

7. К. А. Андрианов, И. Соучек, Л. М. Хананашвили, Л. Амбруш, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 606.
8. К. А. Андрианов, Л. А. Гаврикова, Е. Ф. Родионова, Высокомолек. соед., А13, 937, 1971.
9. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Л. А. Лейтес, Б. Д. Лаврухин, А. М. Евдокимов, Высокомолек. соед., В16, 330, 1974.
10. Iwao Ojima, Mitsoru Nihonyagi, Chem. Lett., 1973, 501.

УДК 541.64:542.952

СТРУКТУРА, ПАРАМЕТРЫ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И АКТИВНОСТЬ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Чернобай А. В.

По активности винильные мономеры делятся на две группы — быстро реагирующие с макрорадикалами мономеры, в которых двойная связь сопряжена с кратными или ароматическими связями заместителей, и медленно реагирующие остальные мономеры [1].

Развивая эти представления, нам кажется целесообразным классифицировать мономеры в зависимости от характера сопряжения π -электронов винильной группы с заместителем. При этом мономеры делятся на три группы: первая группа с π - σ -сопряжением; вторая группа — с π - p - и π - p - π -сопряжением и третья группа с π - π -сопряжением.

Классификация мономеров по признаку родства электронного состояния реакционного центра имеет несомненные преимущества перед другими типами классификаций. В этом случае химическое строение ряда мономеров меняется постепенно без кардинального изменения реакционного центра, а следовательно, и структуры переходного состояния.

Сравнение активностей мономеров внутри таких рядов является вполне правомерным. Сравнение же мономеров из разных рядов, отличных и по химическому строению, и по электронному состоянию реакционного центра, может привести к ошибочным заключениям.

Поэтому в настоящей работе основное внимание уделено внутргрупповому сравнению активностей мономеров в реакциях полимеризации и сополимеризации.

В таблице даны наиболее характерные представители всех трех групп мономеров, их активности к стирольному макрорадикалу, общие активности в полимеризации и активности в росте полимерных цепей. Там же приведены константы передачи цепи через бензол мономеров различных групп.

Для составления таблицы константы сополимеризации, роста полимерных цепей и передачи цепи через бензол использованы данные работ [1, 6], а общие константы полимеризации получены экспериментально.

Рассматривая данные таблицы, можно прийти к заключению, что увеличение факторов сопряжения q и полярности ϵ по Швану и Прайсу [2] повышает внутргрупповую активность мономеров к стирольному макрорадикалу.

Что касается влияния фактора q , то это естественно, так как повышение степени сопряжения в молекуле мономера (увеличение q) сильно стабилизирует вновь образующийся радикал. Повышение же активности с ростом ϵ связано с полярным взаимодействием легко поляризующегося макрорадикала с β -углеродным атомом молекулы мономера, электроотрицательность которого возрастает.

Параметры сополимеризации и активности в гомо- и сополимеризации различных групп винильных мономеров*

Мономер	ϵ	q	$1/r_1$	K	k_p	k_{π}
Первая группа мономеров с $\pi - \sigma$-сопряжением						
Изобутилен	-8,8	19	0,00	M	M	
Гексен-4	-8,3	13	0,00	M	M	
Аллилацетат	-6,0	21	0,01			
Этилен	-0,1	9			242(83°)	21
Аллилхлорид	+0,8	25	0,03	M	M	20
Вторая группа мономеров с а) $\pi - p$-сопряжением						
Винилэтиловый эфир	-10,0	3	0,01	M	M	
Метилвинилсульфид	-9,0	81	0,20	-	-	
Винилхлорид	-0,8	35	0,06	-	9500(60°)	5**
Винилбромид	+0,6	10	0,06	-	-	
6) $\pi - p - \pi$ -сопряжением						
Винилпирролидон	-10,1	52	0,12	18,9	4760(60°)	
Винилацетат	-2,3	23	0,02	24,1	9500(60°)	3
Винилтрифторацетат	+6,3	32	0,17	-	-	
N-ванилкарбазол	+6,9	52	0,18	94,5	-	
Третья группа мономеров с а) $\pi - \pi$-сопряжением						
Бутадиен	-5,0	116	1,3	-	100(60°)	
Хлоропрен	-3,1	135	19,0	-	220(40°)	
n-Диметиламиностирол	-11,0	106	0,98	-	-	
n-Метоксистирол	-7,7	106	0,86	-	71(30°)	
Стирол	-5,0	100	1,00	9,4	106(30°)	0,018
n-Хлорстирол	-2,9	93	1,35	20,8	150(30°)	
n-Бромстирол	-2,7	100	1,44	22,8	186(30°)	
n-Цианстирол	+1,7	110	3,57	-	219(30°)	
n-Нитrostирол	+2,7	113	5,26	25,3	-	
2-Ванилнафталин	-1,5	87	2,00	18,0	-	
2-Винилпиридин	+1,9	94	1,60	20,2	96(25°)	
4-Винилпиридин	+3,0	116	5,70	-	-	
б) $\pi - \pi$ -сопряжение (гетероатом)						
Метилметакрилат	+1,5	87	1,90	37,8	512(25°)	0,075
Метилакрилат	+3,8	81	2,20	105,0	1580(25°)	0,045
Бутилакрилат	+7,1	87	2,50	127,0	3800(28°)	
Акрилонитрил	+7,1	87	3,50	-	14500(25°)	
Метилвинилкетон	+4,0	90	3,50	-	-	

