

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 7

УДК 66.095.26:678.746-13

## ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-ЗАМЕЩЕННЫХ СТИЛЬБЕНА СО СТИРОЛОМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*В. Д. Безуглый, А. И. Шепелева, Т. А. Алексеева,  
Л. И. Дмитриевская, Л. Я. Малкес, А. И. Назаренко*

В продолжение работы по исследованию сополимеризации стильтбена с различными мономерами [1] нами проведено изучение сополимеризации ряда *n*-замещенных стильтбена со стиролом.

Была исследована сополимеризация *n*-хлор-, *n*-нитро-, *n*-этокси- и *n*-диметиламиностильбена со стиролом в диметилформамиде, определены константы сополимеризации и параметры *Q* и *e* Алфрея — Прайса для этих мономеров.

### Экспериментальная часть

Сополимеризацию производных стильтбена со стиролом проводили ампульным методом в диметилформамиде (ДМФА) при 70° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) (1,75 % от веса мономеров). Суммарная концентрация мономеров составляла от 10 до 20 вес. %.

О степени превращения судили по изменению концентрации мономеров. Определение содержания производных стильтбена проводили полярографическим методом, стирола — как полярографическим, так и ртутьноакетатным методом [2]. Полученные данные были использованы для расчета состава сополимера и констант сополимеризации.

Техника эксперимента. Используемые для полимеризации вещества (стирол, ДАК и ДМФА) подвергали очистке способами, указанными нами ранее [1].

Производные стильтбена, синтезированные ранее [3, 4], представляли собой трансизомеры: *n*-хлорстильбен — белое кристаллическое вещество с т. пл. 130°, *n*-нитrostильбен — желтые игольчатые кристаллы с т. пл. 155°, *n*-этоксистильбен — белое кристаллическое вещество с т. пл. 133° и *n*-диметиламиностильбен — светло-желтые кристаллы с т. пл. 147°.

Методика проведения сополимеризации была следующей. В каждую ампулу помещали точно взвешенную навеску *n*-замещенного стильтбена, затем приливали определенное количество раствора стирола в ДМФА и, погрузив ампулы в лед, добавляли раствор ДАК в ДМФА и затем ДМФА до постоянного для всех ампул объема.

По окончании сополимеризации содержимое ампул количественно переносили в мерные колбы емкостью 50 мл и растворяли в случае системы стирол — *n*-хлорстильбен вначале в ДМФА (~20%), а затем раствор доводили до метки этанолом. В случае остальных систем растворение производили в ДМФА. В системе стирол — *n*-хлорстильбен выпавший осадок полимера отфильтровывали. В полученных растворах определяли содержание непрореагировавших мономеров.

Полярографическое определение производили на саморегистрирующем полярографе LP-60 с чувствительностью  $1 \times 10^{-8} \text{ а} / \text{деление шкалы}$  в термостатированном электролизере с внутренним анодом при 25°.

Характеристики ртутных капельных электродов:  $m_1 = 0,513 \text{ мг/сек}$ ,  $t_1 = 12,5 \text{ сек}$  при  $H = 35 \text{ см}$ ;  $m_2 = 0,650 \text{ мг/сек}$ ,  $t_2 = 11 \text{ сек}$  при  $H = 45 \text{ см}$  и разомкнутой цепи. Анодом служила донная ртуть. Все потенциалы полуволн отнесены к насыщенному каломельному электроду.

В качестве фоновых электролитов использовали растворы: 0,02 н.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$  в 90%-ном этаноле, 0,05 н.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$  в ДМФА и 0,05 н.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$  в растворе 0,02 моль/л фенола в ДМФА.

Стандартные растворы мономеров ( $c \sim 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ) были приготовлены растворением навесок либо в смеси ДМФА с этанолом, либо в ДМФА.

**Анализ реакционной смеси.** а) Стирол — *n*-хлорстильбен и стирол — *n*-нитrostильбен. Полярографическое определение *n*-хлорстильбена. На фоне 0,02 н.  $(C_2H_5)_4NI$  в 90%-ном этаноле *n*-хлорстильбен и стирол образуют по одной полярографической волне с потенциалами полуволны, равными  $-2,12$  и  $-2,39$  соответственно. Разница более чем на 0,2 в между потенциалами полуволни и наличие хорошо выраженной волны *n*-хлорстильбена дают возможность количественно определять последний полярографическим методом в присутствии стирола (рис. 1).

