

УДК 541.64:547.538.141

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -МЕТИЛСТИРОЛА С АМИНОСТИРОЛАМИ

Доня А. П., Пактер М. К., Шур А. М., Парфилова С. С.

Определены константы радикальной сополимеризации α -метилстирола с аминостиролами и рассчитаны резонансные и полярные характеристики аминостиролов. Показана более высокая относительная активность *n*- и *m*-аминостиролов по сравнению с α -метилстиролом и *m*-аминостирола по сравнению с *n*-изомером. Сополимеры с наименее регулярной химической структурой образуются из мономерных смесей, содержащих 0,40–0,45 мол. долей аминостиролов, и состоят из коротких мономерных блоков (~2 звена). Определена растворимость и характеристическая вязкость синтезированных сополимеров в ДМФА, показана роль внутримолекулярных водородных связей.

Полимеры и сополимеры аминостиролов [1] представляют значительный интерес благодаря широким функциональным возможностям аминогруппы в реакциях полимераналогичных превращений, в частности при получении структурно окрашенных полимерных материалов [1, 2], полимерных ингибиторов коррозии, ионообменных, хелатообразующих и окислительно-восстановительных полимеров [3, 4]. Физико-химические свойства этих материалов и кинетические параметры полимераналогичных превращений зависят от распределения мономерных звеньев в цепях макромолекул — параметров микроструктуры сополимеров.

В настоящей работе изучены относительная активность мономеров и параметры микроструктуры сополимеров α -метилстирола с *n*-, *m*-амино- и *n*-диметиламиностиролами, а также растворимость и вязкость этих сополимеров в растворе в ДМФА.

α -Метилстирол использовали очищенным от ингибитора и свежеперегнанным. *n*-Аминостирол получали дегидратацией β -(4-аминофенил)этанола, синтезированного из оксида 4-нитростирола по известной методике [5]. *m*-Аминостирол синтезировали восстановлением *m*-нитростирола. *n*-Диметиламиностирол получали дегидратацией 4-N,N-диметиламинофенилметилкарбинола, синтезированного через магнийорганическое соединение из 4-N,N-диметиламинонбензальдегида. Физические константы аминостиролов, УФ-, ИК- и ПМР-спектры соответствовали литературным данным. Сополимеризацию осуществляли ампульным методом в атмосфере азота в присутствии ДАК в количестве 1% от суммарного веса мономеров при 70° в массе в течение 40–60 мин до 10%-ной конверсии при различных соотношениях мономеров (табл. 1). Содержимое ампулы после сополимеризации количественно переносили в колбу с 50 мл метанола; выпавший сополимер отфильтровывали, растворяли в 100 мл ДМФА и осаждали водой. После повторного переосаждения в тех же условиях сополимеры сушили в вакууме и анализировали на содержание азота. По данным анализа (из трех определений) находили соотношение мономерных остатков в сополимерах. Вязкость сополимеров определяли в капиллярном вискозиметре типа Ост瓦льда — Пинкевича при 25°.

При сополимеризации α -метилстирола с аминостиролами образуются белые порошкообразные продукты, содержащие, по данным ИК-спектров (в таблетках с КBr), звенья обоих мономеров (полоса монозамещенного бензольного кольца при 710 cm^{-1}); полосы в области 3300–3500 cm^{-1} с интенсивным максимумом при 3450 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний аминогруппы.

Для оценки относительной активности мономеров M_1 (α -метилстирол) и M_2 по данным табл. 1 рассчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 по методу Файнемана — Росса с использованием дифференциального уравнения состава в форме [6]

$$-G(1-g) = r_1 G^2 g + r_2, \quad (1)$$

где $G = [M_1]/[M_2]$ и $g = [m_1]/[m_2]$. Параметры, определяющие реакционную способность радикалов и мономеров, рассчитаны в соответствии со схемой Алфрея — Прайса.

