

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1967

УДК 66.095.26

## СВЯЗЬ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АКТИВНОСТЕЙ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПАРАМЕТРАМИ УРАВНЕНИЯ ГАММЕТА

Б. А. Зайцев

Известно несколько работ, в которых показана зависимость относительных активностей мономеров при радикальной сополимеризации от параметров  $\rho$ ,  $\sigma$  Гаммета [1—3].

В данной работе представлено несколько новых уравнений, отражающих эту зависимость, причем в качестве примеров использованы литературные [4, 4, 5] и собственные [6] данные о радикальной сополимеризации замещенных стиролов со стиролом, метилметакрилатом и *n*-хлорстиролом.

В качестве однотипной реакции примем присоединение замещенного и незамещенного радикалов к одному и тому же мономеру. Тогда, применяя обычную схему четырех элементарных реакций роста цепи при радикальной сополимеризации, можно написать

$$\lg \frac{k_{X'Y}}{k_{H'Y}} = \rho_Y \sigma_X, \quad (1)$$

где  $k_{X'Y}$  и  $k_{H'Y}$  — константы скорости реакций присоединения замещенного ( $X'$ ) и незамещенного ( $H'$ ) радикалов к мономеру ( $Y$ );  $\rho_Y$  — константа реакции присоединения радикалов к мономеру ( $Y$ );  $\sigma_X$  — константа заместителя ( $X$ ).

Для случая сополимеризации мономеров с эталонным мономером (стиролом) имеем:

$$\lg \frac{k_{X'H}}{k_{H'H}} = \rho_H \sigma_X. \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) находим:

$$\lg \frac{k_{X'Y}}{k_{H'Y}} - \lg \frac{k_{X'H}}{k_{H'H}} = (\rho_Y - \rho_H) \sigma_X. \quad (3)$$

Применим это общее уравнение к некоторым частным случаям.

1. Для сополимеризации стирола ( $M_1$ ) с замещенными стиролами ( $M_2$ ), когда переменный заместитель мономера ( $Y$ ) совпадает с заместителем радикала ( $X$ ), т. е.  $Y = X$ , уравнение (3) принимает вид:

$$\lg \frac{k_{XX}}{k_{HH}} - \lg \frac{k_{X'H}}{k_{H'H}} = (\rho_X - \rho_H) \sigma_X \quad (4)$$

или

$$\lg r_1 r_2 = (\rho_X - \rho_H) \sigma_X. \quad (4a)$$

В таблице собраны константы сополимеризации замещенных стиролов ( $M_2$ ) со стиролом ( $M_1$ ) и метилметакрилатом ( $M_1$ ); на рис. 1 показан гра-

фик зависимости  $\lg r_1 r_2$  от величин  $\sigma_X$ , использованных Уоллингом [1]. Как видно из рис. 1 (прямая 1), зависимость близка к линейной.

Исключение составляют замещенные стиролы с электронодонорными заместителями (*n*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *n*-OCH<sub>3</sub>, *n*-CH<sub>3</sub>).

Уоллинг [1] показал, что

$$\lg \frac{k_{H'X}}{k_{H'H}} = \lg \frac{1}{r_1} = \rho_H \cdot \sigma_X, \quad (5)$$

где  $\rho_H$  — константа реакции присоединения полистирольного радикала (H') к замещенному (X) или незамещенному (H) стиролу.

