

УДК 541.64:547.538.141

© 1992 г. А. П. Доня, М. К. Пактер, С. И. Сохина,
С. С. Парфилова

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НИТРОСТИРОЛОВ С АМИНОСТИРОЛАМИ

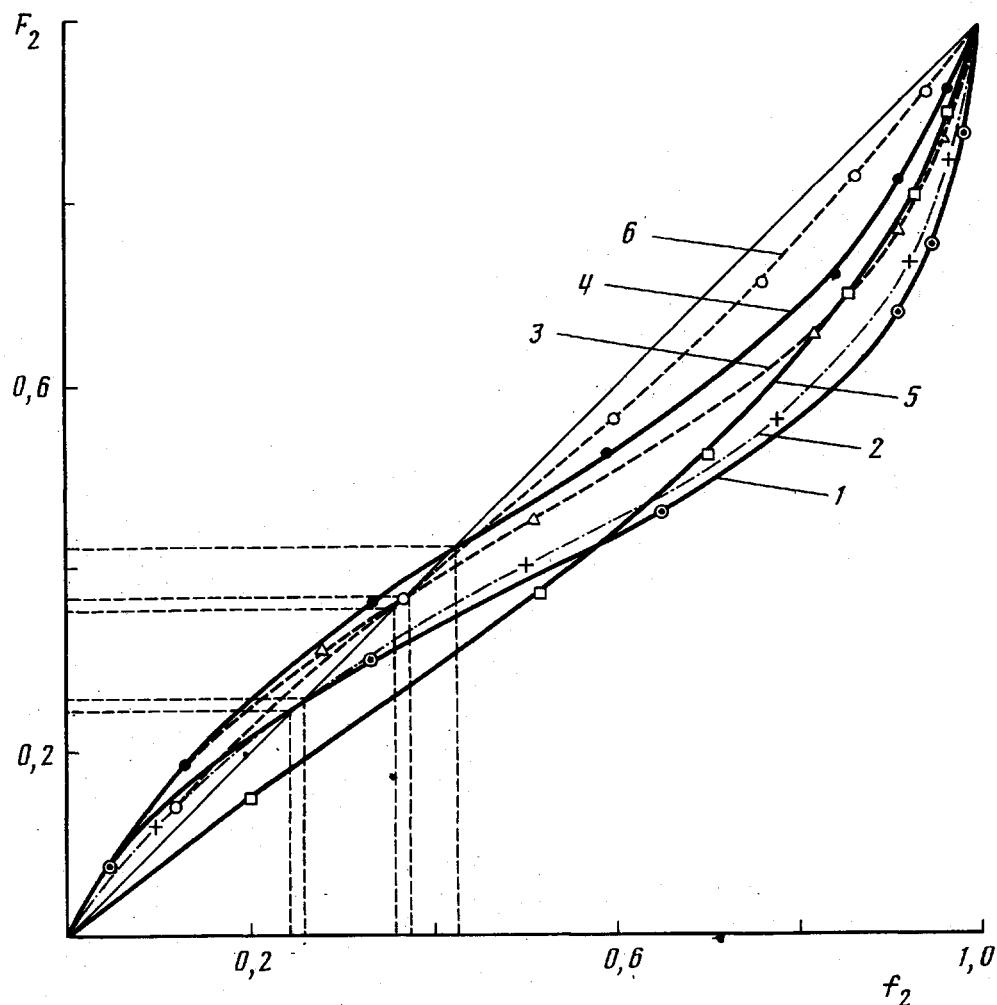
Изучена реакционная способность нитро- и аминостиролов в радикальной совместной полимеризации со стиролом. Определены константы сополимеризации и микроструктура бинарных и тройных сополимеров. Показано влияние заместителей на реакционную способность нитро- и аминостиролов, микроструктуру цепей макромолекул образующихся сополимеров, их вязкость и растворимость.

Нитро- и аминостиролы привлекают внимание исследователей в связи с возможностью получения функциональных полимеров с широким диапазоном свойств [1, 2]. Несмотря на большое количество исследований, посвященных синтезу и изучению свойств карбоцепных полимеров с нитrostирольными и аминостирольными звеньями, реакционная способность этих мономеров в радикальной сополимеризации изучена мало. В литературе имеются сведения о гомополимеризации указанных мономеров и сополимеризации их со стиролом и некоторыми другими винильными соединениями [3–5].

