

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1981

УДК 541.64 : 547.538.893

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИЛЬБЕНА СО СТИРОЛОМ И АЦЕНАФТИЛЕНОМ

Шепелева А. И., Безуглый В. Д.

Проведено изучение температурной зависимости констант бинарной радикальной сополимеризации стильтбена со стиролом и аценафтиленом в интервале температур 70–140°. Определены разности энергий и энтропий активации и отношение предэкспонентов констант скоростей элементарных реакций роста цепи. Показано влияние стерического эффекта на присоединение мономера и радикала стильтбена в процессе реакций роста цепи. Для системы стильтбен – стирол определены предэкспоненциальные множители и стерические факторы константы скоростей элементарных реакций роста цепи.

Изучение температурной зависимости констант сополимеризации дает в определенной мере информацию о том, какие структурные факторы оказывают влияние на реакционную способность мономеров в реакции сополимеризации [1, 2]. Такая методика исследования представляет особый интерес в случае пар мономеров с резко различающейся реакционной способностью, для которых $10 < r < 0,1$, поскольку для них следует ожидать наиболее значительного влияния температуры на константы сополимеризации [1–3]. Однако в настоящее время подобных систем исследовано еще весьма мало [2, 4–9].

В данной работе изучена температурная зависимость констант бинарной радикальной сополимеризации стильтбена (M_2) со стиролом (M_1) и аценафтиленом (M_1), и на основании полученных данных показано влияние стерического эффекта на процесс сополимеризации стильтбена.

Характеристики исходных веществ – стирола, аценафтилена, транс-стильтбена, ДАК, ДМФ – указаны в работе [10]. Дитолилметан (ДТМ) очищали по методике [11], он имел $T_{пл} = 30^\circ$, $T_{кип} = 298^\circ$, $n_D^{20} = 1,5665$, $d_4^{20} = 0,9870$.

Сополимеризацию стильтбена со стиролом и аценафтиленом проводили в среде ДМФ при 110° и в ДТМ при 140° . Методика проведения сополимеризации была такой же, как и при 70° [10]. Предварительно, на примере сополимеризации стильтбена со стиролом в ДМФ и толуоле при 70° , нами было установлено отсутствие влияния растворителя на поведение исследуемых систем в реакции сополимеризации. В качестве инициатора при всех температурах, как и в работах [5–8], нами был использован ДАК (1,75 % от веса мономеров). Поскольку с ростом температуры время распада инициатора резко падает, нами было значительно сокращено время полимеризации при 110 и 140° (до 0,5–1,0 час при 140°). Суммарная концентрация мономеров в растворе составляла 10 вес. %. Анализ мономеров проводили полярографическим методом (аценафтилен, стильтбен) и рутно-ацетатным методом (стирол), как и в работе [10].

Данные, полученные при сополимеризации стильтбена со стиролом и аценафтиленом при 110 и 140° , приведены в табл. 1. Графики зависимости состава исходной смеси мономеров при всех исследованных температурах для обеих систем идентичны и имеют такой же вид, как и в случае сополимеризации при 70° [10]. С повышением температуры в обеих системах содержание стильтбена в составе сополимера падает.

В табл. 2 представлены константы сополимеризации, рассчитанные из данных табл. 1 с помощью интегрального уравнения состава сополимера

Таблица 1
Данные о сополимеризации стилюбена (M_2) при двух температурах

M_2^0 , мол. доли	M_2 , мол. доли	m_2 , мол. %	M_2^0 , мол. доли	M_2 , мол. доли	m_2 , мол. %
Стирол — стилюбен (110°)			Аценафтилен — стилюбен (110°)		
0,100	0,091	2,6	0,099	0,086	3,3
0,198	0,180	5,1	0,202	0,186	4,0
0,348	0,320	8,7	0,350	0,326	8,0
0,502	0,464	14,8	0,498	0,466	13,8
0,647	0,602	21,7	0,653	0,620	18,6
0,802	0,757	30,2	0,805	0,772	27,3
0,901	0,854	44,3	0,907	0,850	39,3
Стирол — стилюбен (140°)			Аценафтилен — стилюбен (140°)		
0,101	0,086	2,5	0,108	0,095	2,0
0,199	0,176	4,4	0,214	0,194	3,4
0,348	0,302	10,3	0,370	0,329	8,3
0,501	0,448	15,0	0,520	0,468	12,8
0,648	0,608	17,0	0,671	0,625	16,0
0,802	0,754	25,4	0,817	0,763	27,5
0,901	0,861	37,0	0,914	0,881	35,5

