

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

№ 9

1968

УДК 66.095.26 : 678 : (744 + 762)-13

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНИЛАЦЕТАТА С БУТАДИЕНОМ

Л. М. Коган, А. И. Езриелев, А. Б. Пейзнер,
А. В. Лебедев

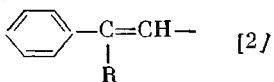
Цель настоящей работы — выяснение влияния структурных особенностей *n*-изопропенилфенилацетата (ИПФА) на его реакционную способность в реакции сополимеризации с бутадиеном (БД).

В патентной литературе есть указание на способ получения ИПФА из *n*-изопропенилфенола (ИПФ) по реакции Шоттена — Баумана [1], однако не приводятся физические константы, доказательство структуры полученного соединения, а также совершенно не изучена его реакционная способность, в том числе и в радикальных реакциях.

Восполнить последний пробел нам казалось особенно важным, так как ИПФА является структурным аналогом α -метилстирола и в то же время имеет, как можно было ожидать, достаточно реакционноспособную сложноэфирную группу, наличие которой в полимере позволило бы осуществить ряд интересных полимераналогичных превращений.

Синтез ИПФА был осуществлен известным способом [1].

Благодаря наличию сопряжения двойной связи изопропенильной группы в молекуле ИПФА наблюдается экзальтация молекулярной рефракции $E_M = 1,282$ ($R_{\text{эксп}} = 51,980$; $R_{\text{адл}} = 50,698$), причем удельная экзальтация $E\Sigma = 0,73$ хорошо согласуется с литературными данными, установленными для первых членов гомологического ряда



В ИК-спектре ИПФА имеются две интенсивные полосы при 1520 и 1610 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями бензольного кольца, полоса при 1635 см^{-1} , связанная с сопряжением двойной связи $\text{C}=\text{C}$ с фенильным радикалом, а также полоса при 1770 см^{-1} , указывающая на присутствие сложноэфирной $\text{C}=\text{O}$ -группы и несколько сдвинутая по сравнению с частотами обычных сложноэфирных карбонилов вследствие наличия фенильного радикала [3].

На рис. 1 приведен УФ-спектр поглощения ИПФА. $\lambda_{\text{макс}} = 246 \text{ мкм}$; $\lambda_{\text{мин}} = 222 \text{ мкм}$. Удельные экстинкции (α) соответственно для максимума и минимума поглощения — $72,3$; $29,0$; молекулярные экстинкции (ε) — $12\ 730$; 5160 (для α -метилстирола $\lambda_{\text{макс}} = 243 \text{ мкм}$; $\varepsilon_{243} = 12\ 150$ [4]).

Выяснение реакционной способности ИПФА в свободнорадикальных реакциях было осуществлено на примере сополимеризации его с БД.

Сополимеризацию ИПФА с БД проводили в блоке при 60 и 80° по радикальному механизму в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), 60° , и гидроокиси изопропилбензола (ГПИП), 80° ; количество инициатора — 1 вес. %.

Состав сополимеров, полученных при 60° , определяли параллельно двумя методами: спектрофотометрическим (по количеству незаполимеризованного ИПФА) и радиометрическим.

Для повышения точности определения состава сополимера спектрофотометрическим методом сополимеризацию проводили до сравнительно глубоких конверсий (35—50%). Состав сополимеров, полученных при 80° , определяли радиометрическим методом.

Исходные вещества: бутадиен С¹⁴ получали из тетрабромида бутадиена С¹⁴ по известной методике. ИПФА (т. кип. 118°/5 мм), дважды перегнанный, имел следующие показатели: n_{D}^{20} 1,5321; d_4^{20} 1,0504.

ДАК дважды перекристаллизовывали из метанола. Концентрация ГИИП составляла 91,6%.

ИПФА и инициатор помещали в стеклянные ампулы емкостью 25 мл, которые затем охлаждали до —40 — —50° и трижды вакуумировали с последующим заполнением аргоном, после чего в них конденсировали бутадиен С¹⁴. Ампулы запаивали и помещали в термостат, в котором поддерживали нужную температуру с точностью ±0,1°.

После проведения сополимеризации до заданной конверсии (40—48 час.) при 60° полимеризацию обрывали быстрым охлаждением ампул, сополимер осаждали 80%-ным этиловым спиртом, а непрореагировавшие мономеры извлекали многократной экстракцией этим же спиртом. Экстракцию проводили до отсутствия сколько-нибудь заметного поглощения последних порций экстракта при λ_{\max} = 246 мк.

