

**АКТИВНОСТЬ 10-ВИНИЛФЕНОТИАЗИНА В РЕАКЦИЯХ  
РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Гайнцева Л. Л., Куров Г. Н., Жовтый Е. И.,  
Мерлина Т. В., Скворцова Г. Г.

10-Винилфенотиазин (ВФ), характеризующийся повышенной электронной плотностью на винильной группе ( $E_{\text{v}}=-2,68$  В,  $\Delta(\delta C_{\alpha}-\delta C_{\beta})=-49,17$  м. д.), лишь незначительно превосходит по активности 9-виниликарбазол (ВК) ( $E_{\text{v}}=-2,64$  В,  $\Delta(\delta C_{\alpha}-\delta C_{\beta})=28,21$  м. д.) и стирол ( $E_{\text{v}}=-2,45$  В,  $\Delta(\delta C_{\alpha}-\delta C_{\beta})=23,5$  м. д.) в радикальной гомополимеризации. Относительная близость эффективных констант скоростей полимеризации ВФ ( $k_{\text{n}}=3,3 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>), ВК ( $k_{\text{n}}=1,4 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>) [1] и стирола ( $k_{\text{n}}=0,4 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>) [2] может быть следствием специфического влияния конформации фенотиазинового цикла [3]. В настоящей работе проведена сравнительная оценка активности мономеров с учетом их пространственного и электронного строения в условиях совместной полимеризации. Показано, что исследуемые сополимеры могут представлять интерес в качестве фоточувствительных компонентов электрофотографических материалов.

Исходные мономеры – ВФ ( $T_{\text{пл}}=353$  К) и ВК ( $T_{\text{пл}}=338$  К) получали по методике [1]. Стирол ( $n_D = 1,5487$ ), инициатор полимеризации ДАК ( $T_{\text{пл}}=376$  К) и растворители очищали известными способами. Полимеризацию проводили в ампулах в

Таблица 1

**Константы относительной активности ВФ ( $M_1$ ), ВК, ВДФА и стирола ( $M_2$ ), рассчитанные разными методами**

$M_2$	$r_1$	$r_1'$	$r_2$	$r_2'$	Метод расчета
ВДФА	0,39	–	0,32	–	Келена – Тюдеша
ВК	0,57 $1,022 \pm 0,002$	– $0,516 \pm 0,013$	0,51 $1,269 \pm 0,013$	– $0,433 \pm 0,024$	Файнемана – Росса Мерца, Алfreя, Голдфингера
Стирол	0,94 0,95 $1,066 \pm 0,001$	– – $4,943 \pm 4,845$	0,92 0,85 $1,261 \pm 0,314$	– – $1,978 \pm 0,215$	Келена – Тюдеша Кинетический * Мерца, Алfreя, Голдфингера

\* Рассчитано по уравнению, приведенному в работе [6], из экспериментально найденных значений скоростей совместной и раздельной полимеризации.

Таблица 2

**Корреляционные уравнения и их параметры**

Уравнение	КоличествоТочек	Коэффициент корреляции	Ошибкакоэффициента корреляции	Доверительный интервал
$\lg Q + 2,169 = 0,053(\lambda_{\pi-\pi^*} \pm 40,755) - 11,145$ * (1)	32	0,982	0,007	0,997
$\Delta(\delta C_{\alpha}-\delta C_{\beta}) \pm 35,954 = 3,814 - 19,829(e \pm 1,654)$ (2)	23	0,910	0,035	0,960
$q \pm 0,043 = 0,0038(\delta C_{\beta} - 22,6) - 0,481$ (3)	13	0,860	0,082	0,960

\*  $\lambda_{\pi-\pi^*}$  – максимум поглощения полосы  $\pi - \pi^*$  перехода в УФ-спектре.

среде бензола после трехкратной дегазации реакционной смеси в вакууме ( $p_{\text{ост}}=4 \cdot 10^{-3}$  Па). Продукты реакции очищали двукратным переосаждением в метанол и сушили при 313 К ( $p_{\text{ост}}=0,8$  Па). Составы продуктов реакции рассчитывали по данным элементного анализа. ММ определяли изотиестическим методом в бензоле, стандартом служил азобензол.