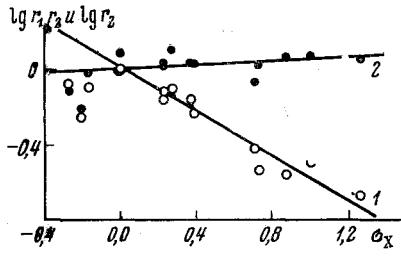


Рис. 1. Зависимость  $\lg r_1 r_2$  (прямая 1) и  $\lg r_2$  (прямая 2) для сополимеризации замещенных стиролов ( $M_2$ ) со стиролом ( $M_1$ ) от констант заместителей ( $\sigma_X$ ) по Уоллингу

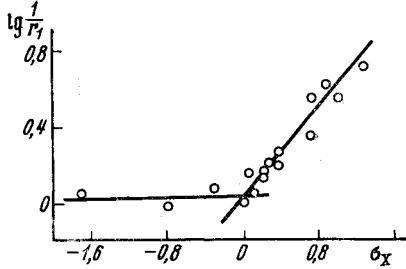


Рис. 2. Зависимость  $\lg 1 / r_1$  для сополимеризации замещенных стиролов ( $M_2$ ) со стиролом ( $M_1$ ) от констант заместителей ( $\sigma_X$ )

Подставляя уравнение (5) в уравнение (4а), получаем:

$$\lg \frac{k_{XX}}{k_{X'H}} = \lg r_2 = [(\rho_X - \rho_H) + \rho_H] \sigma_X = \rho_X \cdot \sigma_X, \quad (6)$$

где  $\rho_X = (\rho_X - \rho_H) + \rho_H$ ,  $\rho_X$  — константа реакции присоединения радикала (X') к замещенному (X) и незамещенному (H) стиролу,  $\rho_X \approx 0$  (рис. 1, прямая 2).

Таким образом,  $\rho_X - \rho_H = -\rho_H$ .

Из уравнений (4) и (6) следует, что  $\rho_X$  и  $\rho_X'$  — переменные величины. Однако из рис. 1 (прямые 1 и 2) видно, что эти величины постоянны. Этот

#### Константы сополимеризации замещенных стиролов ( $M_2$ ) со стиролом ( $M_1$ ) и с метилметакрилатом ( $M_1$ ) [4, 5, 6]

Заместитель в замещенном стироле ( $M_2$ )	Стирол ( $M_1$ )					Метилметакрилат				$\sigma_X$		
	$r_1$	$r_2$	$\lg \frac{1}{r_1}$	$\lg r_2$	$\lg r_1 r_2$	$r_1$	$r'_2$	$\lg \frac{r_{10}}{r'_{10}}$	$\lg \frac{r_{20}}{r'_{20}}$	$\sigma$	$\sigma_n^-$	$\sigma_n^+$
H	1,00	1,00	0,000	0,000	0,000	0,46	0,52	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	0,53	0,49	0,062	—	0,069	—	—
<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	0,83	0,96	0,081	-0,018	-0,099	0,405	0,44	0,056	0,055	—	—	0,311
<i>n</i> -OCH <sub>3</sub>	1,05	0,79	0,021	-0,102	-0,081	0,29	0,32	0,200	0,108	—	—	0,778
<i>m</i> -OH	0,9	1,21	0,046	0,083	0,004	—	—	—	—	0,121	—	—
<i>n</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,89	0,62	0,051	-0,208	-0,258	0,205	0,11	0,351	0,467	—	—	-1,7
<i>n</i> -F	0,7	0,9	0,155	-0,046	-0,252	—	—	—	—	0,062	—	—
<i>m</i> -Cl	0,64	1,09	0,194	0,037	-0,156	0,47	0,91	-0,009	-0,206	0,372	—	—
<i>n</i> -Cl	0,74	1,025	0,131	0,011	-0,120	0,415	0,89	0,045	-0,223	0,227	—	—
<i>m</i> -Br	0,55	1,05	0,260	0,021	-0,238	0,48	1,17	-0,019	-0,331	0,391	—	—
<i>n</i> -Br	0,695	0,99	0,158	-0,004	-0,162	0,395	1,10	0,066	-0,330	0,232	—	—
<i>n</i> -I	0,62	1,25	0,208	0,097	-0,111	0,36	0,95	0,107	-0,165	0,276	—	—
<i>n</i> -COCH <sub>3</sub>	0,25	1,15	0,602	0,061	-0,541	0,32	1,37	0,158	-0,36	—	0,874	—
<i>n</i> -COOH	0,28	1,04	0,553	0,017	-0,536	0,40	1,20	0,061	-0,346	—	0,728	—
<i>n</i> -CN	0,28	1,16	0,553	0,065	-0,488	0,22	1,41	0,320	-0,369	—	1,000	—
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	0,45	0,85	0,347	-0,071	-0,417	0,35	0,85	0,119	-0,284	—	0,710	—
<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	0,19	1,15	0,721	0,061	-0,660	—	—	—	—	—	1,270	—