Пробу собранных вместе порций экстракта сильно разбавляли 80%-ным этиловым спиртом и кипятили с обратным холодильником для удаления остатков БД до прекращения изменения характера спектральной кривой. Состав сополимера вычисляли, исходя из количества не вошедшего в сополимер ИПФА, которое определяли спектрофотометрически по описанной ниже методике. Сополимер после экстракции незаполимеризованного ИПФА трижды переосаждали из хлороформа 80%-ным этиловым спиртом. Удельную активность образцов определяли по обычной методике на торционном счетчике Гейгера с регистрирующей установкой ПП-8 [5].

Сополимеризация БД (M_1) с ИПФА (M_2)

Состав исходной смеси, мол. %		Выход, %	Состав сополимера по методу, мол. %				
M_1	M_2		спектрофотометрическому		радиометрическому		
			m_1	m_2	m_1	m_2	
35,23	64,77	51,67	50,95	49,05	52,70	47,30	
35,92	64,08	48,00	50,63	49,37	52,09	47,91	
39,12	60,88	48,06	54,26	43,74	54,04	45,96	
30,00	40,00	33,87	70,54	29,46	—	—	
63,17	36,83	44,29	—	—	71,13	28,87	
69,32	30,38	43,21	75,42	24,58	73,57	23,33	

Сополимеризация при 60°

M_1	M_2	m_1	m_2	m_1	m_2
35,23	64,77	51,67	50,95	49,05	52,70
35,92	64,08	48,00	50,63	49,37	52,09
39,12	60,88	48,06	54,26	43,74	54,04
30,00	40,00	33,87	70,54	29,46	—
63,17	36,83	44,29	—	—	71,13
69,32	30,38	43,21	75,42	24,58	73,57

Сополимеризация при 80°

M_1	M_2	m_1	m_2	m_1	m_2
18,43	81,57	5,38	—	44,19	55,81
21,35	78,65	5,94	—	40,04	59,96
26,32	73,68	6,78	—	46,80	53,20
62,14	37,86	13,04	—	70,83	29,17
64,75	35,25	17,16	—	74,06	25,94
66,26	33,74	10,17	—	75,86	24,14
66,81	33,19	8,07	—	77,13	22,87
70,03	29,97	11,38	—	79,24	20,73

После проведения сополимеризации при 80° и быстрого охлаждения ампул сополимер осаждали 80%-ным этиловым спиртом и после трехкратного переосаждения этим же спиртом из хлороформа определяли удельную активность образцов.

Данные по определению состава сополимера сведены в таблицу.

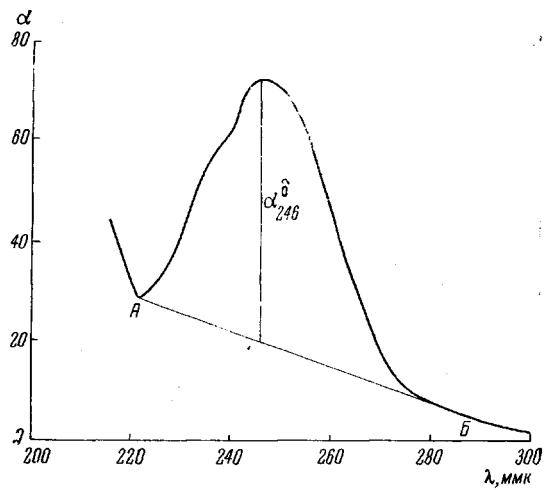


Рис. 1. УФ-спектр поглощения ИПФА

Растворитель — 80%-ный этиловый спирт; $c = 0,475 \text{ г/л}$; $d = 0,0060 \text{ см}$; AB — базисная линия

Спектрофотометрическое определение количества непрореагированного ИПФА*. Для определения количества непрореагированного ИПФА по искусственным смесям мономера в 80%-ном этиловом спирте была построена графическая зависимость оптической плотности растворов ИПФА от его концентрации. При этом оптические плотности измерялись от базисной линии (рис. 1), чтобы в дальнейшем при анализе исключить влияние возможных примесей. Ошибка определения содержания ИПФА в соответствии с градуировочным графиком составляла не более 3% относительных.

В соответствии с законом Бугера — Бера концентрацию ИПФА рассчитывали по формуле:

$$c = \frac{E_{246}^{\delta}}{d \cdot \alpha_{246\text{ср}}^{\delta}}$$

где E_{246}^{δ} — оптическая плотность раствора ИПФА от базисной линии при 246 $\mu\text{мк}$; d — толщина слоя кюветы, см; $\alpha_{246\text{ср}}^{\delta}$ — средний удельный коэффициент погашения, рассчитанный из искусственных смесей ИПФА, или находили графически.

Спектры растворов снимали в кювете с толщиной слоя 0,0060 см для $\lambda_{\text{ макс}} = 246 \mu\text{мк}$ и двух точек перегиба (точек касания базисной линии к спектральной кривой) 222 и 290 $\mu\text{мк}$.