Таблица 2

Кинетические параметры температурной зависимости констант сополимеризации стилюбена (M_2) со стиролом (M_1) и аценафтиленом (M_1)

M_1^*	Константы сополимеризации при T°			$E_{11}-E_{12}$, кДж/моль	$\Delta S_{11}^{\neq}-\Delta S_{12}^{\neq}$, дж/моль·град	A_{11}/A_{12}
	70	110	140			
Стирол	$5,17 \pm 0,30$	$5,76 \pm 0,33$	$7,23 \pm 0,45$	$5,5 \pm 1,4$	$29,4 \pm 4,8$	$34,34$
Стильбен	$0,033 \pm 0,070$	$0,029 \pm 0,060$	$0,022 \pm 0,55$	$-6,6 \pm 2,2$	$-47,4 \pm 5,9$	$3,38 \cdot 10^{-8}$
Аценафтилен	$5,38 \pm 0,18$	$7,34 \pm 0,19$	$11,23 \pm 0,66$	$11,9 \pm 2,6$	$48,5 \pm 6,8$	$339,0$
Стильбен	$0,027 \pm 0,034$	$0,012 \pm 0,033$	$0,007 \pm 0,064$	$-22,2 \pm 0,5$	$-94,8 \pm 1,7$	$1,13 \cdot 10^{-8}$

* Каждый мономер пары рассматривается по очереди как мономер M_1 .

графическим путем по методу Штрайхмана [12]. В этой же таблице для сравнения приведены определенные нами ранее значения констант сополимеризации исследуемых систем при 70° [10].

Полученные результаты показывают, что с повышением температуры характер изменения констант сополимеризации в обеих системах одинаков: величины r_1 повышаются, а r_2 поникаются, стремясь еще более отклоняться от единицы. На рисунке в качестве примера показаны графики зависимости $\lg r_1$ и $\lg r_2$ от обратной температуры для системы стирол — стилюбен.

На основании зависимости $\lg r$ от $1/T$ графически с помощью регрессионного анализа [13] нами были рассчитаны (табл. 2) разности энергий и энтропий активации элементарных реакций роста цепи, протекающих по типу гомополимеризации мономеров (присоединение мономера M_1 к радикалу $\sim R_1^\cdot$ и M_2 к $\sim R_2^\cdot$) и перекрестного присоединения мономеров к радикалам (M_1 к $\sim R_2^\cdot$ и M_2 к $\sim R_1^\cdot$), и отношение предэкспонентов A_{11}/A_{12} констант скоростей k_{11} и k_{12} данных реакций, равных $A_{11}/A_{12} = -P_{11}Z_{11}/P_{12}Z_{12}$ [1, 14], где P_{ij} — стерический фактор реакции роста цепи, Z_{ij} — фактор соударений, показывающий вероятность соударения друг с другом в течение 1 с двух реагирующих частиц в объеме 1 см^3 .

Как видно из рисунка, угол прямых температурных зависимостей констант сополимеризации r_1 и r_2 значителен, а величины как $(E_{11}-E_{12})$, так и $(E_{22}-E_{21})$ (табл. 2) для обеих систем достаточно высоки и, исходя из

знака, способствуют более предпочтительному присоединению мономера M_2 , по сравнению с мономером M_1 , к обоим типам полимерных радикалов ($\sim R_1^\cdot$ и $\sim R_2^\cdot$) в каждой системе. Это означает, что общая реакционная способность мономера стильтбена должна быть несколько выше, чем стирола и аценафтилена, вероятно, за счет более высокой энергии сопряжения [15].

