

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1968

УДК 66.095.26

### ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРОВ НА СКОРОСТЬ ИНИЦИРОВАНИЯ И $k_p/k_o^{1/2}$ В ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ \*

A. B. Чернобай

В данной работе изучалось влияние строения некоторых винилароматических и винилгетероциклических мономеров на скорость инициирования в радикальной полимеризации и отношение  $k_p/k_o^{1/2}$ , где  $k_p$  и  $k_o$  — элементарные константы роста и обрыва полимерной цепи соответственно.

Известно [1, 2], что  $k_p/k_o^{1/2}$  изменяются параллельно росту  $k_p$  и реакционной способности радикала.

В ряду мономеров: бутадиен < стирол < метилметакрилат < метилакрилат < винилацетат скорость гомополимеризации,  $k_p/k_o^{1/2}$ ,  $k_p$  и активность радикалов возрастают параллельно. Отсюда следует, что активность радикала определяет скорость процесса гомополимеризации.

Однако имеется ряд данных, противоречащих этому положению. Так, например, в рядах мономеров: 1) стирол < 4-винилдифенил < 4-винил-*n*-терфенил [3, 4]; 2) стирол < 2-ванилнафтилин, 2-ванилфлуорен [5, 6]; 3) 1-ванилширролидон-2 < 9-ванилкарбазол [7]; 4) 2-ванилфуран < 2-ванилбензофуран < 2-ванилдibenзофуран [8, 9] уменьшение активности радикала и повышение активности молекулы сопровождается ростом скорости гомополимеризации. Очевидно, определяющим фактором реакционности мономеров в этих рядах является активность молекул, а не полимерных радикалов.

Можно было предполагать, что доминирующая роль активности молекулы мономера в этих случаях связана с повышением скорости инициирования. Тогда общая константа скорости  $k = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} \cdot k_{ii}^{1/2}$ , где  $k_{ii}$  — константа скорости инициирования, может возрастать, несмотря на уменьшение  $k_p/k_o^{1/2}$ . Однако достоверность такого предположения ставится под сомнение данными о величине  $k_p/k_o^{1/2}$  для ряда мономеров: 2-ванилфуран < 2-ванилбензофуран < 2-ванилдibenзофуран [10]. В указанном ряду мономеров  $k_p/k_o^{1/2}$  изменяется симбатно общей скорости гомополимеризации и активности молекулы мономера. Следовательно, вопрос о том, как изменяются составляющие общей константы скорости  $k_p/k_o^{1/2}$  и  $k_{ii}^{1/2}$  с изменением реакционности молекулы мономера, остается открытым. Поэтому интересно было изучить скорость инициирования и  $k_p/k_o^{1/2}$  для рядов мономеров с закономерно изменяющейся структурой.

\* В экспериментальной работе принимала участие И. К. Рогозина.

## Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для решения поставленной задачи необходимо было выбрать надежный способ определения скорости инициирования. Известен довольно простой метод определения скорости инициирования при помощи замедления полимеризации — хлорного железа [11]. Реакция осуществляется в растворе в диметилформамиде. Восстановившееся полимерными радикалами хлорное железо оттитровывается церийаммонийсульфатом в присутствии  $\alpha,\alpha'$ -дипиридила как индикатора. В этой реакции одна растущая полимерная цепь обрывается одной молекулой хлорного железа. Поэтому скорость инициирования соответствует нарастанию в системе концентрации хлористого железа. В отличие от авторов работы [11] концентрация хлористого железа в нашем случае рассчитывалась по убыванию концентрации хлорного железа в реакционной смеси. Хлорное железо переводили в окрашенный комплекс роданистым аммонием и определяли колориметрически при помощи ФЭК-56.

Количественное определение производили при помощи калибровочной кривой зависимости пропускание — концентрация трехвалентного железа (см. рисунок). Калибровочную кривую строили по стандартным растворам железоаммиачных квасцов. Реакцию проводили в теплостойком стеклянном сосуде в атмосфере инертного газа. В качестве инициатора применяли многократно перекристаллизованный из этанола динитрил азоизомасляной кислоты. Периодически в пробах, взятых из реакционной смеси, определяли содержание хлорного железа.