Полярографическое определение *n*-хлорстильбена в реакционной массе проводили следующим образом.

В термостатированный электролизер с внутренним анодом помещали  $v_1$  мл фона и  $v_2$  мл анализируемого раствора, пропускали ток азота в течение 3 мин. для удаления кислорода и полярографировали при  $25^\circ$ , начиная с  $E = -1,4$  в. Содержание мономера находили по калибровочному графику, рассчитанному по методу наимень-

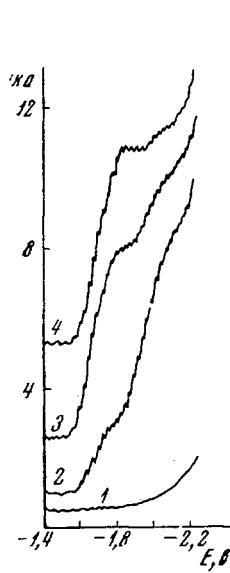


Рис. 1

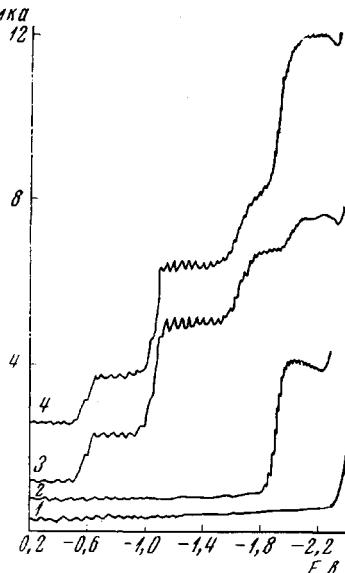


Рис. 2

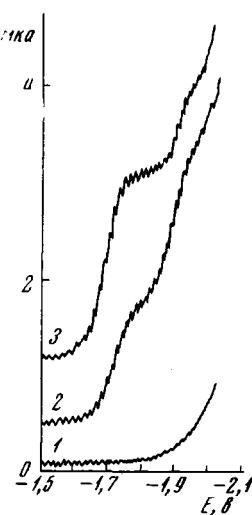


Рис. 3

Рис. 1. Полярограммы реакционных смесей *n*-хлорстильбена со стиролом на фоне 0,02 н.  $(C_2H_5)_4NI$  в 90%-ном этаноле

Концентрация *n*-хлорстильбена (моль/л): 1 — 0; 2 —  $2,88 \cdot 10^{-4}$ ; 3 —  $8,67 \cdot 10^{-4}$ ; 4 —  $8,65 \cdot 10^{-4}$ ; концентрация стирола (моль/л): 1 — 0; 2 —  $21,3 \cdot 10^{-4}$ ; 3 —  $7,26 \cdot 10^{-4}$ ; 4 —  $1,57 \cdot 10^{-4}$ ;  $E_a = -0,32$  в

Рис. 2. Полярограммы стирола, *n*-нитrostильбена и их реакционной смеси на фоне 0,05 н.  $(C_2H_5)_4NI$  в ДМФА:

1 — фон; 2 — стирол ( $c = 9,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л); 3 — *n*-нитrostильбен ( $c = 5,84 \cdot 10^{-4}$  моль/л); 4 — смесь *n*-нитrostильбена ( $c = 5,84 \cdot 10^{-4}$  моль/л) со стиролом ( $c = 9,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л);  $E_a = -0,45$  в

Рис. 3. Полярограммы реакционных смесей *n*-диметиламино- и *n*-этоксистильбена со стиролом на фоне 0,05 н.  $(C_2H_5)_4NI$  в ДМФА в присутствии 0,02 моль/л фенола:

1 — фон; 2 — смесь *n*-диметиламиностильбена ( $c = 4,55 \cdot 10^{-4}$  моль/л) со стиролом ( $c = 4,55 \cdot 10^{-4}$  моль/л); 3 — смесь *n*-этоксистильбена ( $c = 6,98 \cdot 10^{-4}$  моль/л) со стиролом ( $c = 1,39 \cdot 10^{-4}$  моль/л);  $E_a = -0,47$  в

ших квадратов [5]. Методика была проверена на искусственных смесях со стиролом. Относительная погрешность определения составляла  $\pm 2,0\%$  [5].

