

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XIII. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ
 4-ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

Г. М. ПОГОСЯН, Г. А. ЖАМКОЧЯН и С. Г. МАЦОЯН

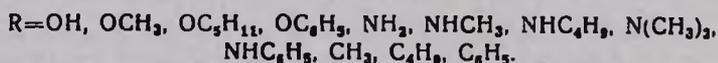
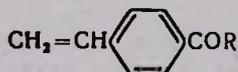
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 10 IX 1969

Изучена кинетика радикальной полимеризации некоторых 4-замещенных стиролов: эфиров и амидов 4-винилбензойной кислоты и 4-ацилстиролов. Показано влияние различных заместителей на способность к полимеризации мономеров. Определены температуры стеклования и характеристические вязкости полученных полимеров.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 2.

В предыдущих работах сообщалось о синтезе и полимеризации различных *орто*- и *пара*-производных стирола [1]. Целью настоящей работы являлось более детальное изучение влияния химической структуры 4-карбонилсодержащих стирольных мономеров на процесс полимеризации и свойства полученных продуктов. Объектами исследования выбраны эфиры и амиды 4-винилбензойной кислоты, а также 4-ацилстиролы общей формулы:



Изучение реакционной способности указанных мономеров проводили в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в диметилформамиде (ДМФА) dilatометрическим методом, при выбранных стандартных условиях: концентрация мономеров $[M]=1$ моль/л и концентрация ДАК $[J]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для количественной оценки реакционной способности определены начальные скорости (V) при небольших глубинах превращения (5—10%) мономеров и вычислены эффективные константы скоростей (K) полимеризации из обычного уравнения цепной полимеризации в жидкой фазе $V=K[M][J]^{1/2}$. Суммарная энергия активации процесса полимеризации определена графическим путем из величин K при 60, 70, 80°. С целью выяснения влияния карбонилсодержащего заместителя в бензольном кольце изучена полимеризация стирола в аналогичных условиях и вычислены значения относительных скоростей. Определены также характеристическая вязкость ($[\eta]$) и температура

стеклования (T_c) полученных полимеров. Результаты исследований и некоторые свойства полимеров представлены на рисунках 1—4 и в таблицах 1,2.

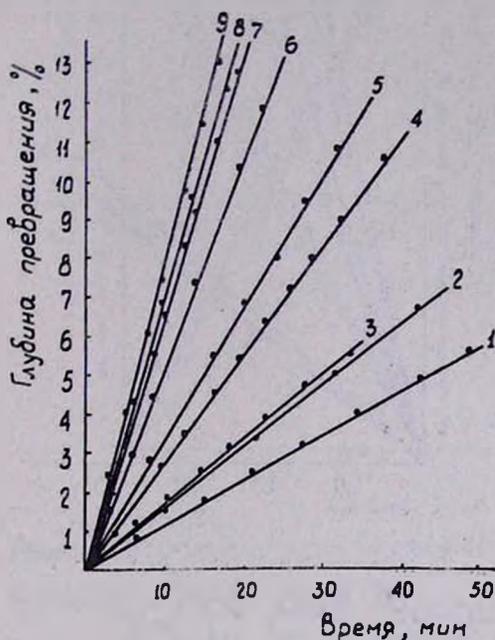
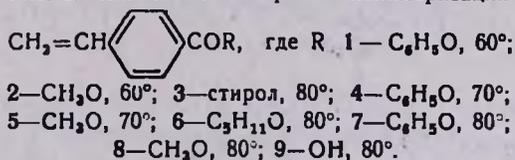


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации



Из полученных данных видно, что при введении любой карбонилсодержащей группировки (RCO—) в *пара*-положение стирола реакция полимеризации значительно ускоряется. При наличии электроноакцепторной RCO-группировки в результате сопряжения и поляризации винильной группы реакционная способность мономеров возрастает. Наблюдается следующий порядок скорости полимеризации в зависимости от природы R в ряду эфиров 4-винилбензойной кислоты: $\text{OH} > \text{OCH}_3 > \text{OC}_6\text{H}_5 > \text{OC}_6\text{H}_{11}$ в ряду ее амидов: $\text{NHCH}_3 > \text{NHC}_6\text{H}_5 > \text{NH}_2 > \text{NHC}_4\text{H}_9 > \text{N}(\text{CH}_3)_2$, в ряду 4-ацилстиролов: $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{C}_4\text{H}_9$.