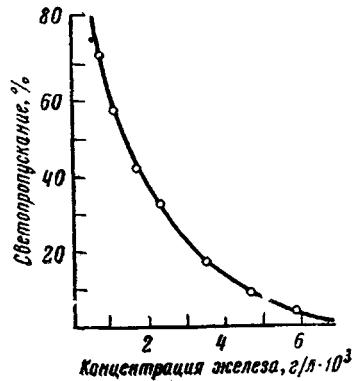
Для исследования зависимости скорости инициирования от строения мономера были взяты 4-хлорстирол (т. кип.  $60^\circ/5\text{ mm}$ ,  $n_D^{20} 1,5655$ ); 2,4,5-триметилстирол (т. кип.  $97^\circ/13\text{ mm}$ ,  $n_D^{20} 1,5450$ ); 4-винилпиридин (т. кип.  $65^\circ/15\text{ mm}$ ,  $n_D^{20} 1,5452$ ); аценафтилен (т. пл.  $92^\circ$ , содержание 100%); 4-винил-4'-метилдифенил (т. пл.  $120^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,621^*$ ); 4-винил-4'-метоксидифенил (т. пл.  $145^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,627^*$ ); 9-винилкарбазол (т. пл.  $64^\circ$ , содержание винильных групп  $>99\%$ ); 3-винил-9-метилкарбазол (т. пл.  $70^\circ$ , содержание винильных групп  $>99\%$ ) и 1-винилпирролидон-2.

Скорость гомополимеризации мономеров изучали дилатометрическим методом в растворе в диметилформамиде в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Методика описана в [4]. Экспериментальные данные о скоростях инициирования и гомополимеризации приведены в табл. 1.

Рассматривая данные табл. 1, можно прийти к заключению, что повышение активности молекулы в рядах мономеров близкого строения сопровождается ростом скоростей гомополимеризации и инициирования.

Так, в рядах мономеров: 1) стирол  $<$  4-винил-4'-метилдифенил  $<$  4-винил-4'-метоксидифенил; 2) стирол  $<$  4-хлорстирол  $<$  2,4,5-триметилстирол  $<$  4-винилпиридин; 3) 1-винилпирролидон-2  $<$  9-винилкарбазол скорости гомополимеризации и инициирования возрастают.

При этом скорость инициирования возрастает с ростом активности молекулы, независимо от какого фактора повышается последняя — сопряжение или полярности. Более высокую скорость гомополимеризации и инициирования по сравнению со стиролом имеет 3-винил-9-метилкарбазол. Интересно, что скорость гомополимеризации 3-винил-9-метилкарбазола



Зависимость светопропускания от концентрации иона железа в комплексе с роданистым аммонием при толщине слоя 1 см

\* Измерены в растворах в циклогексаноне.

Таблица 1

**Кинетические данные процесса полимеризации винильных мономеров в растворе  
диметилформамида при 70°**

Мономер	Начальная концентрация мономера *, моль/л	Время полимеризации, мин.	Концентрация мономера в реакционной смеси, моль/л	Скорость гомополимеризации, моль/(л·сек·10 <sup>5</sup> )		Константа скорости полимеризации, л <sup>0,5</sup> /моль <sup>0,5</sup> ·сек <sup>-1</sup> ·10 <sup>2</sup>	Концентрация иона хлорида железа в растворе, л/моль/л	Скорость инициирования, моль/л·сек·10 <sup>5</sup>	Константа скорости инициирования, сек <sup>-1</sup> ·10 <sup>5</sup>	$k_p/k_O^{1/2} \cdot 10^{0,5}$ , моль <sup>0,5</sup> ·сек <sup>-0,5</sup> ·10 <sup>2</sup>	Средняя длина репакционных цепей
				Время инициирования, мин.	Концентрация иона хлорида железа в растворе, л/моль/л						
Стирол	1,0	20	0,9794	1,49	60	6,78	2,98	0,37	2,73	50	
4-Винил-4'-метилдиенил	1,0	10	0,9555	2,99	0	6,97	5,00	0,62	4,23	60	
4-Винил-4'-метоксилифенил	1,0	210	0,5970		60	6,07					
4-Хлорстирол	1,0	60	0,8110	4,25	60	5,37	6,25	0,78	5,38	68	
2,4,5-Триметилстирол	1,0	180	0,5050		3,06						
4-Винилипиридин	1,0	20	0,9696	2,90	0	6,61	3,97	0,50	4,60	73	
Аценафтилен	1,0	220	0,6220		60	5,18					
3-Винил-9-метилкарбазол	0,5	30	0,9634	3,45	60	7,32	7,94	0,37	3,87	43	
1-Виниллипиролидон-2	0,5	110	0,7980		4,46						
9-Винилкарбазол	0,5	18	0,9630	6,35	0	6,97	6,94	0,87	7,62	92	

