

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIV

1972

№ 4

УДК 541.64:542.952

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

A. X. Узбекова, B. B. Разумовский

В настоящее время *n*-диэтинилбензол (ДЭБ) используется в качестве мономера при синтезе полисопряженных систем [1—3]. Однако количественные характеристики реакционной способности ДЭБ в радикальной сополимеризации еще не были описаны.

Цель данной работы — исследование радикальной сополимеризации ДЭБ с метилметакрилатом (ММА) и стиролом.

ДЭБ, в отличие от винильных мономеров, обладает двумя реакционно-способными этинильными группами, которые требуют применения уравнения состава сополимеров для бифункциональных мономеров [4], и ингибирующим действием, которое, как и у фенилацетиlena (ФА), проявляется только при значительных концентрациях ДЭБ в реакционной смеси [5].

Учитывая эти специфические особенности при изучении реакционной способности ДЭБ в радикальной сополимеризации, мы получали сополимеры с низким содержанием ДЭБ.

Экспериментальная часть

ДЭБ получали по методу [6] и очищали возгонкой, т. пл. 95—96,5°.

Стирол очищали перегонкой под вакуумом в токе азота, n_D^{20} 1,5464.

ММА очищали встрихиванием с метабисульфитом калия и KOH, и затем перегоняли над натрием n_D^{20} 1,4143.

Таблица 1

Радикальная сополимеризация MMA (M_1) и стирола (M_2) в бинарных системах с ДЭБ (M_2)

Опыт, №			Выход сополимера		M_1^{**}	M_2^{**}	Содержание звеньев M_2 в сополимере, вес. %	Анализ сопо- лимера на CH_2 -группы	ϵ_{UD} сопо- лимер	Модельный ПДЭБ		$[\eta]$ сопо- лиме- ров
	M_1^*	M_2^*	г	%						ϵ_{UD}	ϵ_{MOL}	
MMA — ДЭБ												
1	0,9410	0,0590	0,1096	2,46	0,8255	0,1745	21,03	24,48	18,317	86,84	12200	0,8
2	0,9289	0,0711	0,0590	1,33	0,8216	0,1784	21,48	24,34	21,909	101,74		—
3	0,9167	0,0833	0,041	1,50	0,8176	0,1824	21,94	24,20	22,455	102,10		—
Стирол — ДЭБ												
4	0,9783	0,0217	—	—	0,9627	0,0373	4,49	—	6,000			—
5	0,9568	0,0432	0,3649	13,62	0,9273	0,0727	8,67	—	9,977			2,245
6	0,9356	0,0644	—	—	0,9027	0,0973	11,55	—	12,72			—
7	0,8127	0,1873	0,1	0,6	0,7255	0,2745	31,42	—	31,63			—

* M_1^* , M_2^* — содержание компонентов исходной смеси, мол. доли.

** M_1 , M_2 — содержание мономерных звеньев в сополимере, мол. доли.

*** ϵ_{UD} — среднее значение ПДЭБ = 96,89.

**** ϵ_{MOL} — среднее значение мольного коэффициента погашения модельного поли-*n*-диэтинилбензола ПДЭБ.

Сополимеризацию ММА (M_1) и стирола (M_2) в бинарных системах с ДЭБ (M_2) проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона при 60° . В качестве инициатора использовали α,α' -динитрил азоизомасляной кислоты ($\sim 0,1$ мол. %).

Сополимеры ДЭБ с ММА и стиролом выделяли из реакционной смеси трехкратным переосаждением из бензольного раствора в метанол, затем их лиофильно высушивали до постоянного веса. Состав сополимера ДЭБ с ММА определяли по анализу на содержание метоксигрупп [7].

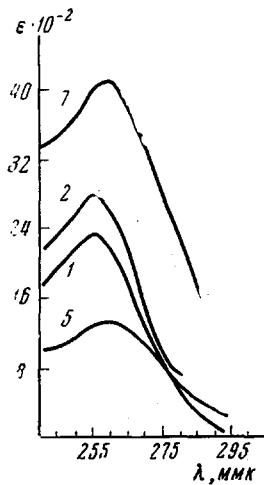


Рис.