При увеличении алкильного заместителя в эфирной и амидной группировках 4-винилбензойной кислоты скорость полимеризации падает. Введение фенильных групп увеличивает скорость полимеризации ароматических эфиров и амидов 4-винилбензойной кислоты, однако скорость остается ниже по сравнению с метильными производными. Как и следовало ожидать, 4-ацилстиролы полимеризуются заметно быстрее, чем эфиры 4-винилбензойной кислоты; при этом большую скорость с меньшим значением энергии активации имеет 4-винилбензофенон.

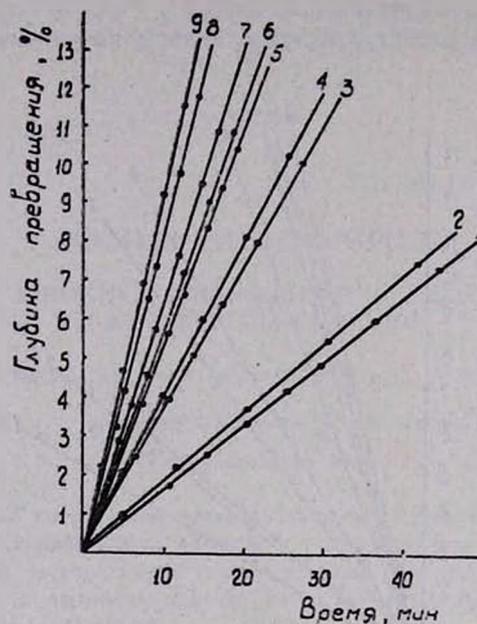
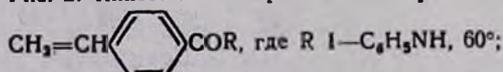


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации



2—CH₃NH, 60°; 3—C₆H₅NH, 70°; 4—CH₃NH, 70°; 5—(CH₃)₂N, 80°; 6—C₄H₉NH, 80°; 7—NH₂, 80°; 8—C₆H₅NH, 80°; 9—CH₃NH, 80°.

Среди изученных 4-карбонилсодержащих стирольных мономеров наибольшая скорость полимеризации наблюдается у метиламида 4-винилбензойной кислоты. Ее монозамещенные амиды полимеризуются значительно быстрее ее соответствующих эфиров, незамещенного и дизамещенного амидов. Такое явление наблюдалось также в работе [2]. Причиной такого поведения является, по-видимому, большая склонность монозамещенных амидов к амидоимидольной таутомерии. Образующийся растущий радикал имидольной формы— $n\text{-CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OH})=\text{NR}$ из-за слабого дополнительного сопряжения, включающего вместо карбонильной кетиминную группировку, меньше стабилизирован и, следовательно, обладает большой активностью. В случаях дизамещенных амидов 4-винилбензойной кислоты исключается возможность такой таутомерии, а для незамещенного амида тенденция образования имидольной формы меньше и поэтому они полимеризуются с меньшей скоростью. Таким образом, полярные эффекты имеют большое значение при полимеризации 4-замещенных стиролов.