При экстраполяции прямые температурной зависимости не проходят через начало координат, а отсекают на оси ординат значительные участки (рисунок). Величины разностей энтропий активации конкурирующих реакций роста цепи имеют высокие абсолютные значения, а предэкспоненциальные множители констант скоростей данных реакций различаются между собой на несколько порядков (табл. 2). Все это указывает на наличие в исследуемых реакциях значительного стерического эффекта. При этом в каждой системе значения $(\Delta S_{11}^\# - \Delta S_{12}^\#)$ и A_{11}/A_{12} свидетельствуют о преобладании реакции гомополимеризации мономеров M_1 (стирола, аценафтилена), а значения $(\Delta S_{22}^\# - \Delta S_{21}^\#)$ и A_{22}/A_{21} — о преимуществе реакции перекрестного присоединения мономера M_1 к радикалу $\sim R_2^\cdot$ — стильтбена.

Исходя из значений r_1 и r_2 , а также разностей энергий и энтропий активации, можно заключить, что при сополимеризации обеих исследуемых систем контролирующим является стерический эффект, в результате действия которого более высокая реакционная способность стильтбена не реализуется. При этом наименьшие пространственные затруднения наблюдаются в реакциях роста цепи, идущих по типу гомополимеризации мономеров M_1 , присоединение M_2 к $\sim R_1^\cdot$ стерически более затруднено, чем присоединение M_1 к $\sim R_1^\cdot$, а присоединение M_2 к $\sim R_2^\cdot$ более затруднительно, чем M_1 к $\sim R_2^\cdot$. Исходя из того, что стильтбен не гомополимеризуется по радикальному механизму [1, 2], следует предположить, что наибольшие пространственные препятствия наблюдаются в случае присоединения M_2 к $\sim R_2^\cdot$.

Таблица 3

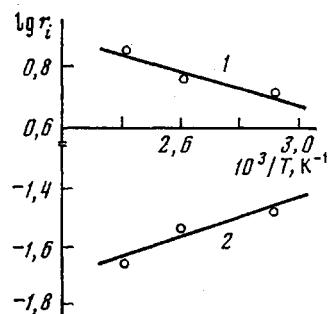
Данные расчета стерических факторов реакции сополимеризации стильтбена (M_2) со стиролом (M_1) по теории столкновений [14]

Тип присоединения	$\bar{u} \cdot 10^{-4}^*$, см/с	Сечение соударения $\sigma \cdot 10^{14}$, см	$Z \cdot 10^{10}$, см ³ /с	$P \cdot 10^7$	$A = PZ \cdot 10^{16}$, см ³ /с
$M_1 + \sim R_1^\cdot$	3,74	1,28	4,77	325,6	155,3
$M_2 + \sim R_1^\cdot$	3,32	1,45	4,81	9,401	4,523
$M_1 + \sim R_2^\cdot$	3,32	1,54	5,11	9,401	4,804
$M_2 + \sim R_2^\cdot$	2,84	1,73	4,91	0,0331	0,01625

* Средняя относительная скорость движения мономера и конца радикала при 70°.

Для оценки величины стерического эффекта каждой элементарной реакции роста цепи при сополимеризации необходимо знание констант скоростей реакций гомополимеризации k_{11} и k_{22} мономеров M_1 и M_2 , которые бы дали возможность рассчитать значения констант скоростей реакций перекрестного роста цепи k_{12} и k_{21} . Для наших систем это не удается сделать из-за отсутствия способности стильтбена гомополимеризоваться по радикальному механизму.

Однако для системы стирол — стильтбен, для которой k_{11} стирола известна и равна $9,35 \cdot 10^6 \exp[-7250/RT]$ [15], мы попытались (табл. 3)



Зависимость $\lg r_1$ (1) и $\lg r_2$ (2) для случая сополимеризации стирола со стильтбеном (M_2) от обратной температуры

проводить оценку предэкспонентов A_{ij} и стерических факторов P_{ij} констант скоростей элементарных реакций роста цепи в соответствии с теорией столкновений по известным формулам [14], предположив, что стерические факторы реакций перекрестного роста цепи примерно равны, т. е. $P_{12} \approx P_{21}$.