Полярографическое определение *n*-нитrostильбена. Для аналитического определения *n*-нитrostильбена в реакционной смеси (раствор в ДМФА) было использовано восстановление ее на фоне 0,05 н.  $(C_2H_5)_4NI$  в ДМФА.

В данных условиях *n*-нитrostильбен образует четыре полярографические волны с  $E_{1/2}$ , равными  $-1,04$ ,  $-1,60$ ,  $-2,24$  и  $-2,42$  в. При использовании первой волны *n*-нитrostильбена присутствие стирола с  $E_{1/2} = -2,43$  в не мешает его определению (рис. 2).

Техника проведения определения та же, что и в случае *n*-хлорстильбена. Относительная погрешность метода, оцененная на искусственных смесях, составляет  $\pm 2,0\%$ .

Определение стирола. Определить стирол в данных системах полярографическим методом не удается. Стирол дает волну в далекой отрицательной области потенциалов. На фоне 0,02 н.  $(C_2H_5)_4NI$  в 90%-ном этаноле его волна имеет плохо выражен-

яную площадку предельного тока. На фоне 0,05 н.  $(C_2H_5)_4NI$  в ДМФА, где имеется хорошо выраженная волна стирола, *n*-хлорстильбен образует три волны с  $E_{1/2}$ , равными  $-1,93$ ,  $-2,18$ ,  $-2,51$  в, а *n*-нитростильбен — четыре,  $E_{1/2}$  которых уже приведены выше. Наличие у замещенных стилябена волны в том же диапазоне потенциалов, что и у стирола препятствует полярографическому определению последнего.

Для определения стирола в данных системах, как и ранее [4], был применен ртутноацетатный метод [2, 6], так как в отсутствие катализаторов ( $KNO_3$  или  $NaNO_3$ ) *n*-хлор и *n*-нитростильбен не взаимодействуют с ацетатом ртути, а стирол реагирует количественно.

Выделяющаяся в результате реакции взаимодействия стирола с ацетатом ртути уксусную кислоту определяли потенциометрическим титрованием водным раствором щелочи с помощью рН-метра ЛПМ-60М. Индикаторным электродом служил стеклянный электрод, а электродом сравнения — хлорсеребряный.

б) Стирол — *n*-этоксистильбен и стирол — *n*-диметиламиностильбен. Полярографическое определение *n*-этокси- и *n*-диметиламиностильбена в реакционной массе со стиролом не может быть проведено ни на фоне 0,02 н.  $(C_2H_5)_4NI$  в 90%-ном этаноле, ни на фоне 0,05 н.  $(C_2H_5)_4NI$  в ДМФА. В обоих случаях волны их лежат в той же области потенциалов, что и волна стирола.

Однако на фоне 0,05 н.  $(C_2H_5)_4NI$  в ДМФА в присутствии 0,02 моль/л фенола волна каждого из указанных мономеров отстоит от волны стирола более, чем на 0,2 в в результате сдвига суммарной волны как *n*-этокси, так и *n*-диметиламиностильбена в положительную область под влиянием фенола на 130 мв по сравнению с первой волной каждого из веществ в ДМФА в отсутствие фенола. Этот сдвиг дает возможность определять данные мономеры в присутствии стирола, на восстановление которого фенол не оказывает существенного влияния (рис. 3). Относительная погрешность определения составляет  $\pm 2,0\%$ .

Полярографическое определение стирола. Исходя из того, что на фоне 0,05 н.  $(C_2H_5)_4NI$  в ДМФА как стирол, так и *n*-этокси- и *n*-диметиламиностильбен образуют хорошо выраженные волны, нами в данных условиях было проведено определение суммарной концентрации мономеров в каждой системе по суммарной волне. Содержание производных стилябена, как уже было указано ранее, определяли на фоне 0,05 н.  $(C_2H_5)_4NI$  в растворе 0,02 моль/л фенола в ДМФА. Затем по разности определяли содержание стирола. Относительная погрешность определения составляла  $\pm 2,0\%$ .

## Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные о сополимеризации стирола с *n*-замещенными стилябена.

