

Кроме того, мы изучали взаимодействие каприлатов меди и магния с сополимером ИБМА — МАК методом ТГА. На термографических кривых смеси каприлата магния и сополимера наблюдали дополнительный эндо-термический пик в области 120° , в то время как на термограмме смеси каприлата меди и сополимера никаких дополнительных эффектов обнаружено не было.

У растворов сополимера ИБМА — МАК, структурированных каприлатом меди (физическое взаимодействие) и каприлатом бария (химическое взаимодействие), наблюдали различие в вязкостях при изменении нагрузок (рис. 3). Из рисунка видно, что в случае каприлата меди вязкость структурированного раствора при увеличении нагрузки резко уменьшается, а при снятии нагрузки она восстанавливается до прежних значений. В случае же каприлата бария вязкость раствора при изменении нагрузки практически не изменяется.

Поступила в редакцию
19 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Прошлякова, П. И. Зубов, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 20, 199, 1958.
2. Е. П. Копылов, Э. Г. Лазарянц, В. Г. Эпштейн, Высокомолек. соед., 7, 523, 1965.
3. Н. К. Киреева, Ю. Д. Семчиков, Труды по химии и химич. технологиям, вып. 3, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1975, стр. 47.

УДК 541.64:547(538.141+759.32)

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА СО СТИРОЛОМ В CCl_4

*Сутягин В. М., Лопатинский В. П., Ротарь О. В.,
Лыкова Е. Т.*

Полимеризация 9-винилкарбазола (ВК) в четыреххлористом углероде и бензоле в присутствии ДАК кинетически существенно различается. По данным работы [1], скорость полимеризации ВК в CCl_4 в 3 раза выше, чем в бензоле. Установлено, что полимеризация ВК в бензоле под действием ДАК протекает по радикальному механизму [2]. О механизме полимеризации в системе ВК — CCl_4 — ДАК из-за недостатка кинетических данных пока невозможно сделать каких-либо определенных выводов.

Для установления механизма полимеризации можно использовать закономерности сополимеризации. С этой целью нами изучена совместная полимеризация ВК со стиролом в CCl_4 , так как оба мономера отличаются друг от друга как по активности, так и по полярности. Следует добавить, что о сополимеризации вышеуказанной системы в литературе отсутствуют какие-либо кинетические данные.

ВК, полученный по методике работы [3], имел т. пл. $64,5-65^\circ$, хроматографически чистый, $R_f=0,68$ в системе бензол — CCl_4 — ацетон. Стирол и CCl_4 очищали по известным методикам до достижения характеристик, совпадающих с литературными.

Сополимеризацию ВК со стиролом проводили в растворе CCl_4 в стеклянных ампулах с пробками на шлифах в атмосфере азота. Полученные сополимеры осаждали гексаном, осадок переносили на заранее взвешенные фильтры, сушили в вакууме и определяли выход. Мольный состав сополимеров рассчитывали по содержанию азота в ВК (метод Дюма) и моново-

мерных звеньев ВК (метод УФ-спектроскопии на спектромете-203 при длине волны 343 нм).

Сополимеризация ВК со стиролом, взятых в определенном соотношении, в растворе CCl_4 протекает гомогенно и характеризуется более высокой скоростью процесса и повышенным выходом сополимеров по сравнению с реакцией в бензole.

Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров, представленная на рис. 1, показывает, что при любом исходном соотношении мономеров конечные продукты обогащены ВК.

По данным рис. 1 были рассчитаны константы сополимеризации ВК и стирола с использованием соответствующих уравнений Майо и Льюиса