Таблица 1

Сополимеризация мономеров ($M_1 - \alpha$ -метилстирол)

Мольное соотношение мономеров в исходной смеси $[M_1] : [M_2]$	Содержание N в сополимере, %	Содержание в сополимере звеньев α -метилстирола m_1	Выход сополимера, %
α -Метилстирол : n -аминостирол			
0,14 : 1	10,54	0,1044	5,93
0,41 : 1	8,57	0,2729	5,76
0,75 : 1	7,12	0,3967	6,94
1,30 : 1	5,58	0,5276	6,35
2,38 : 1	3,98	0,6631	6,21
4,68 : 1	2,47	0,7917	7,36
α -Метилстирол : m -аминостирол			
0,13 : 1	10,65	0,0951	7,31
0,40 : 1	9,05	0,2321	8,39
0,88 : 1	7,05	0,4022	6,57
1,43 : 1	5,73	0,5148	7,00
2,34 : 1	4,29	0,6370	8,16
4,97 : 1	2,54	0,7853	7,77
α -Метилстирол : n -диметиламиностирол			
0,11 : 1	8,54	0,1256	7,99
0,32 : 1	7,43	0,2592	7,14
0,69 : 1	5,96	0,4263	7,21
1,28 : 1	4,69	0,5623	6,03
2,31 : 1	3,40	0,6914	8,35
7,48 : 1	1,47	0,8722	7,19

са ($Q-e$) [6]

$$r_1 = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2 - e_1)],$$

где Q и e – резонансные и полярные параметры соответствующих мономеров.

Результаты этих расчетов приведены в табл. 2. Среднеквадратичные отклонения r_1 и r_2 не превышают 0,04; коэффициент корреляции экспериментальных данных в координатах уравнений (1) $G(1-g)-G^2g$ составлял не менее 0,999.

Анализ приведенных в табл. 2 данных свидетельствует о более высокой активности n -амино- ($r_2=1,08$) и m -аминостиролов ($r_2=1,26$) относительно α -метилстирола ($r_1 \approx 0,7-0,8$) при взаимодействии с обоими типами растущих свободных радикалов ($r_1 < 1$, $r_2 > 1$). n -Диметиламиностирол ($r_2 \approx 0,8$) несколько менее активен, чем α -метилстирол ($r_1 \approx 0,9$).

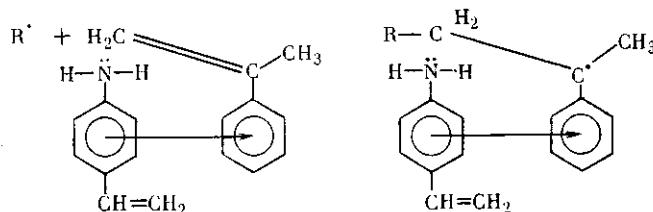
Сопоставление полученных данных с имеющимися публикациями об ингибирующем действии аминоводорода и понижении аминами активности α -метилстирола [7] позволяет предположить, что n - и m -аминостиролы в основном понижают активность молекул α -метилстирола за счет возможного образования комплексов с переносом заряда (КПЗ) типа $n-\pi$ и $\pi-\pi$ и тем самым препятствуют присоединению осколков инициатора к метиленовой группе α -метилстирола.

Таблица 2

Относительная активность, резонансные и полярные характеристики аминостиролов (M_2) в сополимеризации с α -метилстиролом

M_2	r_1	r_2	$Q_2 *$	$e_2 *$
n -Аминостирол	$0,79 \pm 0,01$	$1,08 \pm 0,03$	$1,37/2,06$	$-1,04/-1,67$
m -Аминостирол	$0,72 \pm 0,01$	$1,26 \pm 0,04$	$0,96/0,92$	$-0,33/-0,96$
n -Диметиламиностирол	$0,88 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,02$	$1,38/2,33$	$-1,22/-1,85$

* В числителе – расчет по $Q_1=0,84$ и $e_1=-0,64$ для α -метилстирола [11]; в знаменателе – расчет по $Q_1=0,98$ и $e_1=-1,27$ для α -метилстирола [12].



При этом взаимодействие n -орбитали атома азота с π -орбиталями винильной группы, повышая электронную плотность последней, дезактивирует молекулы α -метилстирола. Такая дезактивация α -метилстирола при сополимеризации с n -диметиламиностиролом затруднена стерическим эффектом двух метильных радикалов у атома азота. Это подтверждается тем, что для пары α -метилстирол — n -диметиламиностирол $r_1 > r_2$ ($0,88 > 0,81$). В этом случае понижается эффект КПЗ за счет взаимодействия n -электронов атома азота с π -орбиталями винильной группы и вследствие повышенной электронной плотности как на атоме азота, так и в ядре n -диметиламиностирол образует с α -метилстиролом КПЗ взаимодействием π -орбиталяй ароматических ядер, что мало отражается на электронной плотности винильной группы α -метилстирола. Более низкая активность n -диметиламиностирола в сополимеризации с α -метилстиролом вполне объяснима, если учесть электронодонорный характер группировки $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и повышение в связи с этим электронной плотности на винильной группе n -диметиламиностирола.