Рис. 1. УФ-спектры сополимеров ДЭБ с ММА (1, 2) и ДЭБ со стиролом (5, 7). Здесь и на рис. 3 номера опытов соответствуют номерам образцов в табл. 1

Рис. 2. ИК-спектр сополимера ДЭБ со стиролом

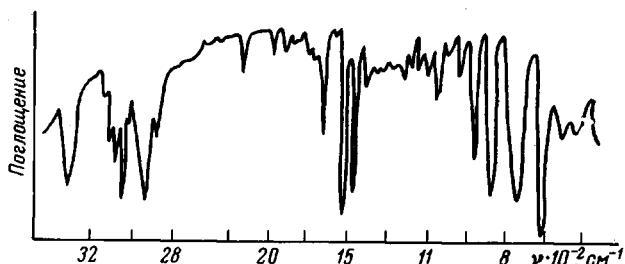


Рис. 2

Метод определения основан на разложении вещества, содержащего алcoxигруппы (например CH_3O) в простых и сложных эфирах, концентрированной иодистоводородной кислотой с образованием иодистого алкила. Количество алcoxигрупп находили путем иодометрического титрования. Состав сополимеров ДЭБ со стиролом определяли с помощью УФ-спектроскопии по разработанному нами методу [5].

Электронные спектры полимеров снимали на спектрометре СФД-2; толщина кюветы 1 см; растворитель — хлороформ; концентрация $(1,0 - 2,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л.

ИК-спектры полимеров снимали на спектрометре UR-20 в области $700 - 3800 \text{ cm}^{-1}$. Образцы запрессовывали в таблетки с KBr по стандартной методике.

Характеристическую вязкость полимеров определяли в бензole при 30° на вискозиметре Уббелоде.

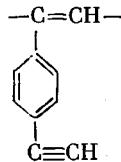
Результаты сополимеризации приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Реакционная способность ДЭБ в радикальной сополимеризации. ДЭБ может рассматриваться как монофункциональный мономер, содержащий в качестве заместителя этинильную группу при условии использования реакционных смесей с низким содержанием ДЭБ и прекращения реакции при низких степенях превращения во избежание образования геля (сшивки). К растущему полимерному радикалу присоединяется одна из этинильных групп ДЭБ, а другая становится «подвешенной», как обычный заместитель.

Структура сополимеров ДЭБ с ММА и стиролом была идентифицирована методами УФ- и ИК-спектроскопии (рис. 1, 2).

В ИК-спектрах сополимеров ДЭБ с ММА и стиролом (рис. 2) были обнаружены характеристическая полоса поглощения 2120 cm^{-1} , соответствующая этинильной группе, полоса двойной связи, сопряженной с бензольным кольцом — 1627 cm^{-1} , и полосы бензольного ядра для сополимера ДЭБ с ММА — 990 и 770 cm^{-1} , характерные для ДЭБ звена



В УФ-спектрах сополимеров ДЭБ с ММА наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом в области 255 мкм (рис. 1). Звенья сополимера, состоящие из ММА блоков, не поглощают в УФ-области. Следовательно, эта полоса может быть вызвана только ДЭБ звеном.

Состав сополимеров ДЭБ со стиролом определяли с помощью УФ-спектроскопии [5] по формуле

$$\text{ДЭБ, вес. \%} = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_{pc}}{\varepsilon_{pdEB} - \varepsilon_{pc}} \cdot 100,$$

где ε_{pc} ; ε_c — удельные коэффициенты погашения полистирола и сополимера ДЭБ со стиролом; ε_{pdEB} — удельный коэффициент погашения модельного ПДЭБ; причем ε_{pc} и ε_c — величины, найденные экспериментальным путем, ε_{pdEB} не соответствует звуна ДЭБ, так как в гомополимере ПДЭБ звенья сопряжены друг с другом.

Таблица 2

Сопоставление активностей ФА и n -ДЭБ $1/r_1$ по отношению к радикалам ПММА и ПС

Мономер (M_2)	Радикал (M_2)	
	ПММА·	ПС·
Фенилацетилен- <i>n</i> -ДЭБ	1,235 [5] 1,640	2,940 [6] 0,849

В качестве модельного ПДЭБ нами был использован сополимер ДЭБ с ММА с низким содержанием звеньев ДЭБ (опыты 1—3, табл. 1). ε_{pdEB} — величина расчетная, выводится по формуле

$$\varepsilon_{pdEB, \text{мол. \%}} = \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_{PMMA} \cdot c_{PMMA}}{c_{DEB}} \cdot M,$$

где ε_c , ε_{PMMA} — удельные коэффициенты погашения сополимера и полиметилметакрилата соответственно, $\varepsilon_{pdEB, \text{мол. \%}}$ — мольный коэффициент погашения модельного ПДЭБ, c_{DEB} , c_{PMMA} — содержание звеньев ДЭБ и ММА звеньев в сополимере ДЭБ с ММА, вес. %, M — молекулярный вес ДЭБ.