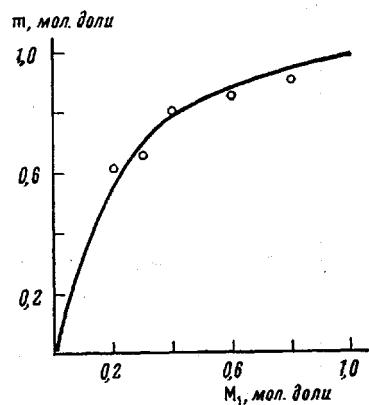


Рис. 1

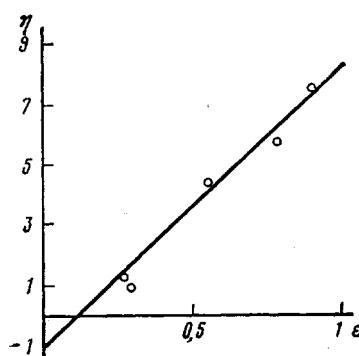


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров ВК – стирол в четыреххлористом углероде. $[\text{ДАК}] = 1,87 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 80°

Рис. 2. Расчет констант сополимеризации методом Келена и Тюдеша [5], $[\text{ДАК}] = 1,87 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 80° ; $\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \epsilon - \frac{r_2}{\alpha}$, где α – подходящий параметр, η и ϵ – значения, получающиеся из состава исходной смеси и состава сополимера

[4] и Келена и Тюдеша [5] для глубоких степеней превращения. Для иллюстрации применимости уравнений Келена и Тюдеша [5] к исследуемой сополимеризационной паре ВК (M_1) – стирол (M_2) представлен пример расчета r_1 и r_2 (рис. 2). Видно, что экспериментальные точки вполне удовлетворительно ложатся на прямую.

Как видно, численные значения r_1 и r_2 , определенные по двум методам, хорошо согласуются между собой. При этом обращает на себя внимание относительно высокая величина r_1 по сравнению с r_2 . Этот факт свидетельствует о преимущественном взаимодействии растущих полимерных цепей с ВК.

Численные значения констант Q_1 , e_1 приведены в табл. 1. Положительное значение e_1 свидетельствует о большой полярности ВК по сравнению со стиролом. Величина Q_1 свидетельствует о повышенной активности карбкатиона ВК по отношению к стирольному. ВК формально относится к енамиинам, что обусловливает значительную поляризацию двойной связи за счет сопряжения $p-\pi$. Отсюда можно сделать вывод, что в молекуле ВК электронная плотность двойной связи повышенна, по сравнению с простыми олефинами, что приводит к повышенной реакционной способности к электрофильным реакциям. Этот вывод подтверждается данными работы [6], полученными из сравнения спектров ЯМР ^{13}C ВК и других мономеров.

Таким образом, из рассмотрения структуры ВК следует ожидать повышения реакционной способности ВК в катионной полимеризации, что хорошо подтверждается данными работы [7].

Полученное низкое значение энергии активации сополимеризации $11,4 \pm 0,5$ ккал/моль, по сравнению с аналогичной величиной для гомополимеризации ВК в бензоле с ДАК (19,2 ккал/моль), свидетельствует о том, что исследованная система ВК – стирол – CCl_4 не является чисто ради-

Таблица 1
Константы сополимеризации r_1 и r_2 для системы ВК – стирол – CCl_4

Метод расчета	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	e_1	Q_1
Майо и Льюис	$7,5 \pm 1,00$	$0,030 \pm 0,02$	0,23	0,13	0,24	15,3%
Келен и Тюдеш	$8,50 \pm 0,70$	$0,040 \pm 0,01$	0,34	0,12	–	–

Таблица 2
Значения констант сополимеризации

Образец, №	Система	r_1	r_2	Литература
1	ВК – стирол – CCl_4	8,500	0,04	Наши данные
2	ВК – стирол, бензол, ДАК	0,035	5,70	[2]
3	ВК – стирол – ДАК (в массе)	0,012	5,50	[8]
4	ВК – стирол – бензол – бензилхлорид	9,000	0,20	[9]

кальной реакцией. Подтверждением сказанному может служить и тот факт, что скорость сополимеризации в указанной системе не зависит от концентрации ДАК.

Известно [5], что уравнение состава сополимера применимо в равной степени как к радикальным, так и к ионным процессам, хотя значение констант сополимеризации для пары мономеров, отличающихся активностями, могут заметно различаться в зависимости от типа инициирования. Этот критерий и лежит в основе отнесения сополимеризации к тому или иному механизму реакции. Исходя из вышеизложенного представилось интересным сравнить относительные активности ВК r_1 со стиролом r_2 в различных системах под действием возбудителей радикального и ионного типа (табл. 2).