Некоторые отличия в значениях r_1 и r_2 для систем α -метилстирол: : n -аминостирол ($r_1=0,79$; $r_2=1,08$) и α -метилстирол : m -аминостирол ($r_1=-0,72$; $r_2=1,26$) характеризуют различие в электронном влиянии винильной группы аминостиролов из m - и n -положений на эффект КПЗ (и соответственно активность α -метилстирола), с одной стороны (ср. значения r_1 в обеих системах), и с другой — свидетельствуют о различном электронном влиянии, оказываемом аминогруппой на электронную плотность винильной группы аминостиролов (и соответственно — их активности) из тех же положений в ядре (ср. значения r_2 в обеих системах). Эти сравнения показывают, что, поскольку значения r_1 для обеих систем близки ($r_1^{\text{para}}=0,79$ и $r_1^{\text{meta}}=0,72$) положение винильной группы в ядре аминостиролов мало влияет на дезактивацию молекул α -метилстирола путем образования КПЗ, тогда как влияние положения аминогруппы на электронную плотность винильной группы аминостиролов (и соответственно их активность в сополимеризации с α -метилстиролом) более ощутимо ($r_2^{\text{para}}=1,08$ и $r_2^{\text{meta}}=-1,26$). m -Аминостирол несколько заметнее дезактивирует α -метилстирол, чем n -аминостирол, и более активен в сополимеризации по сравнению с последним.

С этой точки зрения электронная плотность винильной группы в n -аминостироле должна быть выше, чем в m -аминостироле, и винильную группу следует считать электроноакцепторной (метаориентирующей). По поводу характера влияния винильной группы на реакционный центр имеются противоречивые данные [8–10]. Мы склонны считать, что реакционная способность молекул аминостиролов в любой конкретной реакции зависит от разности между их энергией и энергией соответствующего переходного состояния. Эта разность может зависеть от факторов, влияющих на переходное состояние, но несущественных в исходной молекуле аминостирола.

Резонансные и полярные характеристики аминостиролов, определяющие их реакционную способность в сополимеризации, заметно отличаются, если расчет вести в рамках схемы Алфрея — Прайса по значениям Q_1 и e_1 для α -метилстирола, взятым из разных литературных источников (табл. 2).

Судя по имеющимся данным для системы стирол : n -диметиламиностирол ($Q_2=1,36$; $e_2=-1,20$) [12] и близости этих данных к полученным

Таблица 3

**Сопоставление активности аминостиролов с σ -константами Гамметта
и фактором реакционности R при сополимеризации
с α -метилстиролом ***

Положение аминогруппы в замещен- ном стироле	$\lg \frac{1}{r_1}$	σ -Константа Гамметта	Q_2	e_2	$e_2' = e_2 + 1,8$	$R = Q_2 e_2'$
			по Алфрею — Прайсу			
<i>m</i> -NH ₂	1,389	-0,161	0,96	-0,33	1,47	1,441
<i>n</i> -NH ₂	1,266	-0,66	1,37	-1,04	0,76	1,041
<i>n</i> -N(CH ₃) ₂	1,136	-0,83	1,38	-1,22	0,58	0,800

* Для α -метилстирола $R=0,84(-0,64+1,8)=0,974$. Для стирола $R=1(-0,80+1,8)=1,000$.