\* Концентрация инициатора (диинтирила азоизомасляной кислоты) в полимеризации 0,01 моль/л, в инициировании 0,1 моль/л.

имеет меньшее значение, чем у 9-винилкарбазола, несмотря на большую активность молекулы первого. Очевидно, это связано с различной природой реакционного центра этих молекул. В 9-винилкарбазоле винильная группа непосредственно связана с гетероатомом (атомом азота), в 3-винил-9-метилкарбазоле — с ароматическим углеродом. Вопреки формально-му родству по строению реакционного центра 3-винил-9-метилкарбазол более близок к стиролу, чем к 9-винилкарбазолу. Поэтому к оценке сравнительной активности мономеров следует подходить весьма осторожно.

Исключение из общего правила составляет аценафтилен, скорость гомополимеризации которого ниже, а скорость инициирования выше, чем у стирола. Возможно, это связано со спецификой его строения как 1,2-дизамещенного этилена. В работах [4, 6, 7, 12] была показана симбатная зависимость между скоростью гомополимеризации и активностью молекул мономеров близкого строения в сополимеризации. Так как скорости гомополимеризации и инициирования изменяются симбатно, то параллельно им будет изменяться и активность мономеров в сополимеризации. Таким образом, активность молекул мономеров определяет скорость гомополимеризации и инициирования, а также реакционность мономеров в сополимеризации. Эффективность инициирования рассчитывали по формуле

$$f = w_i / 2k_{\text{расп}} c,$$

где  $f$  — эффективность инициирования,  $k_{\text{расп}}$  — константа скорости распада инициатора,  $\text{сек}^{-1}$ ,  $c$  — концентрация инициатора,  $\text{моль}/\text{л}$ ,  $w_i$  — скорость инициирования,  $\text{моль}/\text{л}\cdot\text{сек}$ .

Константа распада динитрила азоизомасляной кислоты в растворе в толуоле при  $70^\circ$  равна  $0,4 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$  [13]. Эффективности инициирования даны в табл. 1. Эффективность инициирования стирола довольно близка к приведенной в литературе [1].

С повышением активности мономеров эффективность инициирования увеличивается. Очевидно, это связано с понижением скорости рекомбинации первичных радикалов в клетке и вне клетки за счет увеличения скорости конкурентной реакции первичного радикала с мономером.

Средняя длина реакционных цепей ( $L$ ) равна отношению скоростей полимеризации ( $w$ ) и инициирования ( $w_i$ ):

$$L = w/w_i = w/k_i[\Gamma],$$

где  $k_i$  — константа инициирования,  $\text{сек}^{-1}$ ,  $[\Gamma]$  — концентрация инициатора в процессе полимеризации,  $\text{моль}/\text{л}$ .

С повышением активности мономера средняя длина реакционных цепей увеличивается. Повышение активности мономера увеличивает как скорость полимеризации, так и скорость инициирования. Следовательно, рост отношения  $w/w_i$  указывает на преимущественное влияние активности мономера на скорость гомополимеризации.

Интересно было исследовать изменение отношения  $k_p/k_o^{1/2}$  в зависимости от строения мономеров.