При радикальной сополимеризации бинарных систем гомополимер может образоваться только после израсходования одного из мономеров и в случае, если абсолютные константы роста равны нулю.

Известно, что при термической полимеризации ДЭБ всегда образуются нерастворимые, спитые полимеры [3]. Полученные нами продукты были хорошо растворимы, что исключало присутствие ПДЭБ. Следовательно, обнаруженные в УФ- и ИК-спектрах продуктов характеристические полосы поглощения двойной и тройной связей, сопряженных с бензольным ядром, являются подтверждением образования сополимеров ДЭБ. Наличие сополимера, в свою очередь свидетельствует о том, что константы перекрестного роста не равны нулю, и исключает возможность образования примесей полистирола и ПММА.

Расчет констант сополимеризации проводили по дифференциальному уравнению состава сополимера

$$r_1 = \frac{2M_2}{M_1} \left\{ \frac{m_1}{m_2} \left(1 + \frac{2M_2}{M_1} r_2 \right) - 1 \right\},$$

в котором исходная концентрации ДЭБ принята удвоенной, так как в реакцию может вступать любая из этинильных групп.

При этом можно определить только одну константу сополимеризации r_1 , так как имеем реакционные смеси, сильно обогащенные сомономером (M_1).

При определении констант график зависимости r_1 от r_2 представляет собой линию с незначительным наклоном. Следовательно, для определения

константы r_1 пересечение с прямыми, соответствующими опытами с высоким содержанием ДЭБ в исходной смеси, не требуется.

Для бинарной системы ММА (M_1) — ДЭБ (M_2) $r_1 = 0,606 \pm 0,15$ и для системы стирол (M_1) — ДЭБ (M_2) $r_1 = 1,18 \pm 0,1$. Константа r_2 не может быть точно определена, как отмечалось ранее [5], вследствие того, что радикал, образуемый ДЭБ, изменяет свою активность, вступая в сопряжение с предпоследним звеном ДЭБ в растущей цепи.

Введение этинильной группы в *пара*-положение бензольного ядра ФА повышает активность ФА по отношению к ПММА радикалу и понижает активность его по отношению к полистирольному радикалу (табл. 2).

Графическое определение констант сополимеризации для бинарных систем ММА (M_1) — ДЭБ (M_2) (опыты 1—3) и стирол (M_1) — ДЭБ (M_2) (опыты 4—7) показано на рис. 3.

Выводы

- Исследована радикальная сополимеризация *p*-диэтинилбензола в бинарных системах с метилметакрилатом и стиролом и определена константа относительной активности r_1 для указанных систем.
- Структура полученных сополимеров изучена методами УФ- и ИК-спектроскопии.
- Показано, что введение в фенилацетилен этинильной группы в *пара*-положение бензольного ядра приводит к увеличению активности фенилацетилены по отношению к метилметакрилатному радикалу и понижению активности по отношению к полистирольному радикалу.

Ленинградский
электротехнический институт связи
им. М. А. Бонч-Бруевича

Поступила в редакцию
26 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
- И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Высокомолек. соед., 4, 174, 1962.
- М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2450.
- J. Malinsky, J. Klaban, K. Dusek, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 34, 711, 1969.
- А. Х. Узбекова, В. В. Разумовский, Высокомолек. соед., A14, № 5, 1972.
- А. С. Най, J. Organ. Chem., 25, 637, 1960.
- В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, изд-во «Химия», 1967, стр. 148.

RADICAL COPOLYMERIZATION OF *p*-DIETHYNYLBENZENE WITH VINYL MONOMERS

A. Kh. Uzbekova, V. V. Razumovskii

Summary

A study has been made of radical copolymerization of *p*-diethynylbenzene with methyl methacrylate and styrene in binary systems. The constants r_1 for the systems investigated have been determined.

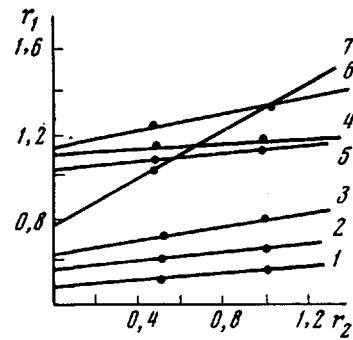


Рис. 3. Графическое определение констант сополимеризации для бинарных систем ММА — ДЭБ (1—3) и стирол — ДЭБ (4—7)