* ϵ — полярный фактор Швана и Прайса, % к элементарному заряду; q — фактор сопряжения Швана и Прайса, % к сопряжению фенильной группы в стирольном макрорадикале; $1/r_1$ — относительная активность мономера к стирольному макрорадикалу при 60°; K — общая константа скорости полимеризации первого порядка $K \cdot 10^4$ ми $^{-1}$ при 70° в N,N-диметилформамиде; k_p — константа роста цепи; $k_{\pi} \cdot 10^4$ — константа передачи цепи через бензол при 60°.

** В 2,4-дихлорпентане.

Примечание. M — малоактивен в радикальной гомополимеризации.

Антибатное изменение полярности и сопряжение приводит к конкурентному влиянию этих факторов на активность молекулы мономера по отношению к стирольному макрорадикалу.

Фактор сопряжения q увеличивается в порядке нумерации групп $1 < 2 < 3$. В соответствии с этим увеличивается активность молекул мономеров к макрорадикалу, а активность макрорадикалов падает в таком же порядке. Об этом свидетельствует снижение констант передачи цепи в ряду групп мономеров $1 > 2 > 3$ (таблица).

Знак заряда макрорадикала в этом случае не изменяет характера групповой активности мономеров к макрорадикалу, что можно заметить, рассматривая данные [1, 3].

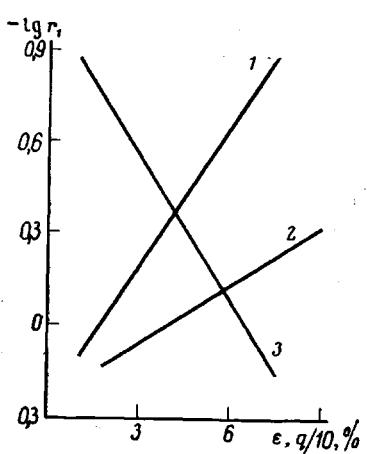


Рис. 1

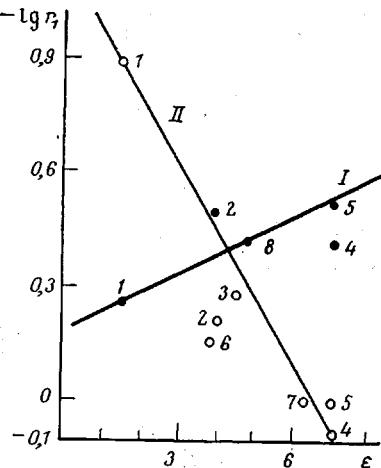


Рис. 3

Рис. 1. Активность ряда винильных мономеров:

1 — к электроположительному макрорадикалу при $\varepsilon = \text{const}$ и увеличивающемуся q ; 2 — электроположительному макрорадикалу при $q = \text{const}$ и увеличивающемся ε ; 3 — электроотрицательному макрорадикалу при $q = \text{const}$ и увеличивающемся ε

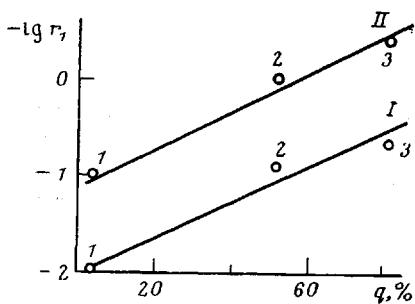


Рис. 2

Рис. 2. Активность мономеров второй группы:

1 — винилэтилового эфира; 2 — N-винилкарбазола; 3 — метилвинилсульфид; I — к стирольному радикальному звену; II — метилакрилатному радикальному звену

Рис. 3. Активность мономеров третьей (б) группы:

1 — метилметакрилата; 2 — метилюнилинетона; 3 — акролеина; 4 — бутилакрилата; 5 — акрилонитрила; 6 — метилакрилата; 7 — акриламида; 8 — метакрилонитрила; I — к стирольному радикальному звену; II — акрилонитрильному радикальному звену

Теоретические зависимости, описывающие влияние сопряжения и полярности на активность мономера к радикалу А, можно вывести из уравнения [1]

$$A = -\lg r_1 = \frac{1}{T} [6,79(q_2 - q_1) + 3,63(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)],$$

где r_1 — первая константа сополимеризации мономера со стандартным макрорадикалом; q_1 и q_2 — фактор сопряжения стандартного и исследуемого мономера по Швану и Прайсу; ε_1 и ε_2 — полярный фактор по Швану и Прайсу стандартного и исследуемого мономера.

При постоянной ε_2 и увеличивающемся q_2 активность мономера определяется только значением q_2 (прямая 1, рис. 1). Это подтверждается данными, представленными на рис. 2. Винилэтиловый эфир, N-винилпирролидон и метилвинилсульфид имеют весьма близкие значения ε , соответственно равные -10 , -10 и -9% , и увеличивающиеся значения q , равные 3 , 52 и 81% соответственно. Активности их к стирольному и метилакрилатному макрорадикалам изменяются линейно с положительным углом наклона прямой.

При постоянной величине q_2 и повышении ε_2 активность мономеров линейно увеличивается к электроположительному макрорадикалу (прямая 2, рис. 1) и линейно снижается к электроотрицательному макрорадикалу (прямая 3, рис. 1).

Примером такого ряда мономеров являются мономеры третьей группы (б). Они имеют близкие значения q (80–90%) и увеличивающуюся ε_2 . На рис. 3 показана их активность к электроположительному (стирольному) и электроотрицательному (акрилонитрильному) макрорадикалам. Характер наклона корреляционных прямых совпадает с предполагаемыми.

Рассматривая групповую активность мономеров в гомополимеризации, можно заметить, что более активными являются мономеры с сопряженными связями — вторая и третья группа, причем общая активность мономеров в гомополимеризации изменяется симбатно активности их в реакциях роста полимерных цепей.

Внутригрупповая активность увеличивается с ростом ε . Видимо, это объясняется поляризостью концевого звена макрорадикала в переходном состоянии реакции роста цепи [4].

Следовательно, важными условиями определяющими активность мономеров в полимеризации, являются сопряжение π -электронов винильной группы с p - или π -электронами заместителя и величина дробного заряда β -углеродного атома винильной группы молекулы мономера, с увеличением которой активность мономеров в гомополимеризации увеличивается.

Изученные зависимости дают возможность оценивать кинетическое поведение мономеров в реакциях полимеризации и сополимеризации.

Таким образом, классификация мономеров по характеру сопряжения винильной группы с заместителем позволяет более глубоко изучить влияние полярности и сопряжения на активность мономеров в процессе полимеризации.

Мономеры. Гексен-1, аллилацетат, винилэтиловый эфир, винилацетат, N-винилпирролидон, N-винилкарбазол, метилметакрилат, метилацрилат, бутилакрилат и акрилонитрил использовали реактивные.

Производные стирола синтезированы по методикам, описанным в [5].

Очистку мономеров производили обычными способами — фракционной разгонкой, перекристаллизацией. Константы очищенных мономеров соответствовали литературным данным [5].

В качестве растворителя применяли N,N-диметилформамид с т. кип. 153°/760 тор и n_D^{20} 1,4269. Как инициатор применяли ДАК, дважды перекристаллизованный из метанола с т. пл. 103°. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим способом.

Отделение стеклопластиков
Всесоюзного электротехнического института
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
17 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, «Химия», т. 1, 1965, стр. 271.
2. T. Swan, C. Price, J. Polymer Sci., 40, 457, 1959.
3. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 98.
4. А. В. Черновай, Высокомолек. соед., A16, 2217, 1974.
5. Г. С. Колесников, Синтез винильных ароматических и гетероциклических соединений, Изд-во АН СССР, 1960.

УДК 541.64:532.5

ИЗУЧЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ ИЗМЕНЕНИЙ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИ-Н-ФЕНИЛМАЛЬМИДА

Гречановский В. А., Клер Н. И., Мигунова И. И.,
Жданова Н. С., Иванов В. С.

В исследованиях [1, 2], посвященных изучению гибкости макромолекулярных цепей полимальмидов, полученных при радиационном инициировании, было показано, что эти полимеры по своему строению относятся к полулестничным. Кроме того, в литературе неоднократно отмечалось, что характерной чертой растворов полимеров на основе мальмимда и его производных в ДМФ является наличие красной окраски, углубляющейся