Таблица 4

**Параметры микроструктуры сополимеров α -метилстирола (M_1)
с аминостиролами (M_2)**

Мольное соотношение мономеров в исходной смеси $[M_1] : [M_2]$	Средние длины блоков последо- вательностей в цепях сополимеров		Параметр блочности R
	\bar{l}_1	\bar{l}_2	

α -Метилстирол : *n*-аминостирол

0,14 : 1	1,11	8,71	20,37
0,41 : 1	1,32	3,63	40,40
0,76 : 1	1,60	2,42	49,75
1,30 : 1	2,03	1,83	51,81
2,38 : 1	2,88	1,45	46,19
4,68 : 1	4,70	1,23	33,73

α -Метилстирол : *m*-аминостирол

0,13 : 1	1,09	10,69	16,98
0,40 : 1	1,29	4,15	36,76
0,88 : 1	1,63	2,43	49,26
1,43 : 1	2,03	1,88	51,15
2,34 : 1	2,68	1,54	47,39
4,97 : 1	4,58	1,25	34,31

α -Метилстирол : *n*-диметиламиностирол

0,11 : 1	1,10	8,36	21,14
0,32 : 1	1,28	3,53	41,58
0,69 : 1	1,61	2,17	52,91
1,28 : 1	2,13	1,63	53,19
2,31 : 1	3,03	1,35	45,66
7,48 : 1	7,58	1,11	23,01

нами для системы α -метилстирол : *n*-диметиламиностирол¹ ($Q_2=1,38$; $e_2=-1,22$), более достоверными представляются резонансные и полярные характеристики для *n*- и *m*-аминостиролов в системах с α -метилстиролом, рассчитанные по значениям и Q_1 и e_1 α -метилстирола, взятым из работы Гринли (табл. 2). Полученное значение резонансной характеристики Q_2 для *m*-аминостирола (0,96) свидетельствует о практически незаметном ослаблении эффекта сопряжения *n*-электронов атома азота аминогруппы из *мета*-положения с *π*-электронами винильной группы. Резонансные характеристики *n*-аминостирола ($Q_2=1,37$) и *n*-диметиламиностирола ($Q_2=1,38$) практически совпадают и свидетельствуют об усилении эффекта сопряжения электронов винильной группы и аминогруппы из *пара*-положения по сравнению с незамещенным стиролом ($Q_1=1$). Следует отметить, что вывод о более высокой реакционной способности *m*-аминостирола

¹ Данные для α -метилстирола взяты по Гринли [11].

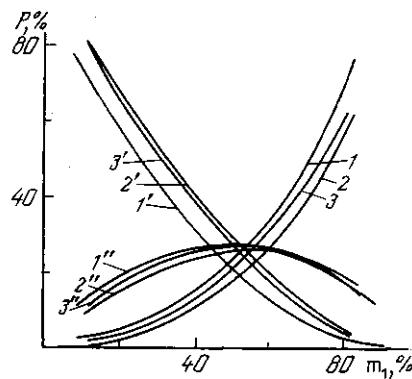


Рис. 1

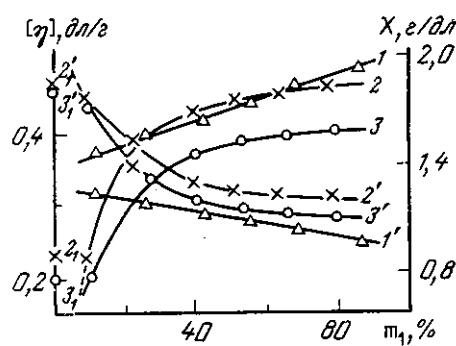


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вероятности образования диад M_1M_1 (1-3), M_2M_2 (1'-3') и M_1M_2 (1''-3'') в макромолекулярных цепях P от состава сополимеров α -метилстирола с n -амино-(3-3''), m -амино-(2-2'') и n -диметиламиностиролами (1-1''). Здесь и ниже m_1 — содержание звеньев α -метилстирола в сополимере

Рис. 2. Зависимость растворимости X (1-3) и характеристической вязкости $[\eta]$ (1'-3') от состава m_1 для сополимеров α -метилстирола с n -аминостиролом (3, 3'), m -аминостиролом (2, 2') и n -диметиламиностиролом (1, 1'). Точки на оси ординат соответствуют значениям X и $[\eta]$ гомополимеров n -амино-(3₁, 3'₁) и m -аминостиролов (2₁, 2'₁)

