

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 8

УДК 541.64:542.952:547.314

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

A. X. Узбекова, B. B. Разумовский

Исследуя сополимеризацию фенилацетиlena (ФА) с метилакрилатом, акрилонитрилом, 2-винилпиридином в бинарных системах, Доук [1] и Прайс [2] пришли к выводу, что ФА и его производные являются сильными ингибиторами радикальной полимеризации винильных мономеров. В недавно опубликованных работах Хигашиура и Ойва [3] приводятся результаты кинетического исследования полимеризации стирола (Ст) и метилметакрилата (ММА) в присутствии ФА и его производных. ФА рассматривался ими не как сомономер, а как высокоэффективный ингибитор.

В настоящей работе мы исследовали поведение ФА при радикальной сополимеризации со Ст и MMA и его ингибирующую способность.

Экспериментальная часть

ФА синтезировали по методу [4], очищали, переводя в ацетилинайд серебра. Регенерированный ФА перегоняли под вакуумом, n_D^{20} 1,5488, степень чистоты, определенная хроматографически, 99,9%.

Ст очищали вакуумной перегонкой в токе азота, n_D^{20} 1,5464.

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

Сополимеризацию ФА с MMA и Ст проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона при 60°. В качестве инициатора использовали α,α'-динитрил азоизомасляной кислоты (0,1 мол. %).

Сополимеры ФА с MMA выделяли из реакционной смеси трехкратным переосаждением из ацетонового раствора в метанол. Сополимеры ФА со Ст выделяли трехкратным переосаждением из бензольного раствора в петролейный эфир. Сополимеры лиофильно высушивали до постоянного веса. Состав сополимеров ФА с MMA (таблица) определяли по анализу на содержание метоксигрупп [5]. Состав сополимеров ФА со Ст (таблица) определяли методом УФ-спектроскопии при $\lambda_{\text{макс}} = 244 \text{ мкм}$, так как малое различие в содержании углерода и водорода в исходных мономерах исключает возможность определения с помощью элементарного анализа.

Электронные спектры полимеров снимали на спектрофотометре СФД-2, используя 1—2·10⁻³ M раствор в хлороформе при толщине кюветы 1 см.

ИК-спектры полимеров снимали на спектрофотометре UR-20 в области 700—3800 см^{-1} . Образцы использовали в виде таблеток в КВг. В ИК-спектрах сополимеров были обнаружены характеристические полосы: 1627 см^{-1} , соответствующая двойной связи, сопряженной с бензольным кольцом и полосы бензольного кольца — 1600, 1570, 770, 990 см^{-1} , которые подтверждают наличие структуры стирольного типа, присущего фенилацетиленовому звену.

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

Определение состава сополимеров фенилацетиленса со стиролом методом УФ-спектроскопии. Сополимеры ФА со Ст были получены рядом авторов [1, 6], но состав их не был определен, так как обычные методы анализа для этого непригодны.

При определении состава сополимеров методом УФ-спектроскопии необходимо знать удельные коэффициенты погашения $\varepsilon_{\text{уд}}$ каждого из мономерных звеньев.