В задачу исследования входило изучение реакционной способности нитро- и аминостиролов в радикальной совместной полимеризации с целью получения значений констант сополимеризации r_1 и r_2 для дальнейшего использования их для прогнозирования состава, микроструктуры и свойств бинарных и тройных сополимеров: *m*-нитrostирол – *m*-аминостирол (I), *m*-нитrostирол – *n*-аминостирол (II), *m*-нитrostирол – *n*-диметиламиностирол (III), *n*-нитrostирол – *m*-аминостирол (IV), *n*-нитrostирол – *n*-аминостирол (V), *n*-нитrostирол – *n*-диметиламиностирол (VI), стирол – *n*-нитrostирол – *n*-аминостирол (VII), стирол – *n*-нитrostирол – *n*-диметиламиностирол (VIII), стирол – *n*-нитrostирол – *m*-аминостирол (IX).

Синтез мономеров осуществляли по известным методикам, изложенным в работах [1, 6]: *m*-нитrostирол – т. кип. 105–107° (6 гПа), $n_D^{20} = 1,5851$; *n*-нитrostирол – т. кип. 94–96° (6 гПа), т. пл. 22–24°; *m*-аминостирол – т. кип. 103° (5 гПа), $n_D^{20} = 1,5995$; *n*-аминостирол – т. кип. 76–77° (2 гПа), $n_D^{20} = 1,6185$; *n*-диметиламиностирол – т. кип. 77–78° (2 гПа), $n_D^{20} = 1,6010$. Стирол квалификации ч. д. а. перед использованием очищали от ингибитора общепринятыми методами и перегоняли – т. кип. 33° (1,33 кПа). УФ-спектры мономеров снимали на спектрофотометре СФ-26, ИК-спектры мономеров и сополимеров – на спектрометре UR-20, спектры ЯМР мономеров регистрировали на спектрометре «Tesla BS-487C» (80 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ГМДС. УФ-, ИК- и ПМР-спектры указанных мономеров отвечали литературным данным [1, 6, 7].

Сополимеризацию (до 10% конверсии) изучали ампульным методом в массе при 70° в присутствии 0,01 моль/л инициатора ДАК с предвари-



Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси для систем VI (1), V (2), III (3), II (4), IV (5) и I (6). F_2 и f_2 – молярные доли сомономера M_2 в сополимере и в исходной мономерной смеси соответственно

тельной дегазацией, реакционной смеси в вакууме при многократном замораживании в жидкем азоте до остаточного давления $(1-2) \cdot 10^{-2}$ гПа. Полимеры высаждали петролейным эфиром и очищали в экстракторе. Растворимость и характеристическую вязкость сополимеров изучали общепринятыми методами в ДМФА [2]. Контроль составов образующихся сополимеров проводили элементным анализом их и методом ИК-спектроскопии (1350 и 1530 см^{-1} – NO_2 , 3400 и 3490 см^{-1} – NH_2). Константы сополимеризации r_1 и r_2 сополимеров определяли по Келену – Тюдешу [8] методом наименьших квадратов (табл. 1). Образование сополимеров подтверждалось результатами их фракционирования дробным осаждением и установлением идентичности состава фракций (колебания содержания мономеров составили $1-2$ мол. %). Ошибки в определении констант сополимеризации не превышали $\pm 0,03$.

Анализ данных табл. 1 показывает, что в реакции сополимеризации нитростиролы более активны, чем аминостиролы (для всех систем $r_1 > r_2$); при этом наибольшая мера относительной вероятности перекрестного присоединения ($1/r_1 r_2$) свойственна системам V (10,54) и VI (13,89).

Таблица 1

Константы сополимеризации нитро- (M_1) и аминостиролов (M_2) и параметры микроструктуры * азеотропных сополимеров

Система	r_1	r_2	$\frac{1}{r_1 r_2}$	Азеотроп				
				$[M_1]/[M_2]$	$P_{M_1-M_2}$	\bar{l}_1	\bar{l}_2	R
I	0,90	0,68	1,63	3,2000	0,1965	3,88	1,21	39,29
II	0,57	0,38	4,62	1,4419	0,3247	1,82	1,26	64,93
III	0,58	0,25	6,90	1,7857	0,3145	2,04	1,14	62,89
IV	1,33	0,32	2,35	—	—	—	—	—
V	0,73	0,13	10,54	3,2222	0,2278	3,35	1,04	45,56
VI	0,72	0,10	13,89	3,2143	0,2304	3,31	1,03	46,08

* Параметры микроструктуры оценивались по известным формулам [9].

