибирующими влиянием аминогруппы. K -Полоса поглощения 4-нитростирола расположена по сравнению с другими замещенными производными стирола в наиболее длинноволновой области; этот же мономер является и наиболее активным в процессе полимеризации.

На рис. 5 приведены УФ-спектры некоторых полимеров 4-замещенных производных стирола. Максимумы поглощения для *K*-полосы поли-4-хлорстирола находятся при 224 м μ , *B*-полосы — при 270 и 278 м μ ; для *B*-полосы поли-4-бромстирола при 271 и 278 м μ ; для *K*-полосы поли-4-аминостирола при 256 м μ и *B*-полосы при 300 м μ . Появление *B*-полосы в УФ-спектре полимера 4-аминостирола позволяет предполагать, что *B*-полосы 4-амино- и 4-нитrostирола маскируются *K*-полосами. Как *K*-, так и *B*-полосы полимеров сдвинуты по отношению к мономерам в коротковолновую область.

В целом можно считать, что повышение активности мономеров в инициированной полимеризации и сополимеризации сопровождается сдвигом максимумов полос поглощения их УФ-спектров в длинноволновую область. Полимеризация мономеров приводит к сдвигу полос поглощения их УФ-спектров в коротковолновую область.

Выводы

Изучена реакция полимеризации некоторых стирольных мономеров в растворе в циклогексаноне в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Процесс описывается уравнением реакции первого порядка. Рассчитаны константы скорости процесса.

Показано, что общая скорость гомополимеризации определяется активностью молекулы мономера, а не активностью полимерного радикала. Скорость гомополимеризации изменяется симбатно активностям молекул мономеров к полистирольному радикалу, константам σ по Гамметту и фактору реакционности R . Фактор R введен для учета одновременного влияния полярности и сопряжения на реакционность молекул мономеров.

Изучалась связь между УФ-спектрами поглощения мономеров и их реакционностью. Обычно повышение активности мономеров в radicalной полимеризации и сополимеризации сопровождалось сдвигом максимумов полос поглощения их УФ-спектров в длинноволновую область.

Научно-исследовательский институт
монокристаллов

Поступила в редакцию
10 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котоп, Химич. пром-сть, 1961, № 6, 1.
2. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, 1960.
3. А. В. Чернобай, Л. И. Дмитриевская, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., 7, 1224, 1965.
4. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1537, 1948.

STRUCTURE, SPECTRAL CHARACTERISTICS AND REACTIVITY OF STYRENE MONOMERS IN RADICAL POLYMERIZATION

*A. V. Chernobai, N. M. Grachev, Zh. S. Tirakyanants,
R. Ya. Delyatiskaya*

Summary

The relation between structure, spectral characteristics and radical reactivity of some styrene monomers has been studied. In cyclohexanone azoisobutyronitrile initiated polymerization is the first order reaction. The rate of homopolymerization is changed in parallel with the monomers reactivity towards polystyrene radical, σ . Hammett constant and reactivity factor R . The latter is proportional to the product of Q and e constants of Alfrey — Price. The factor determining the monomers reactivity is polarity. The homopolymerization rate is depended on the monomer reactivity and not on the polymer radical activity. The shift of the maxima in UV-spectra into long-wave region is accompanied by increase of the monomers reactivity in homo- and copolymerization.