Кривые состава сополимера (рис. 4 и 5) для всех систем соответствуют случаю, когда  $r_1 > 1$ , а  $r_2 < 1$ . Следовательно, мономер  $M_1$  (стирол) во всех изученных системах является более реакционноспособным по отношению к полимерным радикалам обоих типов, чем мономер  $M_2$ . Производные стилябена, независимо от их содержания в исходной смеси, входят в состав сополимера в меньшем количестве, чем стирол. Так же, как и в случае сополимеризации стирола со стилябеном, ни для одной из систем не удается получить сополимер, содержащий более 50% мономера  $M_2$ .

Во всех системах степень превращения растет с уменьшением концентрации производных стилябена.

Аномальное поведение *n*-нитростильбена по сравнению с другими *n*-замещенными стилябена, вероятно, вызвано тем, что *n*-нитростильбен принимает участие в реакции обрыва цепи и ведет себя подобно ингибитору [7].

Как видно из кривых состава сополимера, ни одна из систем не образует азеотропного сополимера.

Расчет констант сополимеризации был произведен по интегральному уравнению состава сополимера [7]. Подбор параметра  $p$  осуществлялся графическим путем по методу Штрайхмана [8].

В табл. 2 представлены полученные константы сополимеризации, а также рассчитанные на их основе величины  $Q$  и  $e$  Алфрея — Прайса. Для сравнения приведены также соответствующие данные для системы стирол — стилябен [1].

Для всех *n*-замещенных стилябена получены довольно низкие значения  $Q$ , соответствующие малой активности данных мономеров.

Таблица 1  
Сополимеризация производных стильбена со стиролом \*

$M_1^0$	$M_2^0$	$M_1$	$M_2$	$m_1, \%$	$m_2, \%$	$M_1^0$	$M_2^0$	$M_1$	$M_2$	$m_1, \%$	$m_2, \%$
<b>Стирол (<math>M_1</math>) — <math>n</math>-хлорстильбен (<math>M_2</math>)</b>						<b>Стирол (<math>M_1</math>) — <math>n</math>-этоксистильбен (<math>M_2</math>)</b>					
0,908 0,828 0,719 0,640 0,506 0,390 0,340 0,311 0,212 0,096	0,092 0,172 0,281 0,360 0,494 0,610 0,660 0,689 0,788 0,904	0,618 0,590 0,478 0,361 0,342 0,275 0,219 0,192 0,135 0,056	0,085 0,153 0,260 0,339 0,456 0,580 0,620 0,654 0,748 0,865	97,6 92,6 92,0 93,0 81,2 79,2 75,2 77,3 65,8 50,6	2,4 7,4 8,0 7,0 18,8 20,8 24,8 22,7 34,2 49,4	0,797 0,652 0,497 0,345 0,199 0,100	0,203 0,348 0,503 0,655 0,801 0,900	0,424 0,373 0,292 0,221 0,136 0,060	0,192 0,336 0,462 0,626 0,749 0,862	97,2 95,9 83,4 81,1 54,8 51,3	2,8 4,1 16,6 18,9 45,2 48,7
<b>Стирол (<math>M_1</math>) — <math>n</math>-нитrostильбен (<math>M_2</math>)</b>						<b>Стирол (<math>M_1</math>) — <math>n</math>-диметиламиностильбен (<math>M_2</math>)</b>					
0,891 0,802 0,666 0,513 0,550 0,202 0,102	0,109 0,198 0,334 0,487 0,650 0,798 0,898	0,718 0,680 0,581 0,436 0,230 0,134 0,038	0,100 0,186 0,324 0,472 0,621 0,784 0,880	95,1 91,1 90,0 83,7 80,5 81,8 78,0	4,9 8,9 10,0 16,3 19,5 18,2 22,0	0,713 0,650 0,497 0,343 0,198 0,099	0,287 0,350 0,503 0,657 0,802 0,901	0,389 0,357 0,289 0,221 0,128 0,053	0,267 0,323 0,467 0,607 0,762 0,854	94,2 91,6 85,3 71,0 63,6 50,0	5,8 8,4 14,7 29,0 36,4 50,0

\*  $M_1^0$  и  $M_2^0$  — начальные концентрации мономеров, мол. доли;  $M_1$  и  $M_2$  — концентрации мономеров в конце сополимеризации, мол. доли;  $m_1$  и  $m_2$  — содержание мономеров в сополимере, мол. %.