За исключением системы IV, для которой $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$, во всех других ($r_1 < 1$ и $r_2 < 1$) образуются азеотропные сополимеры (рисунок) из исходных мономерных смесей, содержащих двух-трехкратный избыток более активного нитrostирольного компонента. На фоне общей невысокой регулярности строения азеотропных сополимеров (низкие значения вероятности образования диад $M_1 - M_2$, $P_{M_1-M_2}$ и параметра блочности Харвуда R) несколько более регулярна микроструктура макромолекул азеотропов в системах II и III, в которых приблизительно двухзвенные блоки из нитrostирольных звеньев \bar{l}_1 чередуются с однозвездными аминостирольными блоками \bar{l}_2 . В макромолекулярных цепях азеотропов I, V и VI с однозвездными аминостирольными блоками чередуются трех-четырехзвенные нитrostирольные.

Для указанных бинарных сополимеров с помощью известных уравнений [9] можно найти оптимальные составы исходных мономерных смесей ($[M_1]/[M_2]$)_{опт}, из которых могут образоваться наиболее регулярные сополимеры с максимальным параметром блочности Харвуда R_{\max} и соответствующими оптимальными значениями других параметров микроструктуры макромолекулярных цепей $\bar{l}_1^{\text{опт}}$, $\bar{l}_2^{\text{опт}}$, $P_{M_1-M_2}^{\text{опт}}$, $P_{M_1-M_2}^{\max}$, $P_{M_1-M_2}^{\text{ макс}}$. Для этого исходим из условия, что $dR/dx=0$, где $x=[M_1]/[M_2]$ и

$$R = \frac{200}{2 + r_1 x + \frac{r_2}{x}} \quad [9]. \quad \text{Тогда}$$

$$\frac{dR}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{200}{2 + r_1 x + \frac{r_2}{x}} \right) = \frac{200 \left(r_1 - \frac{r_2}{x^2} \right)}{\left(2 + r_1 x + \frac{r_2}{x} \right)^2} = 0$$

Откуда

$$x = \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{r_2}{r_1}} \quad (1)$$

Подставляя оптимальные исходные соотношения мономеров в известные уравнения [9], оценивающие параметры микроструктуры, получаем оптимальные их значения только из величин r_1 и r_2

$$\bar{l}_1^{\text{опт}} = \bar{l}_2^{\text{опт}} = 1 + \sqrt{r_1 r_2} \quad (2)$$

$$R_{\max} = \frac{100}{1 + \sqrt{r_1 r_2}} \quad (3)$$

Таблица 2

Параметры микроструктуры сополимеров из оптимальных исходных смесей мономеров

Система	$(\frac{[M_1]}{[M_2]})_{\text{опт}}$	$P_{M_1-M_2}^{\max} = P_{M_2-M_1}^{\max}$	$P_{M_1-M_2}^{\text{опт}} = P_{M_2-M_1}^{\text{опт}}$	$\tau_1^{\text{опт}} = \tau_2^{\text{опт}}$	R_{\max}
I	0,8692	0,2805	0,2195	1,78	56,11
II	0,8162	0,3412	0,1588	1,465	68,24
III	0,6565	0,3621	0,1379	1,38	72,42
IV	0,4905	0,3026	0,1974	1,65	60,52
V	0,4220	0,3822	0,1178	1,31	76,45
VI	0,3727	0,3942	0,1058	1,27	78,84

$$P_{M_1-M_2}^{\max} = P_{M_2-M_1}^{\max} = \frac{1}{2(1 + \sqrt{r_1 r_2})} \quad (4)$$

$$P_{M_1-M_2}^{\text{опт}} = P_{M_2-M_1}^{\text{опт}} = \frac{\sqrt{r_1 r_2}}{2(1 + \sqrt{r_1 r_2})} \quad (5)$$

Расчеты оптимальных составов исходных мономерных смесей и соответствующих им параметров микроструктуры молекул полученных из них сополимеров, выполненные по уравнениям (1)–(5), представлены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 показывает, что оптимальные составы исходных мономерных смесей всех изученных систем обеднены нитростирольным компонентом и достаточно далеки по содержанию мономеров от азеотропных составов. Характерно, что регулярность в строении макроцепей оптимальных сополимеров (R_{\max}) достигается за счет правильного чередования одинаковых по длине блоков звеньев обоих мономеров $\tau_1 = \tau_2$, что подтверждается максимальным значением у них вероятностей образования связей M_1-M_2 и M_2-M_1 , а также равенством вероятностей образования связей M_1-M_1 и M_2-M_2 . Видно, что R_{\max} изменяется в этих системах симбатно с величинами $P_{M_1-M_2}^{\max}$ ($P_{M_2-M_1}^{\max}$) и $\frac{1}{r_1 r_2}$, отражающими относительные вероятности перекрестного присоединения мономеров, и антибатно величинам $P_{M_1-M_1}^{\text{опт}}$ ($P_{M_2-M_2}^{\text{опт}}$) и $\tau_1^{\text{опт}}$ ($\tau_2^{\text{опт}}$), отражающим тенденцию к гомоприсоединению.