Данные по этому вопросу представлены в табл. 1, из которой следует, что отношение  $k_p/k_o^{1/2}$  с ростом активности молекулы увеличивается. Для исследуемых мономеров рост активности молекулы сопровождается повышением скорости гомополимеризации, скорости инициирования и отношения  $k_p/k_o^{1/2}$ . Известно, что величина  $k_p/k_o^{1/2}$  изменяется приблизительно в такой же последовательности, как и  $k_p$  [1].

Так, например, для мономеров стирольного ряда значение  $k_p/k_o^{1/2}$  в основном изменяется симбатно величине  $k_p$  [14]. Об этом свидетельствуют данные табл. 2.

В работе [12] показано, что скорость гомополимеризации указанных в табл. 2 стирольных мономеров повышается с ростом активности мономеров в сополимеризации. Порядок возрастания  $k_p/k_o^{1/2}$  и  $k_p$  в табл. 2 таков же, как и констант скоростей гомополимеризации и активностей мономеров в сополимеризации.

Таблица 2

Значение  $k_p/k_0^{1/2}$  и  $k_p$  для стирольных мономеров при 30° \*

Мономер	$X-\text{---CH=CH}_2$ , где X					
	метокси-	метил-	фтор-	хлор-	бром-	циан-
$k_p/k_0^{1/2} \cdot 10^2$	1,25	1,0	1,0	1,7	2,7	3,7
$k_p$	71,0	84,0	106,0	150,0	186,0	219,0

\* Составлена по данным [14].

Следовательно, рост активности молекулы мономера сопровождается повышением общей скорости гомополимеризации, скорости инициирования, эффективности инициирования, скорости роста полимерной цепи, средней длины реакционных цепей,  $k_p/k_0^{1/2}$  и относительной активности мономеров в сополимеризации.

### Выводы

В рядах мономеров близкого строения повышение активности молекулы сопровождается ростом скорости гомополимеризации, скорости инициирования, эффективности инициирования, скорости роста полимерной цепи,  $k_p/k_0^{1/2}$  и средней длины реакционных цепей. Следовательно, определяющим фактором основных кинетических параметров процесса полимеризации является активность молекулы мономера, а не полимерного радикала.

Научно-исследовательский институт  
стеклопластиков и стеклянного  
волокна

Поступила в редакцию  
10 IV 1967

### ЛИТЕРАТУРА

- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
- Х. С. Багдасарьян, Диссертация, 1950.
- М. М. Котон, Докл. АН СССР, 93, 825, 1953.
- А. В. Чернобай, Д. И. Дмитриевская, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., 7, 1221, 1965.
- М. М. Котон, Т. М. Киселева, Докл. АН СССР, 88, 465, 1953.
- А. В. Чернобай, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., 8, 997, 1966.
- А. В. Чернобай, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., А9, 664, 1967.
- И. В. Андреева, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 110, 75, 1956.
- И. В. Андреева, М. М. Котон, Ж. физ. химии, 32, 991, 58.
- А. Ф. Ревзин, Успехи химии, 35, 173, 1966.
- С. Н. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Proc. Roy. Soc., A239, 214, 1957.
- А. В. Чернобай, Н. М. Грачев, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., А9, 1470, 1967.
- М. Talat-Erben, S. Wywater, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3710, 1955.
- М. Iimoto, M. Kinoshita, N. Nishigaki, Makromolek. Chem., 86, 217, 1965.

### EFFECT OF MONOMER STRUCTURE ON RATE OF INITIATION AND $k_p/k_0^{1/2}$ IN HOMOPOLYMERIZATION

A. V. Chernobai

Summary

Rates of homopolymerization and initiation of some vinyl aromatic and heterocyclic monomers have been studied. Initiation rates have been measured in presence of ferric chloride. In series of relative monomers increase of monomer activity is accompanied by growth of total polymerization rate, initiation efficiency, rate of propagation, average kinetic chain length,  $k_p / k_t^{1/2}$  and relative activity in copolymerization. The decisive factor in polymerization is activity of monomer but not of the radical.