Константы относительной активности находили по уравнению Мерца, Алфрёя, Голдфингера [4] при  $A=0,5-4\%$  с использованием ЭВМ [5]. Для определения

Рис. 1. Зависимости выхода (1, 2) и ММ (3, 4) сополимеров ВФ со стиролом (1, 3) и ВК (2, 4) от состава исходной мономерной смеси

Рис. 2. Зависимости констант относительной активности ВФ (1 $a$ , 1 $b$ ), стирола (2 $a$ ) и ВК (2 $b$ ) от состава исходной смеси и кривые составов сополимеров ВФ со стиролом (а) и ВФ с ВК (б). Теоретические кривые при  $r_1=1,066$ ,  $r_2=1,261$  (3 $a$ );  $r_1'=4,493$ ,  $r_2'=1,978$  (4 $a$ );  $r_1=1,022$ ,  $r_2=1,269$  (3 $b$ );  $r_1=0,516$ ,  $r_2=0,433$  (4 $b$ ); экспериментальные кривые (5 $a$ , 5 $b$ )

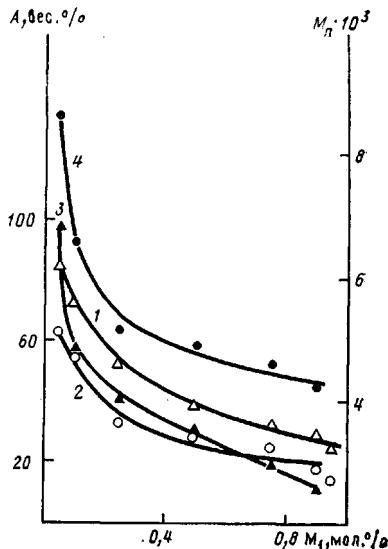


Рис. 1

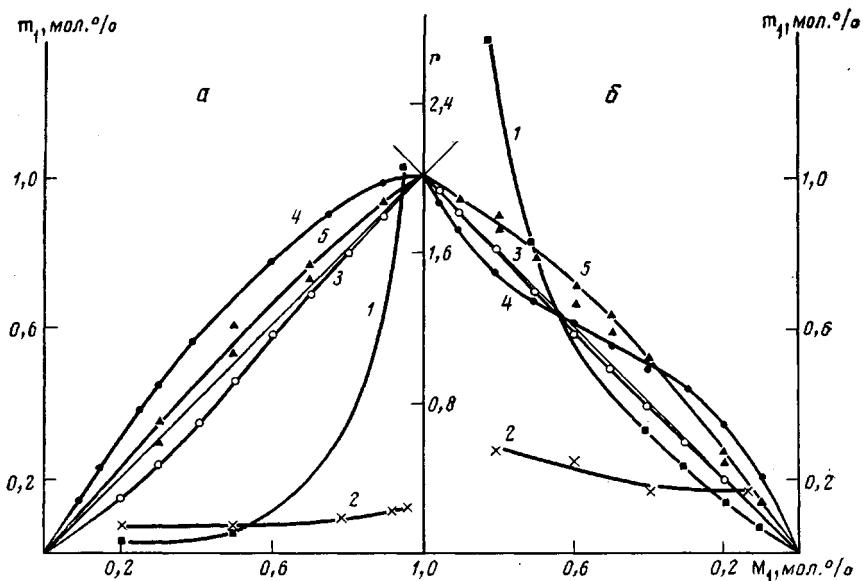


Рис. 2

области ограничения вычисляли приближенные значения констант сополимеризации двумя независимыми методами: Файнемана – Росса и Келена – Тюдеша. Кроме того, константы относительной активности для системы ВФ – стирол находили из кинетических данных по уравнению из работы [6] (табл. 1). Корреляционные уравнения (табл. 2) выводили с использованием данных [7–13]. Расчет проводили по программе DENEV. Значения констант  $\gamma_c$  определяли по уравнению, приведенному в работе [14].