Из значений констант сополимеризации нитростиролов с аминостиролами нами рассчитаны для последних величины Q_2 и e_2 в соответствии со схемой Алfreя – Прайса по данным для Q_1 и e_1 нитростиролов, взятым из литературы [10] (*n*-нитростирол: $Q_1=1,96$; $e_1=+0,43$; *μ*-нитростирол: $Q_1=1,01$; $e_1=+0,18$). Получены значения $Q_2=1,39$; $e_2=-1,10$ (*n*-аминостирол), $Q_2=0,99$; $e_2=-0,49$ (*μ*-аминостирол) и $Q_2=1,36$; $e_2=-1,19$ (*n*-диметиламиностирол). Полученные по значениям r_1 и r_2 величины Q_2 и e_2 для *n*-диметиламиностирола хорошо совпадают с известными из литературы ($Q=1,51$; $e=-1,37$ [11]), что свидетельствует о достоверности экспериментальных констант сополимеризации.

При изучении тройных систем (табл. 3) для проверки достоверности полученных констант сополимеризации бинарных систем было проведено сравнение содержания азота в сополимерах (конверсия до 10%) с расчетными, вычисленными в соответствии с известным уравнением состава тройных сополимеров [9]. Как видно из табл. 3, эти величины на-

Таблица 3

Экспериментальное и расчетное содержание азота в стирольных полимерах, содержащих нитро- и аминостирольные звенья

Исходная смесь, мол. %	Сополимер, мол. %	Содержание азота в полимере, %		Средняя длина блоков, состоящих из звеньев [6]			
		эксперимент (ошибка $\pm 10\%$)	расчет	$M_1(\bar{l}_1)$	$M_2(\bar{l}_2)$	$M_3(\bar{l}_3)$	
Стирол : <i>n</i>-нитростирол : <i>n</i>-аминостирол.							
$r_{12}=0,19; r_{21}=1,15$ [11], $r_{13}=0,88; r_{31}=1,06$ [10]; $r_{23}=0,73; r_{32}=0,13$							
33,3 : 33,3 : 33,3 19,5 : 52,3 : 28,2	7,7	8,5	1,15	1,44	1,11		
16,7 : 66,6 : 16,7 11,0 : 72,1 : 16,9	8,1	8,9	1,04	2,78	1,03		
Стирол : <i>n</i>-нитростирол : <i>n</i>-диметиламиностирол							
$r_{12}=0,19; r_{21}=1,15$ [11]; $r_{13}=1,015; r_{31}=0,84$ [11]; $r_{23}=0,72; r_{32}=0,10$							
33,3 : 33,3 : 33,3 19,5 : 53,0 : 27,5	7,3	8,1	1,16	1,44	1,08		
16,7 : 66,6 : 16,7 11,0 : 72,2 : 16,8	8,0	8,7	1,04	2,77	1,02		
Стирол : <i>n</i>-нитростирол : <i>m</i>-аминостирол							
$r_{12}=0,19; r_{21}=1,15$ [11]; $r_{13}=0,79; r_{31}=1,16$ [10]. $r_{23}=1,33; r_{32}=0,32$							
33,3 : 33,3 : 33,3 24,5 : 51,8 : 23,7	8,0	8,1	1,15	1,61	1,25		
16,7 : 66,6 : 16,7 12,9 : 33,8 : 53,3	8,6	9,6	1,09	1,25	2,00		
16,7 : 66,6 : 16,7 12,9 : 75,5 : 11,6	8,4	8,7	1,04	3,46	1,07		

ходятся в хорошем согласии друг с другом, что подтверждает адекватность экспериментальных и вычисленных составов и правильность найденных значений r_1 и r_2 в исследованных бинарных системах. Все полученные термополимеры обогащены звеньями более активного нитростирольного мономера за счет снижения в них как стирольных, так и аминостирольных звеньев по сравнению с исходными смесями. О более высокой активности нитростиролов в сополимеризации свидетельствуют и данные микроструктуры терполимеров, для которых в условиях эквимолярных соотношений $[M_1]=[M_2]=[M_3]$ в исходных смесях справедливо $\bar{l}_1 < \bar{l}_2 > \bar{l}_3$.