Сополимеризация фенилацетиlena с метилметакрилатом и стиролом *

Опыт, №	M ₁ ⁰	M ₂ ⁰	Время сополимеризации, часы	Выход сополимера		M ₁	M ₂	Содержание M ₂ ⁰ в сополимере, %	Содержание групп CH ₂ O в сополимере	ε _{уд} сополимеров	ε звена ФА	[η]	
	мол. доли	г		%	мол. доли	мольный	удельный						
М М А (M₁) — ФА (M₂) **													
1	0,9294	0,0706	3,75	1,8	21,00	0,7595	0,0553	8,39	28,40	1,969	2320	22,71	1,14
2	0,8927	0,1073	1,42	0,40	6,50	0,8389	0,1003	11,71	27,37	2,658	2264	22,17	1,00
3	0,9488	0,0512	0,75	0,64	7,49	0,8790	0,0461	6,94	28,85	1,572	2217	21,71	—
4	0,9222	0,0778	0,66	0,39	5,59	0,8706	0,0733	8,20	28,46	—	—	—	—
5	0,5967	0,4033	28,00	0,133	4,65	0,6914	0,3086	31,29	21,30	8,879	2823	28,22	0,24
6	0,7931	0,2069	58,00	0,67	25,89	0,5774	0,1632	17,14	25,68	5,169	2913	29,82	0,39
Стирол (M₁) — ФА (M₂) ***													
7	0,8995	0,1005	8,00	0,370	4,99	0,8001	0,1999	19,68	—	6,712	—	—	—
8	0,9019	0,0981	8,00	0,632	8,57	0,8103	0,1997	18,67	—	6,432	—	—	—
9	0,9337	0,0663	5,75	0,527	6,65	0,8468	0,1532	15,07	—	4,405	—	—	0,74
10	0,9389	0,0611	0,91	0,03	0,435	0,8523	0,1477	14,52	—	4,288	—	—	—
11	0,4218	0,5782	146,00	0,03	1,243	0,4570	0,5430	53,82	—	16,193	—	—	—

* M₁⁰, M₂⁰ — содержание компонентов в исходной смеси.

** M₁, M₂ — содержание компонентов в реакционной смеси на данной глубине превращения.

*** M₁, M₂ — состав сополимера, содержание звеньев.

ε_{уд} звеньев Ст можно принять равным ε_{уд} полистирола (ε_{уд} пс). Что касается ε_{уд} звеньев ФА (ε_{уд} ФА), то эта величина должна быть различной в зависимости от того, входят ли в сополимер изолированные или последовательно соединенные звенья ФА. В последнем случае из-за сопряжения двойных связей ε_{уд} ФА будет выше.

ε_{уд} ФА рассчитывают из ε_{уд} сополимеров ФА с ММА известного состава. Оказалось, что при малых содержаниях звеньев ФА (до 10%) в сополимере ε'_{уд} ФА = 22,20. Так как эта величина практически не зависит от состава сополимера при малом содержании в нем ФА, то можно принять, что ε'_{уд} ФА относится к поглощению одного изолированного звена ФА в этих сополимерах. Если содержание звеньев ФА в сополимере ФА — ММА составляет ~ 17—31%, то ε_{уд} ФА = 29,02. По-видимому, эта величина характеризует поглощение блоков, состоящих из двух звеньев ФА, так как в указанной области состава сополимера ε_{уд} ФА практически постоянна.

Концентрацию звеньев ФА (в вес. %) в сополимерах ФА — Ст вычисляли по формуле

$$\epsilon_{\text{ФА}} = \frac{\epsilon_{\text{уд соп}} - \epsilon_{\text{уд пс}}}{\epsilon_{\text{уд ФА}} - \epsilon_{\text{уд пс}}} \cdot 100,$$

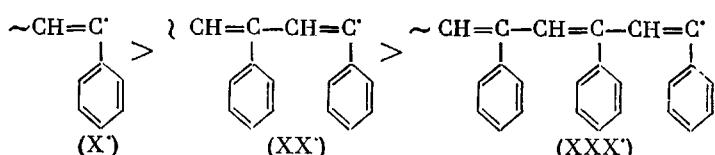
где ε_{уд соп} — ε_{уд} сополимера. В эту формулу вместо ε_{уд} ФА подставляли ε_{уд}'_{ФА} или ε_{уд}''_{ФА} в зависимости от содержания ФА в сополимере.

Результаты и их обсуждение

Определение констант сополимеризации. Отличие ФА от обычных vinylльных мономеров можно выявить уже при рассмотрении элементарных реакций роста и обрыва цепи при гомо- и сополимеризации.

В обычную кинетическую схему необходимо включать еще реакции для учета влияния предпоследних фенилацетиленовых звеньев на активность полимерного фенилацетиленового радикала.

Действительно, в связи с увеличением степени сопряжения активность фенилацетиленовых радикалов должна резко уменьшаться в ряду



Однако вероятность образования этих радикалов должна зависеть от концентрации ФА в реакционной смеси и от величины соответствующих констант скоростей реакций.