Таблица 3

## Расчетные и экспериментальные характеристики N-виниловых мономеров

Мономер	Q		e		$\lambda_{\pi-\pi}^*$	Хим. сдвиг ЯМР $^{13}\text{C}$ м. д.		Атомный заряд $q_{\beta}$		
	найдено	рас-считано по уравнению (1)	найдено	рас-считано по уравнению (2)		$\delta C_{\alpha}$	$\delta C_{\beta}$	найдено	рас-считано по уравнению (3)	
ВП	—	0,41	—	—	-1,67	202 [11]	132,83	95,89 [11]	-0,104 [11]	-0,116
ВИ	0,89 [12]	—	-0,76 [12]	-1,50	—	129,15	95,53	—0,093 *	-0,118	
ВК	0,41 [7]	0,46	-1,40 [7]	-1,45	204	129,85	101,08 [13]	—0,110 **	—0,097	
ВФ	0,51	0,52	-2,16	-2,29	205	137,32	88,16	-0,185 **	-0,146	
ВДФА	0,24	—	-0,71	—	—	—	—	—	—	
Стирол	1,0 [7]	1,09	-0,8 [7]	-0,98	211 [8]	136,7	113,2 [9]	-0,049 [10]	-0,051	

\* Рассчитано методом ППДП/С; \*\* ЧПДП/З; расчеты выполнены В. А. Шагуном.

Среднечисленные значения ММ полученных сополимеров изменяются в пределах  $(3,5-9,0) \cdot 10^3$  и имеют тенденцию уменьшаться с увеличением мольной доли ВФ в реакционной смеси. Параллельно с этим понижается выход сополимеров (рис. 1). Отмеченный факт указывает на регулирующую роль фенотиазинового мономера в формировании макроцепи.

Установлено, что константы относительной активности мономеров зависят от состава исходной смеси (рис. 2, кривые 1, 2). Данная зависимость может быть связана с влиянием структуры предпоследних звеньев растущей макроцепи на кинетику сополимеризации. В связи с этим на примере мономерных систем ВФ – ВК и ВФ – стирол для установления механизма роста макроцепи константы сополимеризации рассчитывали по уравнению [4], учитывающему влияние предпоследних звеньев. Хорошая сходимость экспериментальных кривых составов сополимеров и кривых, полученных на основании констант относительной активности по работе [4], свидетельствует о корректности применения уравнения Голдфингера для обеих систем (рис. 2, кривые 3–5).

Полученные значения  $r_1$ ,  $r_1'$ ,  $r_2$ ,  $r_2'$  (табл. 1) показывают, что акопланарность звена ВФ заметно влияет на реакционную способность растущих радикалов. Действительно, скорость присоединения карбазолодержащего мономера выше, если предпоследним звеном макрорадикала является ВК ( $1/r_1 = k_{112}/k_{111} = 0,98$ ,  $1/r_1' = k_{212}/k_{211} = 1,93$ ). Скорость присоединения ВФ больше, если предпоследнее звено макрорадикала содержит фенотиазиновый фрагмент ( $1/r_2 = k_{221}/k_{222} = 0,78$ ,  $1/r_2' = k_{121}/k_{122} = 2,31$ ). При сополимеризации ВФ со стиролом оба мономера почти с одинаковой легкостью присоединяются к растущему радикалу, последним и предпоследним звеном которого является ВФ ( $1/r_1 = k_{112}/k_{111} = 0,94$ ). В то же время скорости присоединения сомономеров к макрорадикалу ВФ с предпоследним стирольным звеном сильно отличаются ( $1/r_1' = k_{212}/k_{211} = 0,2$ ). Реакционная способность ВФ по отношению к стирольному радикалу меньше зависит от природы предпоследнего звена ( $1/r_2 = k_{221}/k_{222} = 0,79$ ,  $1/r_2' = k_{121}/k_{122} = 0,51$ ).