(по сравнению с n -аминостиролом и n -диметиламиностиролом в реакции сополимеризации с α -метилстиролом) находится в соответствии с представлением о том, что ряд активности стирольных мономеров ($\lg 1/r_i$) по отношению к поли- α -метилстирольному радикалу в гомополимеризации изменяется симбатно их активностям в сополимеризации, константе σ по Гамметту и фактору реакционности $R=Q_2 (e_2+1,8)$ [7], учитывающему одновременное влияние полярности и сопряжения. В табл. 3 значения $\lg 1/r_i$, являются мерой активности молекулы мономера к поли- α -метилстирольному радикалу, значение константы σ — мерой полярности молекул мономеров, факторы Q_2 и e_2 — меры величин сопряжения и полярности мономеров по Алфею и Прайсу; $e_2'=e_2+1,8$ — новое значение полярного фактора — выбрано таким, чтобы этот фактор для стирола превратился в +1. Анализ этих данных показывает, что реакционность аминостиролов в сополимеризации с α -метилстиролом уменьшается в ряду



и изменяется симбатно ходу изменения σ -констант и факторов полярности e_2 . Из этого следует, что величины Q и e связаны через более общие константы корреляционного анализа с эффектом сопряжения и полярным эффектом, обусловленным наличием химически активных заместителей в виниловом производном.

В табл. 4 приведены результаты расчетов параметров микроструктуры синтезированных сополимеров: средние длины \bar{l}_1 и \bar{l}_2 блоков из звеньев M_1 и M_2 , параметр блочности R . На рис. 1 показана зависимость вероятности образования диад M_1M_2 в макромолекулярных цепях от состава сополимеров.

Как видно из табл. 4, сравнительно длинные блоки образуются лишь при большом избытке одного из мономеров. Сополимеры всех трех серий с наиболее регулярной химической структурой образуются из мономерных смесей, содержащих от 0,40 до 0,45 мол. долей аминостиролов. При этом вероятность образования диад M_1M_2 (рис. 1) в цепях сополимеров наибольшая (0,26—0,27), а значение параметра блочности (табл. 4) максимальное (51—53). В сополимерах такого состава чередуются между собой в основном двузвенные блоки обоих сомономеров.

На рис. 2 представлены растворимость X и характеристическая вязкость $[\eta]$ синтезированных сополимеров в ДМФА. Введение даже небольшого количества звеньев α -метилстирола приводит к улучшению растворимости

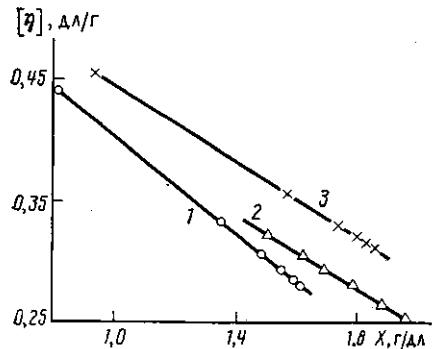


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость между растворимостью X и характеристической вязкостью $[\eta]$ сополимеров α -метилстирола с *n*-амино-(1), *m*-амино-(3) и *n*-диметиламиностиролами (2)

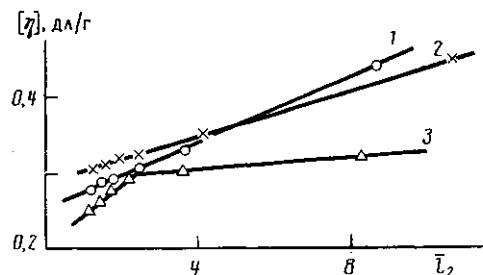


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от длины аминостирольных блоков \bar{l}_2 в сополимерах α -метилстирола с *n*-амино-(1), *m*-амино-(2) и *n*-диметиламиностиролами (3)

римости сополимеров *n*- и *m*-аминостиролов. Между $[\eta]$ и X наблюдается обратная пропорциональность (рис. 3). Этот факт может рассматриваться как признак того, что изменение $[\eta]$ и X вызывается одними и теми же причинами. Пренебрегая влиянием различий в ММ и ММР сополимеров, эти изменения можно увязать с изменением размеров макромолекулярного клубка \bar{h}^2 (за счет изменения величины сегмента A) и гидродинамического взаимодействия сегментов цепи [13, 14]: усиление вклада внутримолекулярных водородных связей (как в *n*- и *m*-аминостиролах) должно привести к увеличению A и \bar{h}^2 (за счет повышения жесткости цепи и торможения внутреннего вращения) и ослаблению гидродинамического взаимодействия, т. е. к росту $[\eta]$. Понятно, что влияние этих факторов на X будет противоположным.