Как известно, для определения константы сополимеризации используют реакционные смеси, попеременно обогащенные то одним, то другим сомономером. Именно таким способом Доук, Прайс и Грин, используя обычное уравнение состава, определили константы сополимеризации r_1 и r_2 ФА (M_1) с некоторыми винильными мономерами (M_2).

Однако константа r_2 в этом случае не может быть достоверно определена при помощи обычного уравнения состава сополимера, в котором не учитывается зависимость активности ФА-радикала от числа предпоследних звеньев ФА.

При оценке константы r_1 нужно применять реакционные смеси с низким содержанием ФА, чтобы свести к минимуму вероятность протекания реакций, в которых участвует радикал ФА, сопряженный с предыдущим звеном ФА.

Из экспериментальных данных найдены значения констант сополимеризации r_1 для систем $MMA(M_1) — FA(M_2)$ и $Ct(M_1) — FA(M_2)$, которые соответственно равны $0,81 \pm 0,1$ и $0,34 \pm 0,01$.

Специфическая особенность ФА как ингибитора проявляется в том, что активность его в реакции присоединения к полимерным радикалам близка к активности обычных сопряженных винильных мономеров. Образующийся в результате реакции радикал по стабильности близок к радикалам ингибиторов. Следовательно, ФА надо рассматривать как сомономер со слабо выраженным ингибирующим действием. Его ингибирующее действие становится заметным лишь в том случае, если он присутствует в реакционной смеси в значительных количествах (~ 15—30%).

Хигашиура и Ойва считают ФА высокоэффективным ингибитором. Расчитанный нами по их данным параметр ингибирования F^* , характеризующий эффект замедления полимеризации, колеблется в пределах от 0,16 до 4,3. Так, для полимеризации стирола в присутствии 1,4—5,6% ФА $F = 0,16—1$, а для полимеризации MMA в присутствии 1,6—6,7% ФА $F = 1,1—4,3$. Как известно, для обычных ингибиторов эта величина составляет $10^2 — 10^3$ [8].

Вместе с тем, рассчитанный нами по данным Хигашиура и Ойва [3] фактор Φ , характеризующий различие между константой перекрестного обрыва и константами обрыва при взаимодействии одноименных радикалов мономера и ингибитора, равен ~3. Последняя величина характерна, скорее, для сополимеризации, чем для ингибирования [9].

Выходы

1. Проведена радикальная сополимеризация фенилацетилена в бинарных системах с метилметакрилатом и стиролом.
2. Определены константы r_1 для указанных бинарных систем.
3. На основании рассмотрения литературных данных и экспериментальных результатов показано, что фенилацетилен выступает в радикальной сополимеризации как сомономер, обладающий слабым ингибирующим действием.

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

Поступила в редакцию
18 VI 1970

$$* F = \frac{1 - y^2}{y}; \quad y = \frac{v [M_0]}{v_\infty [M]}, \quad \text{где } [M]v \text{ и } v_\infty, [M_0] — \text{концентрация моно-}$$

мера и скорость полимеризации в присутствии и в отсутствие ингибитора соответственно [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. K. W. Doak, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4681, 1950.
 2. C. C. Price, C. E. Greene, J. Polymer Sci., **6**, 111, 1951.
 3. K. Higachiura, M. Oiwa, J. Polymer Sci., **6 A-1**, 1857, 1968.
 4. H. Fisselmann, K. Sasse, Chem. Ber., **89**, 1786, 1956.
 5. А. И. Лебедева, Н. А. Платонова, Ж. аналит. химии, **23**, 775, 1968.
 6. F. M. Lewis, F. R. Mayo, Industr. and Engng Chem., Anal. Ed., **17**, 134, 1945.
 7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 155.
 8. Там же, стр. 150.
 9. Там же, стр. 142, 157.
-

RADICAL COPOLYMERIZATION OF PHENYLACETYLENE WITH VINYL MONOMERS

A. Kh. Uzbekova, V. V. Razumovskii

Summary

The radical copolymerization of phenylacetylene with methyl methacrylate and styrene has been carried out and the copolymerization constants r_1 have been determined. On the basis of the results obtained as well as from the literature data, phenylacetylene can be considered as a comonomer with a weak inhibiting action in the copolymerization reaction.