факт является следствием того, что  $r_2$  близка к единице для большинства замещенных стиролов ( $M_2$ ). Следовательно чувствительность величины  $\rho_X$  к изменению заместителя в стирольном ядре находится в пределах погрешностей определения  $\lg r_1 r_2$ .

На рис. 2 приведен график зависимости  $\lg \frac{1}{r_1}$  от констант заместителей, причем величины  $\sigma_X$  взяты в данном и в последующих случаях с учетом прямого полярного сопряжения заместителей с реакционным центром (7).

При построении графика были использованы как литературные [1, 4, 5], так и наши [6] данные о сополимеризации *n*-винилацетофенона и *n*-винилбензойной кислоты со стиролом. Как уже было отмечено [8], наблюдаются две линейные области для электронодонорных и электроноакцепторных заместителей, причем электронодонорные заместители не оказывают влияния на скорость реакции.

Для сополимеризации метилметакрилата ( $M_1$ ) с незамещенным ( $H$ ) и замещенными ( $X$ ) стиролами ( $M_2$ ), когда  $Y = MMA$ , уравнение (3) примет вид:

$$\lg \frac{k_{X'MMA}}{k_{H'MMA}} - \lg \frac{k_{X'H}}{k_{H'H}} = (\rho_{MMA} - \rho_H) \sigma_X. \quad (7)$$

Константы сополимеризации выразим следующим образом. Для стирола ( $M_1$ ) с замещенными стиролами ( $M_2$ ):

$$k_{H'H} / k_{H'X} = r_1, \quad (8)$$

$$k_{X'X} / k_{X'H} = r_2. \quad (9)$$

Для MMA ( $M_1$ ) с замещенными стиролами ( $M_2$ ):

$$k_{MMA'MMA} / k_{MMA'X} = r'_1, \quad (10)$$

$$k_{X'X} / k_{X'MMA} = r'_2, \quad (11)$$

Для MMA ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ ):

$$k_{MMA'MMA} / k_{MMA'H} = r_{10}, \quad (12)$$

$$k_{H'H} / k_{H'MMA} = r_{20}. \quad (13)$$

Из уравнений (9) и (11) имеем

$$\lg \frac{k_{X'MMA}}{k_{X'H}} = \lg \frac{r_2}{r'_2}. \quad (14)$$

Из уравнений (13) и (14) получаем:

$$\lg \frac{k_{X'MMA}}{k_{H'MMA}} - \lg \frac{k_{X'H}}{k_{H'H}} = \lg r_2 \frac{r_{20}}{r'_2} = (\rho_{MMA} - \rho_H) \sigma_X. \quad (15)$$

Из уравнения (15) следует, что разность  $(\rho_{MMA} - \rho_H)$  должна быть постоянной. И действительно, как видно из рис. 3, зависимость  $\lg r_2 r_{20} / r'_2$  от  $\sigma_X$  линейна. Точки, соответствующие как электронодонорным, так и электроноакцепторным заместителям, ложатся на прямую.