Действительно, с увеличением длины *n*- и *m*-аминостирольных блоков (т. е. с повышением жесткости цепи) $[\eta]$ растет (рис. 4). Прямая пропорциональность \bar{l}_2 и $[\eta]$ для *n*- и *m*-аминостиролов в широком интервале составов свидетельствует об отсутствии гидродинамического взаимодействия. В этом случае $[\eta]$ можно рассматривать как меру жесткости цепи ($[\eta] \propto \bar{h}^2/M$), а при отсутствии различий в ММ и ММР — как характеристику размеров макромолекулярного клубка ($[\eta] \propto \bar{h}^2$).

Напротив, для сополимера α -метилстирола с *n*-диметиламиностиролом, в котором отсутствуют водородные связи, жесткость цепи зависит не столько от длины отдельных блоков, сколько от состава сополимера: прямая пропорциональность $[\eta]$ и m_1 (рис. 2).

Различия в характере изменения $[\eta]$ и X с составом сополимера для *n*- и *m*-аминостиролов нивелируются с уменьшением доли α -метилстирольных звеньев, но становятся особенно заметны в этой области составов при замещении протонов, аминогруппы (*n*-диметиламиностирол): при замещении протонов влияние состава существенно ослабляется.

Излом на зависимости $[\eta] = f(\bar{l}_2)$ (рис. 4) для сополимеров *n*-диметиламиностирола соответствует составу с максимальной вероятностью образования диад M_1M_2 (рис. 1) и отражает различное влияние диад M_1M_1 и M_2M_2 на жесткость полимерной цепи. Из рис. 4 также следует более заметное влияние *n*-аминостирольных блоков на жесткость цепи (и, следовательно, на $[\eta]$) по сравнению с *m*-аминостирольными, что естественно. Более высокое значение $[\eta]$ для сополимеров *m*-аминостирола при низком \bar{l}_2 связано с возможностью образования КПЗ n -электронов аминогруппы с π -электронной системой ароматического ядра соседнего звена.

Все это свидетельствует о влиянии внутримолекулярных взаимодействий на термодинамические и гидродинамические свойства изученных сополимеров и о возможности регулирования этих свойств путем направленного формирования микроструктуры сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шур А. М., Доня А. П. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1967. Т. 12. № 6. С. 699.
2. Доня А. П., Шур А. М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2396.
3. Доня А. П., Шур А. М., Сохина С. И., Малинина З. З. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 12. С. 900.
4. Доня А. П., Сохина С. И., Синявский В. Г., Кубрак Ю. П. // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. № 10. С. 1087.
5. Синявский В. Г., Турбина А. И., Романкевич М. Я. // Укр. хим. журн. 1966. Т. 32. № 5. С. 490.
6. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1985. 277 с.
7. Черновай А. В., Грачев Н. А., Тиракьянц Ж. С., Делятицкая Р. Я. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 7. С. 1470.
8. Dewar M. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 3341.
9. Дьюар М. Сверхсопряжение. М., 1965. С. 44.
10. Brown T. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 6489.
11. Greenley R. Z. // J. Macromolec. Sci. A. 1975. V. 9. № 4. P. 505.
12. Хэм Д. Сополимеризация. М., 1971. 615 с.
13. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1984. 719 с.
14. Твердохлебова И. И. Конформации макромолекул. М., 1981. 284 с.

Московский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
3.VIII.1987

Кишиневский государственный
университет

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс

COPOLYMERIZATION OF α -METHYLSTYRENE WITH AMINOSTYRENES

Donya A. P., Pakter M. K., Shur A. M., Parfilova S. S.

Summary

Constants of radical copolymerization of α -methylstyrene with aminostyrenes have been determined and the resonance and polar characteristics of aminostyrenes have been calculated. The higher relative reactivity of *p*- and *m*-aminostyrenes comparing with α -methylstyrene and of *m*-aminostyrene comparing with *p*-isomer was shown. The formation of copolymers with the most regular chemical structure was observed for monomer mixtures containing 0.40=0.45 mol. fractions of aminostyrenes and consisting of short monomer blocks (~2 units). The solubility and intrinsic viscosity of synthesized copolymers in DMFA were determined and the role of intramolecular hydrogen bonds was shown.