Как видно из табл. 2, r_1 и r_2 для радикальной сополимеризации (опыты 2 и 3) мономеров существенно отличаются от аналогичных величин для других систем (опыты 1 и 4), при этом активности мономеров антибатны. По мнению авторов работы [9], сополимеризация указанной пары протекает по катионному механизму.

Относительно природы активных центров при полимеризации ВК в $\text{CCl}_4(\text{CBr}_4)$, дающих начало росту цепи, в литературе нет единой точки зрения. По мнению авторов работы [10], указанный процесс протекает по радикальному механизму, при этом предлагаются различные схемы стадии инициирования полимеризации. Ряд авторов предполагает катионный механизм реакции.

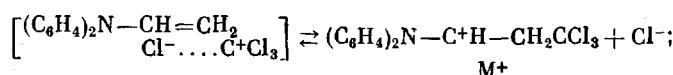
Наши данные позволяют утверждать, что рост цепи в сополимеризации ВК со стиролом в CCl_4 протекает по катионному механизму. Этот вывод основан на сравнении величин r_1 и r_2 . Если бы рост цепи протекал по радикальному механизму, то состав сополимера ВК со стиролом в CCl_4 был бы идентичен составу продукта, полученному в массе и в бензоле в присутствии ДАК. Однако экспериментальные данные свидетельствуют об обратном. Следует заметить, что значения r_1 и r_2 оказались близкими к величинам, приведенным в работах [9] и [10].

Другим подтверждением сказанному могут служить данные по сополимеризации ВК с простыми виниловыми эфирами. Известно, что эти эфиры не полимеризуются под действием радикальных инициаторов. В частности, нами показано, что ВК сополимеризуется с бутилвиниловым эфиром под действием CCl_4 и не образует сополимера с бутилметакрилатом (БМА) и в то же время система ВК – БМА в бензole с ДАК хорошо описывается классической схемой радикальной полимеризации.

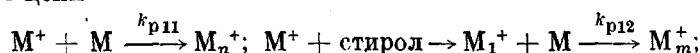
Убедительным доказательством катионной полимеризации ВК в CCl_4 могут служить данные авторов работы [1], которые показали, что в указанной системе ВК – CCl_4 – метанол под действием УФ-облучения или ДАК образуются свободные анионы хлора и 9-(1-алкоксиэтил)карбазол, образованию которого должно обязательно предшествовать наличие в системе соляной кислоты и, как следствие этого, промежуточного карбониевого иона этилкарбазола.

На основании вышеизложенного предлагается следующий механизм полимеризации ВК со стиролом в CCl_4 :

1) образование активных центров



2) рост цепи



3) обрыв цепи на мономер и растворитель.

Однако независимо от того, что предшествует образованию активных центров (комpleксы с переносом зарядов, частичный перенос электронов, образование свободных радикалов из CCl_4), в результате образуется карбониевый ион ВК, являющийся ответственным за рост цепи.

Томский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
29 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. J. V. Breitenbach, H. F. Kaufman, Monatsh. Chem., 102, 1526, 1971.
2. F. Alfrey, H. Kapur, J. Polymer Sci., 4, 215, 1944.
3. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, В. М. Сутягин, Изв. Томского политехн. ин-та, 163, 176, 1970.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
5. T. Kelen, F. Tüdös, J. Macromolec. Sci., A9, 1, 1975.
6. В. Д. Филимонов, В. А. Анфиногенов, И. Е. Матюков, Химия гетероциклич. соединений, 10, 1368, 1976.
7. В. М. Сутягин, Кандидатская диссертация, Иркутский гос. ун-т, 1970.
8. R. Hart, Makromolek. Chem., 47, 149, 1961.
9. M. Ko, T. Nakanishi, T. Sato, T. Otsu, Mem. Fac. Engng, Osaka City Univ., 14, 153, 1973.
10. L. P. Ellinger, Polymer, 10, 531, 1969.