Уоллинг (1) связал  $\lg 1 / r_1$  с уравнением Гамметта:

$$\lg \frac{k_{MMA'X}}{k_{MMA'MMA}} = \lg \frac{1}{r'_1} = \rho_{MMA} \sigma_X. \quad (16)$$

Однако из уравнений (10) и (12) можно выявить эту зависимость в более наглядной форме:

$$\lg \frac{k_{MMA'X}}{k_{MMA'H}} = \lg \frac{r_{10}}{r'_1} = \rho_{MMA} \sigma_X. \quad (17)$$

На рис. 4 приведен график зависимости  $\lg r_{10} / r_1'$  от  $\sigma_X$  для сополимеризации замещенных стиролов с MMA, из которого видно, что наблюдаются две линейные области для электронодонорных и электроноакцепторных заместителей, так же как на рис. 2. Однако, в отличие от зависимости, приведенной на рис. 2, здесь можно наблюдать увеличение скорости реакции под влиянием как электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей.

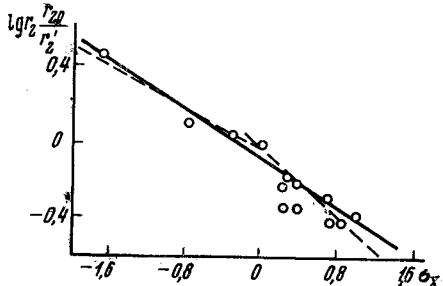


Рис. 3. Зависимость  $\lg r_2 \frac{r_{20}}{r_2'}$  для сополимеризации замещенных стиролов ( $M_2$ ) со стиролом ( $M_1$ ) и MMA ( $M_1$ ) от констант заместителей ( $\sigma_X$ )

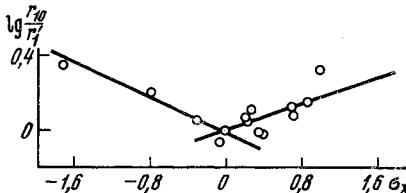


Рис. 4. Зависимость  $\lg r_{10} / r_1'$  для сополимеризации замещенных ( $M_2$ ) и незамещенного ( $M_2$ ) стиролов с MMA ( $M_1$ ) от констант заместителей ( $\sigma_X$ )

Для сополимеризации *n*-хлорстирола ( $M_1$ ) с замещенными стиролами ( $M_2$ ) получаем аналогичные уравнения:

$$\lg \frac{k_{ClX}}{k_{ClH}} = \lg \frac{r_{10}}{r_1'} = \rho_{Cl} \sigma_X, \quad (18)$$

$$\lg \frac{k_{XCl}}{k_{HXCl}} - \lg \frac{k_{XH}}{k_{HH}} = \lg r_2 \frac{r_{20}}{r_2'} = (\rho_{Cl} - \rho_H) \sigma_X, \quad (19)$$

где  $r_{10}$  и  $r_{20}$ ;  $r_1'$  и  $r_2'$  — константы сополимеризации *n*-хлорстирола ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ ) или замещенными стиролами ( $M_2$ ) соответственно.

На рис. 5 и 6 приведены соответствующие графики зависимости

$$\lg \frac{r_{10}}{r_1'} \text{ и } \lg r_2 \frac{r_{20}}{r_2'} \text{ от } \sigma_X.$$

Общим условием для всех трех рассматриваемых случаев является присоединение радикалов разной полярности\*: полистирольного ( $H$ ,  $e =$

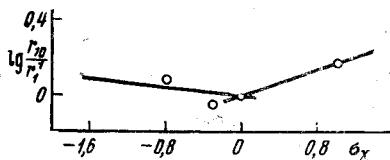


Рис. 5. Зависимость  $\lg r_{10} / r_1'$  для сополимеризации замещенных ( $M_2$ ) и незамещенного ( $M_2$ ) стиролов с *n*-хлорстиролом ( $M_1$ ) от констант заместителей ( $\sigma_X$ )

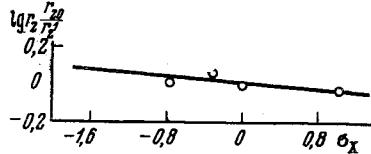


Рис. 6. Зависимость  $\lg r_2 \frac{r_{20}}{r_2'}$  для сополимеризации замещенных стиролов ( $M_2$ ) со стиролом ( $M_1$ ) и *n*-хлорстиролом ( $M_1$ ) от констант заместителей ( $\sigma_X$ )

$= -0,8$ ; полиметилметакрилатного (MMA),  $e = +0,4$  и поли-*n*-хлорстирольного ( $Cl'$ ),  $e = -0,33$  к одному и тому же набору мономеров (замещенные стиролы).