Это позволило не снимать каждый раз полный спектр раствора ИПФА, а находить E_{246}^{δ} расчетным путем:

$$E_{246}^{\delta} = E_{246} - (0,647 \cdot E_{222} + 0,353 \cdot E_{290}).$$

Разумеется при различных концентрациях ИПФА точки касания базисной линии будут смещаться в отношении длин волн, однако вызываемые этим изменения оптических плотностей (E_{222} и E_{290}) будут незначительными и ими можно пренебречь.

Обсуждение результатов

На рис. 2, *a* и *b* и 3 представлено графическое определение констант сополимеризации по данным, приведенным в таблице.

Прямые линии на рис. 2, *a* и *b* проведены через точки, рассчитанные по интегральному уравнению сополимеризации для четырех значений p [6].

Прямые линии на рис. 3 проведены через точки, рассчитанные по уравнению Уолинга — Бригса [7]. Методом наименьших квадратов вычислены средние квадратичные ошибки для найденных констант сополимеризации.

Значения констант, определенные из спектрофотометрических данных, равны: $r_1 = 1,18 \pm 0,09$; $r_2 = 0,172 \pm 0,025$; из радиометрических данных (для 60°), соответственно: $r_1 = 1,16 \pm 0,06$; $r_2 = 0,139 \pm 0,026$.

Полученные разными методами значения констант достаточно хорошо совпадают между собой, что позволяет принять в качестве истинных значений (для 60°) — средние $r_1 = 1,17$; $r_2 = 0,155$.

Значения констант для сополимеризации при 80° $r_1 = 1,19 \pm 0,10$; $r_2 = 0,153 \pm 0,032$ свидетельствуют об их практической независимости от изменения температуры.

Из указанных значений констант сополимеризации с использованием полукачественной схемы Алфрея и Прайса [8] были определены резонансный $Q = 0,522$ и полярный $e = +0,256$ факторы активности для ИПФА. При расчете были использованы известные значения $Q = 2,39$ и $e = -1,05$ для БД [9].

Сравнение полученных для ИПФА факторов активности со значениями, принятыми для стирола ($e = -0,8Q = 1,00$ [8]), показывает, что одновременное введение в молекулу стирола в *α*-положение метильной группы и в *para*-положение ацетоксигруппы существенно сдвигает значение полярного фактора в положительную сторону, почти вдвое уменьшая при этом значение резонансного фактора. Последнее обстоятельство, по-видимому, объясняется стерическими затруднениями в молекуле ИПФА.

* Выносим благодарность В. С. Фихтенгольцу за ценную помощь при разработке методики.

Приведенные на рис. 4 графические зависимости составов сополимеров от составов исходных смесей мономерных пар БД — ИПФА и БД — стирол показывают, что при больших содержаниях БД состав сополимера его с ИПФА гораздо ближе к составу мономерной смеси, чем для идентичной смеси БД и стирола и, наоборот, для смесей, содержащих небольшие количества БД, состав сополимера его с ИПФА гораздо сильнее отличается

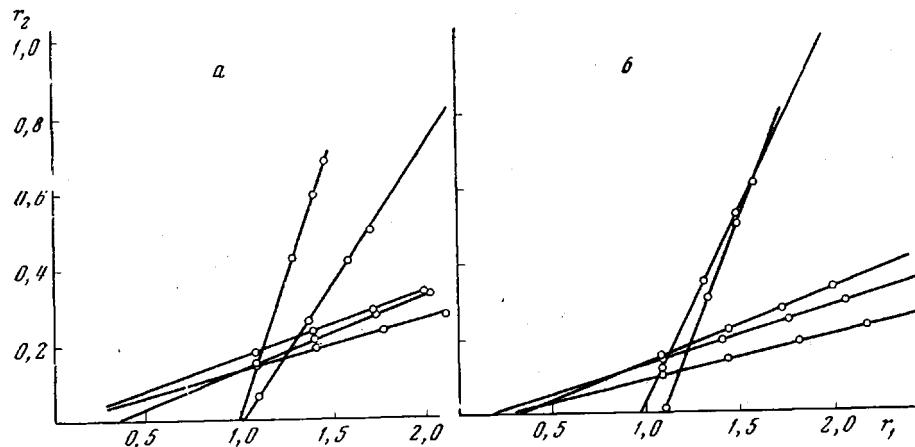


Рис. 2. Определение констант сополимеризации r_1 и r_2 при 60° :
а — спектрофотометрическим методом; б — радиометрическим методом

от состава мономерной смеси, чем для системы БД — стирол. Это объясняется тем, что константа r_1 для системы БД — ИПФА (1,17) ближе к единице, чем r_1 для системы БД — стирол (1,39) [10], а константа r_2 первой системы (0,155) дальше от единицы, чем r_2 второй системы (0,78).