Такое предположение было сделано нами исходя из теории Алфрея [1], согласно которой пространственные препятствия в переходном состоянии реакции роста цепи возникают за счет взаимодействия заместителей предпоследнего углеродного атома радикала с заместителями углеродного атома, образующего связь, в молекуле мономера.

Хотя можно предположить, что присоединению M_2 к $\sim R_i^+$ соответствует несколько более низкое значение стерического фактора, чем присоединению M_1 к $\sim R_2^+$, так как первому случаю соответствует большая потеря энтропии активации, поскольку в переходном состоянии реакции роста цепи более сложная по строению молекула стилябена должна терять большее число степеней свободы, чем молекула стирола.

Однако принятное нами допущение о равенстве стерических факторов реакций перекрестного роста цепи позволило нам, как показывает табл. 3, оценить стерический фактор и предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции гомополимеризации стилябена, провести которую практически не удается.

При этом при расчете параметра Z_{ij} [14] по теории столкновений для двух соударяющихся частиц — конца полимерного радикала и молекулы мономера — в качестве молекулярных масс использовали молекулярные массы мономеров (стирола, стилябена) и последнего звена радикала, а в качестве плотности — плотность мономеров и полимеров (полистирола, стилябена) при 70°.

Как видно из табл. 3, рассчитанные гипотетические предэкспоненциальный множитель A_{22} и стерический фактор P_{22} константы скорости гомополимеризации стилябена достаточно низки. Они оказались на четыре порядка ниже соответствующих значений для гомополимеризации стирола, а предэкспонент A_{22} в 547 раз меньше такого же значения для гомополимеризации легко полимеризующегося мономера — метилметакрилата ($A_{MMA}=8,884 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3/\text{с}$) [15].

Следовательно, несмотря на приближенный характер описания реакции радикальной сополимеризации с помощью теории столкновений, на принятное допущение о равенстве P_{12} и P_{21} и на достаточно высокие ошибки в определении констант r_2 , обычно характерные для таких систем [1], полученные значения P_{22} и A_{22} позволяют сделать заключение о том, что стерический эффект является основной причиной неспособности стилябена гомополимеризоваться по радикальному механизму.

Харьковский авиационный институт
им. Н. Е. Жуковского
Харьковский фармацевтический
институт

Поступила в редакцию
30 X 1979

Литература

1. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 54, 110.
2. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1519, 1948.
3. K. F. O'Driscoll, J. Macromolec. Sci., A3, 307, 1969.
4. I. W. Breitenbach, A. Schindler, C. Pflug, Monatsch. Chem., 81, 21, 1950.
5. C. A. Barson, M. S. Rizvi, Europ. Polymer J., 6, 241, 1970.
6. C. A. Barson, M. J. Turner, Europ. Polymer J., 9, 789, 1973.
7. C. A. Barson, Europ. Polymer J., 10, 917, 1974.
8. C. A. Barson, M. J. Turner, Europ. Polymer J., 10, 1053, 1974.
9. N. Simionescu, E. M. Călugăru, D. Feldman, Rev. Roumaine Chim., 17, 2013, 1972.
10. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, А. И. Шепелева, Л. И. Дмитриевская, Высоко-молек. соед., B11, 242, 1969.
11. В. Ф. Подужайло, Б. М. Красовицкий, Р. Л. Глобус, Авт. свид. 223973, 1964; Бюлл. изобретений, 1968, № 25, 60.

12. Г. А. Штрайхман, А. А. Банштейдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
 13. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, 1960.
 14. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 82.
 15. Х. С. Вагдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 290, 115, 119.
-

**STUDY OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF CONSTANTS
OF THE COPOLYMERIZATION OF STILBENE WITH STYRENE
AND ACENAPHTYLENE**

Shepeleva A. I., Bezuglyi V. D.

S u m m a r y

The temperature dependence of constants of binary radical copolymerization of stilbene with styrene and acenaphthylene in the temperature range 70-140° has been studied. The difference between energies and entropies of the activation and the ratio of preexponential factors for the rate constants of the elementary reactions of the chain growth were determined. The influence of the steric effect on the addition of stilbene monomer and radical during the chain propagation was shown. The preexponential factors and steric factors of the rate constants for the stilbene/styrene system were evaluated.