Как видно из рис. 2, 4, 5 каждую из этих трех реакционных серий можно разделить на две, соответствующие реакциям присоединения радикала к

\* Полярность в рамках Q — e схемы Алфрея — Прайса выражается параметром  $e$ .

мономерам с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями. Наклон прямых характеризует полярность соответствующих радикалов, так как их резонансные факторы мало отличаются друг от друга.

### Экспериментальная часть

Сополимеризация *n*-винилацетофенона и *n*-винилбензойной кислоты со стиролом и метилметакрилатом [6]. Проведена радикальная сополимеризация *n*-винилацетофенона ( $M_2$ ) (т. пл. 36–37°,  $d_{4}^{20}$  1,0095;  $n_D^{20}$  1,5681) и *n*-винилбензойной кислоты (т. пл. 140°) со стиролом ( $M_1$ ) ( $n_D^{20}$  1,5462) и MMA ( $M_1$ ) ( $n_D^{20}$  1,4128) при 60°, инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты.

Состав сополимеров определяли потенциометрическим титрованием функциональных групп, а также элементарным анализом. Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  определяли методом пересечений Майо и Льюиса [9] (приведены в таблице).

### Выводы

1. Выведены уравнения, связывающие константы сополимеризации с параметрами  $\rho$ ,  $\sigma$  Гамметта. В качестве примеров использовалась радикальная сополимеризация замещенных стиролов со стиролом, метилметакрилатом и *n*-хлорстиролом.

2. Показано, что в каждом из рассмотренных случаев сополимеризации график зависимости констант сополимеризации от  $\sigma$  представляет собой две прямые, пересекающиеся в точке, соответствующей незамещенному стиролу, причем наклон прямой характеризует полярность радикала.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VIII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1537, 1948.
2. T. S. Schwan, C. C. Price, J. Polymer Sci., **40**, 457, 1959.
3. M. Charlton, A. I. Capato, J. Polymer Sci., **A2**, 1321, 1964.
4. G. E. Ham, Copolymerization, Interscience Publishers, N. Y., London, Sydney, 1964.
5. R. H. Wiley, B. Davis, J. Polymer Sci., **46**, 423, 1960.
6. Б. А. Зайцев, Г. А. Штрайхман, XIII научная конференция Института высокомолекулярных соединений АН СССР, изд-во «Наука», 1966, стр. 47.
7. Б. А. Пальм, Успехи химии, **30**, 1086, 1961.
8. R. H. Wiley, L. K. Heidemann, B. Davis, J. Polymer Sci., **B1**, 521, 1963.
9. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.

---

### THE RELATION BETWEEN MONOMER REACTIVITY RATIOS AT RADICAL COPOLYMERIZATION WITH HAMMETT'S PARAMETERS

*B. A. Zaitsev*

#### Summary

The equations have been derived expressing the relations between copolymerization constants and  $\rho$ ,  $\sigma$  Hammett's constants. As the examples radical copolymerization of substituted styrenes with styrene, methylmethacrylate and *n*-chlorostyrene have been used. As standard reactions addition of one radical to different monomers and addition of different radicals to one monomer have been considered that enable to correlate the copolymerization constants with Hammett's parameters. In all cases the plot of copolymerization constants versus  $\sigma$ -constants of substituents represents two straight lines intercepting in the point corresponding to unsubstituted styrene the slope characterizing the radical polarity.