Таблица 2  
Константы сополимеризации,  $Q$  и  $e$  для  $n$ -замещенных стилюбена при сополимеризации их со стиролом ( $M_1$ )

Мономер $M_2$	$r_1$	$r_2$	$1/r_1$	$Q$	$e_2$ *
$n$ -Диметиламино-стильбен	$6,56 \pm 0,69$	$0,04 \pm 0,10$	0,152	0,060	0,36
$n$ -Этоксистильбен	$5,33 \pm 0,64$	$0,038 \pm 0,15$	0,188	0,069	0,44
Стильбен	$5,17 \pm 0,30$	$0,033 \pm 0,07$	0,193	0,068	0,53
$n$ -Хлорстильбен	$4,90 \pm 0,20$	$0,036 \pm 0,05$	0,204	0,051	0,94
$n$ -Нитrostильбен	$3,23 \pm 0,56$	$0,09 \pm 0,25$	0,309	0,069	1,08

\*  $e_2$  рассчитано, исходя из  $e_1$  (стирол) = -0,8.

Низкая активность стилюбена в реакции полимеризации объясняется пространственным влиянием заместителей [1, 9]. Из табл. 2 видно, что введение заместителей в ароматическое кольцо стилюбена существенным образом не оказывается на величине  $Q$ , а изменяет главным образом параметр  $e$ . Следовательно, для данного ряда  $n$ -замещенных стилюбена пространственные взаимодействия заместителей в процессе сополимеризации со стиролом остаются постоянными, а изменяются лишь полярные вклады молекул с различными заместителями в переходное состояние.

На рис. 6, а показано, что между величинами  $\lg 1/r_1$  для производных стилюбена и  $\sigma$  константами Гамметта [10] существует линейная корреляция. Коэффициент корреляции [5] равен 0,99 при среднеквадратичной ошибке  $\pm 0,04$  и параметр  $\rho = 0,14 \pm 0,01$ .

Исходя из аномального поведения *n*-нитrostильбена, связанного, по-видимому, с наличием прямого полярного сопряжения нитрогруппы с двойной связью, для нитрогруппы была взята нуклеофильная константа  $\sigma^- = 1,27$ , так как в этом случае значительно улучшается корреляция.

Следовательно, реакция взаимодействия *n*-замещенных стильтбена с полистирольным радикалом подчиняется уравнению Гамметта. Положительное значение  $\rho$  указывает на увеличение скорости реакции при введении

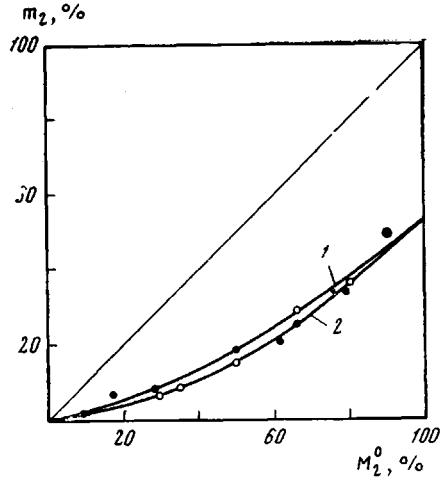


Рис. 4

Рис. 4. Кривые состава сополимеров *n*-замещенных стильтбена ( $M_2$ ) со стиролом ( $M_1$ ):  
1 — *n*-хлорстильбена со стиролом; 2 — *n*-диметиламиностильбена со стиролом

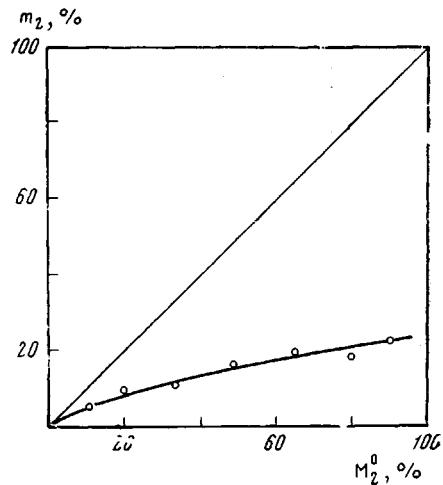


Рис. 5

Рис. 5. Кривая состава сополимера *n*-нитrostильбена ( $M_2$ ) со стиролом ( $M_1$ )