Близость значений  $r_1$  и  $r_2$  для мономерных систем ВФ – ВК, ВФ – стирол, ВФ – N-винилдифениламин (ВДФА) указывает на приблизительно одинаковую активность мономеров в их совместной полимеризации, что подтверждается также значениями удельной активности (табл. 3), вычисленными из уравнения Алfreя – Прайса и корреляционного уравнения (1) (табл. 2).

Полученные результаты находятся в некотором противоречии со значениями полярностей винильных групп мономеров, а также величинами

хим. сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  и атомных зарядов на  $\beta$ -углеродных атомах (табл. 3). На основании этих данных активность ВФ как самого полярного среди N-винильных гетероциклических мономеров должна быть наибольшей. Причиной такого несоответствия является, по-видимому, затрудненность делокализации неспаренного электрона  $\text{C}_\alpha$ -атома углеводородного заместителя по акопланарной фенотиазиновой системе, приводящий к выравниванию суммарных скоростей гомополимеризации и приближительному равенству их констант относительных активностей в сополимеризации. Понижение стабильности образовавшегося радикала ВФ обеспечивает не только легкость зарождения цепи, но и активное протекание реакций рекомбинации макрорадикалов. Об этом свидетельствует уменьшение выхода и ММ сополимеров с увеличением мольной доли ВФ в исходной смеси (рис. 1). Преимущественное протекание реакций обрыва на ВФ подтверждается также значениями  $\gamma_c = 39,6$  (для системы ВФ – ВК) и 11,4 (для системы ВФ – стирол). Кроме того, скорость роста макроцепи может понижаться и вследствие стерических препятствий, создаваемых акопланарностью фенотиазинового цикла.

Аналогичные закономерности должны проявляться, вероятно, и в сополимеризации ВФ с другими N-виниловыми мономерами. Это вытекает из анализа данных табл. 3. Близость приведенных в ней величин  $Q$ ,  $e$ ,  $\lambda_{\pi-\pi^*}$ ,  $q_\nu$  для N-винилпиррола (ВП), N-ванилииндола (ВИ) и ВК может указывать на то, что константы относительной активности мономеров будут близки. Уменьшение размеров гетероароматических заместителей в ряду ВДФА, ВК, ВИ, ВП приводит, видимо, лишь к снижению влияния их предпоследних звеньев. Действительно, нами показано, что в сополимеризации ВФ со стерически незатрудненным стиролом влияние предпоследнего стирольного звена мало сказывается на величине  $r_2$  (табл. 1).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что основным фактором, регулирующим вхождение ВФ в цепь сополимера, является не полярность мономера, а его структура.

Для сополимеров ВФ с ВК и стиролом определены некоторые электрофотографические параметры. Фотоэлектрическая чувствительность образцов, содержащих 10–20 мол.% стирольных и карбазольных звеньев ( $S_{0,5} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ лк}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ), сравнима с фоточувствительностью поли-10-винилфенотиазина ( $S_{0,5} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ лк}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ), рекомендованного для записи оптической информации [15], при лучшей пленкообразующей способности сополимеров и более низкой температуре их размягчения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Куроев Г. Н., Троценко Л. И., Гайнцева Л. Л., Суслова Е. Н., Турчанинов В. К., Скворцова Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 66.
2. Безуглый В. Д., Алексеева Т. А., Дмитриевская Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 5. С. 1185.
3. Rebout J. F., Bernard G. // J. Chem. Phys. 1978. V. 75. № 11/12. P. 1109.
4. Merc E., Alfrey T., Goldfinger G. // J. Polymer Sci. 1946. V. 1. № 1. P. 75.
5. Соколов Н. С., Силин А. Н. Нахождение минимумов функционалов методом линеаризации. Препринт ОИЯИ Д-820. Дубна. 1961. С. 19.
6. Ткаченко Г. В., Хомиковский П. М., Абкин Д. А. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 1. С. 243.
7. Хэм Д. Сополимеризация. М., 1971. 675 с.
8. Toshio I., Takayaki O., Minoru I. // J. Polymer Sci. B. 1966. V. 4. № 2. P. 81.
9. Borchardt G. K., Dalrymple E. D. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. N 7. P. 1745.
10. Эйзнер Ю. Е., Ерусалимский Б. Л. Электронный аспект реакций полимеризации. Л., 1976. С. 66.
11. Трофимов Б. А., Михалева А. И. N-Винилпирролы. Новосибирск, 1986. 259 с.
12. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Домнин Е. С. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 5. С. 282.
13. Филимонов В. Б., Афиногенова В. А., Матюков Н. Е. // Химия гетероцик. соед. 1976. № 10. С. 1386.
14. Дорохина И. С., Абкин А. Д., Клименков В. С. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 3. С. 385.