Изучение термомеханических свойств полученных полимеров показало, что для всех полимеров не наблюдается область высокоэластичности, за исключением поли-4-винилбензойной кислоты. На термомеханической кривой последней очень четко выражены три переходных состояния, ко-

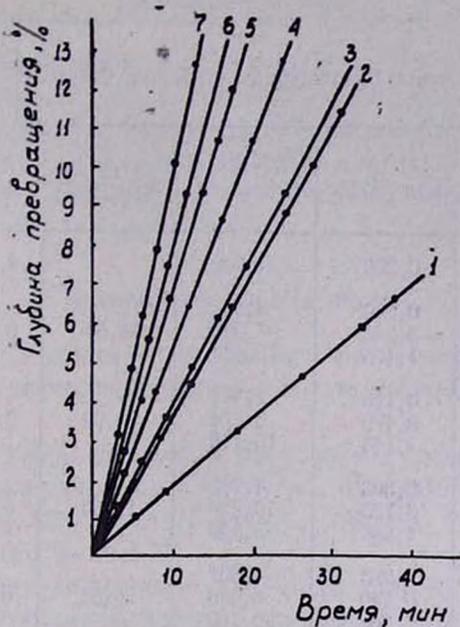


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COR}$, где R 1— CH_3 , 60°; 2— C_6H_5 , 60°; 3— CH_3 , 70°; 4— C_6H_5 , 70°; 5— C_4H_9 , 80°; 6— CH_3 , 80°; 7— C_6H_5 , 80°.

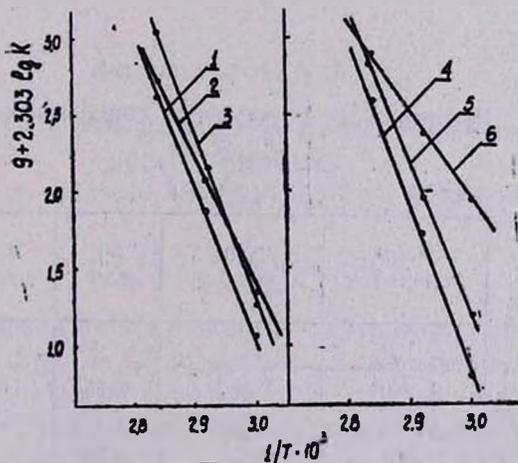


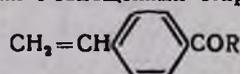
Рис. 4. Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации

($\lg K$) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COR}$ от $1/T$, где R 1— CH_3O ; 2— CH_3 ; 3— NHCH_3 ; 4— $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$; 5— NHC_6H_5 ; 6— C_6H_5 .

Таблица 1

Полимеризация 4-замещенных стиролов, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COR}$

| R | T, °C | $V \cdot 10^4$, моль/л·сек | $K \cdot 10^4$, л/моль·сек | ϵ , ккал/моль | $[\eta]$, г/л/г | T_c , °C | Относи- тельная скорость |
|---------------------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------|---------------|--------------------------------|
| Стирол | 80 | 0,290 | 4,102 | — | 0,09 | — | 1,00 |
| OCH ₃ | 60 | 0,249 | 3,522 | 18,51 | 0,16 | 74 | 4,05 |
| | 70 | 0,563 | 7,962 | | | | |
| | 80 | 1,175 | 16,620 | | | | |
| OC ₆ H ₅ | 60 | 0,196 | 2,772 | 20,92 | 0,19 | 47 | 3,93 |
| | 70 | 0,479 | 6,774 | | | | |
| | 80 | 1,143 | 16,160 | | | | |
| NHCH ₃ | 60 | 0,303 | 4,285 | 17,50 | 0,22 | 81 | 6,21 |
| | 70 | 0,723 | 10,220 | | | | |
| | 80 | 1,804 | 25,510 | | | | |
| NHC ₆ H ₅ | 60 | 0,283 | 4,002 | 20,55 | 0,33 | 93 | 5,06 |
| | 70 | 0,600 | 8,486 | | | | |
| | 80 | 1,468 | 20,760 | | | | |
| CH ₃ | 60 | 0,318 | 4,496 | 17,03 | 0,18 | 50 | 4,49 |
| | 70 | 0,648 | 9,832 | | | | |
| | 80 | 1,303 | 18,430 | | | | |
| C ₆ H ₅ | 60 | 0,600 | 8,486 | 14,19 | 0,22 | 63 | 5,32 |
| | 70 | 0,913 | 12,910 | | | | |
| | 80 | 1,552 | 21,950 | | | | |