Различия в кинетических параметрах изученных мономеров в сополимеризации объясняются электроноакцепторным действием NO_2 -группы в стирольном цикле, которая увеличивает электрофильтральность двойной связи мономера из-за М-эффекта (в *мета*-положении) и дополнительного прямого полярного сопряжения по нуклеофильному типу (в *пара*-положении) [10], что приводит к возрастанию активности мономера. Напротив, наличие электронодонорной NH_2 -группы в молекулах аминостиролов уменьшает электрофильтральность винильной группы и ее реакционную способность.

Вывод о действии заместителей подтверждают спектры ПМР, согласно которым присутствие электроноакцепторных заместителей в молекулах *m*- и *n*-нитростирола приводит к смещению сигналов H_α винильной группы (δ_{H_α} *m*-нитростирола 5,39 м. д.; δ_{H_α} *n*-нитростирола 5,46 м. д.) в область более слабого поля по сравнению с аналогичными сигналами спектров стирола ($\delta_{H_\alpha}=5,13$ м. д.). Это указывает на уменьшение элект-

ронной плотности связи $\text{C}=\text{C}$ мономеров под действием заместителей цикла. Электронодонорная NH_2 -группа в аминостиролах, наоборот, вызывает смещение соответствующих сигналов H_α в область более сильно-го поля (δ_{H_α} *m*-аминостирола 5,04 м. д.; δ_{H_α} *n*-аминостирола 4,95 м. д.)

по сравнению со спектром стирола, что свидетельствует об увеличении электронной плотности двойной связи в молекулах этих мономеров.

Установлен линейный характер зависимостей величин растворимости (X , г/дл при 25°) и характеристической вязкости (η , дл/г при 25°) образцов бинарных сополимеров (с близкими молярными массами, определенными по результатам титрования аминогрупп хлорной кислотой) от массовой доли m_2 аминостирольных звеньев в них

$$\begin{aligned} X &= 1,6540 - 0,9014 \cdot m_2 \\ \eta &= 0,3196 + 0,1525 \cdot m_2 \end{aligned} \quad (I)$$

$$\begin{aligned} X &= 1,6596 - 0,8725 \cdot m_2 \\ \eta &= 0,3200 + 0,1389 \cdot m_2 \end{aligned} \quad (II)$$

$$\begin{aligned} X &= 1,6195 - 0,8717 \cdot m_2 \\ \eta &= 0,3257 + 0,1462 \cdot m_2 \end{aligned} \quad (IV)$$

$$\begin{aligned} X &= 1,6176 - 0,8242 \cdot m_2 \\ \eta &= 0,3262 + 0,1326 \cdot m_2 \end{aligned} \quad (V)$$

Растворимость сополимеров нитrostиролов с аминостиролами линейно убывает, а их характеристическая вязкость линейно возрастает с увеличением массовой доли аминостирольных звеньев. По-видимому, при формировании термодинамических и гидродинамических свойств этих сополимеров существенный вклад вносят межмолекулярные и внутримолекулярные межблочные водородные связи $\text{---N}=\text{O} \cdots \text{H---N}---$, повышающие

жесткость макромолекулярных цепей, что, естественно влияет на X и η . Характерно, что в системах III и VI зависимость X и η от m_2 не обнаруживается, вероятно из-за отсутствия водородных связей указанного типа.

Таким образом, проведенные исследования показали, что реакционная способность нитро- и аминостиролов в совместной полимеризации и терполимеризации со стиролом зависит от донорно-акцепторного воздействия заместителей, определяющего микроструктуру цепей макромолекул и формирующего свойства сополимера. Это дает возможность прогнозировать микроструктуру и свойства исследованных сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барба Н. А., Доня А. П., Шур А. М. Азотсодержащие виниларены. Кишинев, 1985. 190 с.
2. Шур А. М., Доня А. П., Барба Н. А. Азотсодержащие поливиниларены. Кишинев, 1987. 154 с.
3. Зайцев Б. А., Штрайхман Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 438.
4. Зайцев Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1802.
5. Черновой А. В., Зеличенко Ж. Х. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 7. С. 1470.
6. Колесников Г. С. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений. Москва, 1960. 303 с.
7. Маноле С. Ф., Барба Н. А., Кептанару К. Ф. Атлас спектров азотсодержащих виниларенов. Кишинев, 1987. 327 с.
8. Tüdös F., Kelen T., Földes-Bereznayk T., Turcsanai B. // Reaction Kinetics and Catalysis. 1975. V. 2. № 4. P. 439.
9. Зильберман Е. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 33.
10. Доня А. П., Качурин О. И., Высоцкий Ю. Б., Муравьева В. М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1309.
11. Хэм Д. Сополимеризация. М., 1971. 615 с.

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс,
Донецк

Поступила в редакцию
01.08.91