15. Смирнов В. И., Куроев Г. Н., Черкасов Ю. А., Гайнцева Л. Л. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1985. № 3. С. 192.

Иркутский институт органической  
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
14.III.1987

УДК 541(64+24):539.199

## ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК «ЛИТИЕВОГО» ПОЛИБУТАДИЕНА, ОПРЕДЕЛЕННЫХ МЕТОДОМ УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ

Уразов Н. И., Юдин В. П., Семенова Н. М.

Полибутадиены с интервалом молекулярных масс  $7 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$  до недавнего времени представляли ограниченный интерес. В последнее время наметилась тенденция поиска путей их практического использования.

При определении молекулярных масс и ММР высокомолекулярных полимеров возникает ряд проблем. Для них неприменим метод мембранный осмосетрии, поскольку с помощью этого метода можно определить ММ в области  $5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5$  [1]. При определении ММ таких полимеров методом светорассеяния возникают определенные затруднения с очисткой растворов, а при определении ММР методом ГПХ подбор насадки для колонки становится трудной задачей и рефрактометрический детектор недостаточно эффективен [2].

Цель настоящей работы – определение ММ и ММР высокомолекулярных ПБ при помощи ультрацентрифуги. ПБ были синтезированы методом анионной полимеризации. В качестве катализатора использовали *n*-бутиллитий. Полимеризацию проводили в циклогексане. Значения молекулярных характеристик синтезированных образцов приведены в таблице. ММ определяли по методу приближения к равновесию (методу Арчибальда) [3]. Измерения были выполнены на ультрацентрифуге 3170-В (МОМ, Венгрия) в *n*-гексане. Использовали двенадцатимиллиметровую двухсекторную ячейку. Скорость вращения ротора 6000 об/мин. Из-за относительно низкой используемой скорости вращения ротора предполагалось, что растворы ведут себя как несжимаемые системы. Парциальный удельный объем определяли пикнометрически. Выражение  $(1-v_p)$ , определяющее подъемную силу, равно 0,2794. Каких-либо особенностей при определении ММ высокомолекулярных ПБ по методу Арчибальда  $M_A$  по сравнению с полимерами с более низкой ММ [4] не обнаружено. Седиментационный анализ высокомолекулярных ПБ проводили в ультрацентрифуге в двухсекторной кювете при скорости вращения ротора 30 000 об/мин. В качестве  $\theta$ -растворителя использовали *n*-гексан при 291 К.  $\theta$ -температуру определяли по методу Флори [5], используя фазовое разделение растворов. Влияние диффузии исключали экстраполяцией к бесконечному разбавлению.

Коэффициент полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  рассчитывали на основе статистического анализа интегральной кривой ММР. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли в вискозиметре с висячим уровнем в толуоле при 298 К и *n*-гексане при 291 К.

Зависимость  $\lg[\eta] - \lg M$  во всем интервале ММ оказалась линейной и описывается формулой

$$[\eta] = 3,24 \cdot 10^{-4} M^{0,71}$$

Зависимость ММ от  $[\eta]_0$  в *n*-гексане при 291 К выражается формулой

$$[\eta]_0 = 2,195 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$$

Обработка значений коэффициентов седиментации и ММ методом наименьших квадратов дает следующую зависимость  $S=f(M)$  при различ-