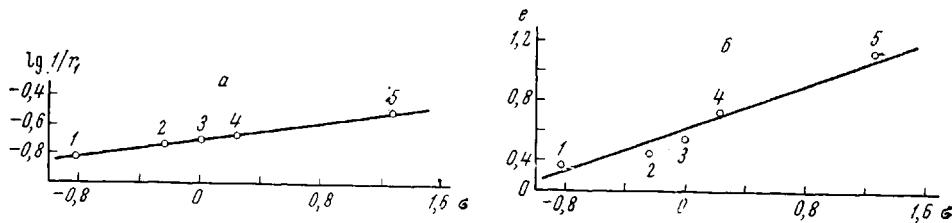


Рис. 6. Зависимость  $\lg 1/r_1$  (а) и параметра  $e$  (б) от  $\sigma$  констант заместителей для реакции сополимеризации *n*-замещенных стильтбена ( $M_2$ ) со стиролом ( $M_1$ )  
Заместители: 1 — *n*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 2 — *n*-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 3 — H; 4 — *n*-Cl; 5 — *n*-NO<sub>2</sub>

в ароматическое ядро электроноакцепторных заместителей. Малая величина  $\rho$  свидетельствует о том, что передача полярных влияний в молекулах замещенных стильтбена значительно ниже, чем в случае *n*-замещенных стиролов [11].

Удовлетворительная линейная корреляция наблюдается также и между величинами  $e$  и  $\sigma$  (рис. 6, б). Коэффициент корреляции равен 0,94 при среднеквадратичной ошибке  $\pm 0,11$  и параметр  $\rho = 0,46 \pm 0,12$ .

Таким образом, контролирующим фактором в реакции радикальной сополимеризации *n*-замещенных стильтбена со стиролом, как уже указывалось выше, является полярный эффект.

#### Выводы

1. С помощью полярографического метода изучена сополимеризация *n*-замещенных стильтбена со стиролом. Рассчитаны константы сополимеризации и параметры  $Q$  и  $e$  Алфрея — Прайса.

2. Показано, что *n*-замещенные стильтбена являются менее реакционноспособными мономерами по отношению к полимерным радикалам обоих типов, чем стирол. Содержание их в составе сополимеров не превышает 50%.

3. Найдено, что реакция присоединения полистирольного радикала к *n*-замещенным стильтбена подчиняется уравнению Гамметта.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт монокристаллов  
Харьковский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
9 VII 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Б е з у г л ы й, Т. А. А л е к с е е в а, А. И. Ш е п е л е в а, Л. И. Д м и т р и е в-с к а я, Высокомолек. соед., **Б11**, 212, 1969.
2. R. W. M a r t i n, Analyt. Chem., **21**, 921, 1949.
3. Л. Я. М а л к е с, А. И. Т и м ч е н к о, Л. Л. Н а г о р н а я, Ж. общ. химии, **32**, 893, 1962.
4. Л. Я. М а л к е с, Л. В. Ш у б и н а, А. И. Т и м ч е н к о, Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы, Изд-во Харьковского гос. ун-та, вып. 2, 1963, стр. 68.
5. В. В. Н а л и м о в, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, 1960.
6. А. Н. К р е ш к о в, Л. Н. Б а л я т и н с к а я, Я. И. Т у р ь я н, Пласт. массы, 1963, № 2, 521.
7. Х. С. Б а г д а с а р ь я н, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
8. Г. А. Ш т р айх м а н, А. А. В а н ш ейдт, Г. А. П е т р о в а, Ж. физ. химии, **32**, 512, 1958.
9. Т. А л ф р е й, Дж. Б о р е р, Г. М а р к, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
10. В. А. П а л ь м, Основы количественной теории органических реакций, изд-во «Химия», 1967.
11. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1537, 1948.

---

#### POLAROGRAPHIC STUDIES OF COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH *p*-SUBSTITUTED STILBENE

*V. D. Bezuglyi, A. I. Shepeleva, T. A. Alexeeva,  
L. I. Dmitrievskaya, L. Ya. Malkes, A. I. Nazarenko*

#### S u m m a r y

Copolymerization of *p*-chlor-, *p*-nitro- and *p*-dimethylaminostilbene with styrene initiated with azo-*bis*-isobutyronitrile at 70°C has been studied by means of polarographic technique. Copolymerization constants and *Q-e* parameters have been determined. Styrene is more active monomer towards the both radicals. Reaction of styrene radical with stilbene derivatives is described with Hammets equation.