Таблица 2
Полимеризация 4-замещенных стиролов при 80°

| R | $V \cdot 10^4$, моль/л·сек | $K \cdot 10^4$, л/моль·сек | $[\eta]$, г/л/г | T_c , °C | Относи- тельная скорость |
|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------|--------------------------------|
| Стирол | — | — | — | — | 1,00 |
| OH | 1,280 | 18,09 | 0,35 | 116 | 4,41 |
| C ₆ H ₁₁ | 0,881 | 12,460 | 0,11 | 43 | 3,03 |
| NH ₂ | 1,097 | 15,52 | 0,25 | — | 3,78 |
| NHC ₆ H ₅ | 1,013 | 14,32 | — | — | 3,49 |
| N(CH ₃) ₂ | 0,951 | 13,45 | — | — | 3,27 |
| C ₄ H ₉ | 1,130 | 15,98 | — | — | 3,89 |

торые обусловлены высокой эластичностью поликислоты, вследствие внутреннего пластифицирующего влияния карбоксильной группы.

Большое значение $[\eta]$ наблюдается у полимеров с наличием водородных связей, а именно, у поли-4-винилбензойной кислоты и ее незамещенного и монозамещенного амидов, что, в свою очередь сказывается и на их T_c .

Экспериментальная часть

4-Замещенные стирола синтезировали ранее описанными способами [1] и очищали двукратной перегонкой или тщательной перекристаллизацией.

N-Бутиламид 4-винилбензойной кислоты получали взаимодействием хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты с бутиламином в растворе сухого бензола; выход 85%, т. пл. 73—74° (из гексана). Найдено %: N 6,50. $C_{13}H_{17}ON$. Вычислено %: N 6,23.

Полимеризацию проводили в дилатометре в ДМФА. Полимеры осаждали из соответствующих растворов метанолом, диоксаном или эфиром, сушили в вакууме при 50—60° до постоянного веса.

Характеристические вязкости очищенных образцов полимеров определяли при 20° в ДМФА. Термомеханические свойства полимеров определяли на приборе, сконструированном Цетлиным, под нагрузкой 0,34 кг/см².

ՍՏԻՐՈՒԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

XIII. ԻՐԻ ՔԱՆԻ 4-ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ՍՏԻՐՈՒՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Հ. ԺԱՄԿՈՉՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է մի քանի 4-տեղակալված ստիրոլների—4-վինիլբենզոլյական թթվի էսթերների ու ամիդների և 4-ացիլստիրոլների ռադիկալային պոլիմերացման կինետիկան: Ցույց է տրված մոնոմերների պոլիմերացման ռեակցիոնունակության կախվածությունը տարբեր բնույթի տեղակալիչներից: Ստացված տվյալներից պարզվել է, որ ստիրոլին պլ-դիրքում ցանկացած կարբոնիլային (RCO-) խմբավորման միանալը, շնորհիվ մոլեկուլի զուգորդման և վինիլ խմբի բեռնալիցման, նշանակալի չափով արագացնում է պոլիմերացման ռեակցիան: Նկատվում է պոլիմերացման արագության նվազման հետևյալ կարգը, կախված R ռադիկալի բնույթից. 4-վինիլբենզոլյական թթվի էսթերների շարքում՝ $OH > OCH_3 > OC_6H_5 > OC_5H_{11}$, նրա ամիդների շարքում՝ $NHCH_3 > NHC_6H_5 > NH_2 > NHC_4H_9 > N(CH_3)_2$ և 4-ացիլստիրոլների շարքում՝ $C_6H_5 > CH_3 > C_4H_9$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 418, 421 (1965); Высокомол. соедин., 7, 707, 828 (1965).
2. М. М. Котон, Н. А. Адлова, К. К. Хоменкова, Высокомол. соедин., карбоцеп. соедин., (4), 195 (1963).