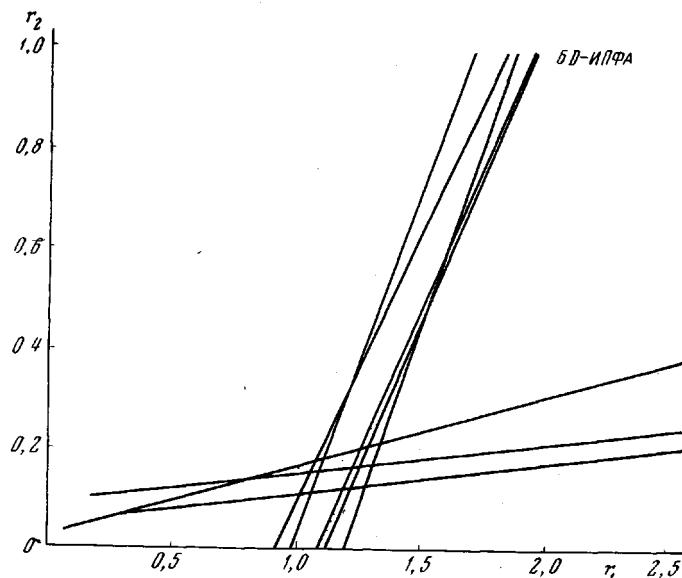


Рис. 3. Определение констант сополимеризации r_1 и r_2 при 80° радиометрическим методом

Данное обстоятельство является особенно важным ввиду того, что в наиболее интересной для получения синтетических каучуков области (мольная доля БД в смеси 0,8—1,0) сополимеры БД с ИПФА будут об-

ладать более однородным составом, чем сополимеры БД со стиролом. Это можно проиллюстрировать следующим простым расчетом.

Сополимеризация указанных систем при мольной доле БД $\geq 0,9$ с достаточной точностью описывается уравнением Уолла [11]:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = r_1 \frac{M_1}{M_2} = r_1 x,$$

интеграл которого равен

$$\frac{M_2}{M_2^0} = \left(\frac{M_1}{M_1^0} \right)^{1/r_1} = \left(\frac{x}{x^0} \right)^{\frac{1}{r_1-1}}; \quad x = \frac{M_1}{M_2}; \quad x^0 = \frac{M_1^0}{M_2^0}$$

Используя это уравнение, нетрудно подсчитать, что при конверсии 75% и при мольной доле БД в исходной смеси 0,97 средний интегральный состав сополимера БД и ИПФА, выраженный в виде отношения мольной доли БД к мольной доле ИПФА, равен 34,8; для сополимера в начальный момент сополимеризации — 37,8, а в конце процесса он составляет 31,0.

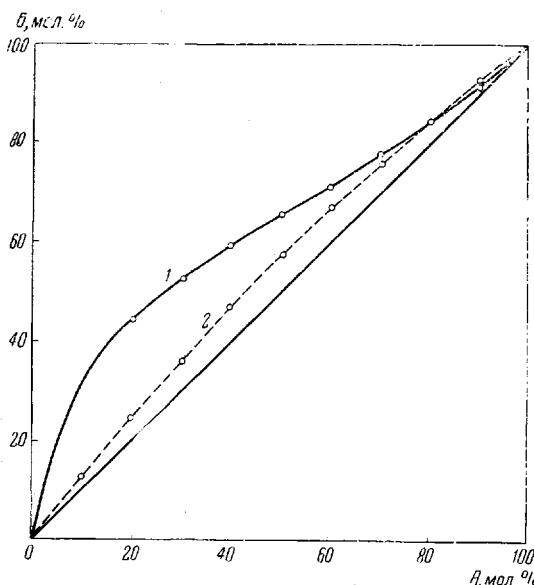


Рис. 4. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации БД с ИПФА и БД со стиролом:

1 — БД — ИПФА; 2 — БД — стирол; A — содержание БД в смеси мономеров; B — содержание БД в сополимере

Неоднородность сополимера по составу можно оценить как отношение разности между начальным и конечным составом к среднему интегральному составу. Для описываемого случая неоднородность составляет 19,5%. Для пары БД — стирол при той же конверсии и при той же мольной доле БД в исходной смеси аналогичный расчет дает следующие значения: средний интегральный состав сополимера 38,5; начальный — 45,0; конечный — 30,4; неоднородность по составу — 38%.

Большая однородность сополимеров БД и ИПФА по сравнению с сополимерами БД и стирола (при сравнении с сополимером БД и *α*-метилстирола это свойство еще очевиднее) приводит к тому, что полимеризацию БД и ИПФА можно проводить до значительно более высоких конверсий, чем полимеризацию БД и стирола, получая при этом сополимеры одинаковой степени неоднородности по составу.

Так, для достижения одинакового соотношения $x/x^0 = 0,75$, а следовательно, и для получения сополимеров одинаковой степени неоднородности по составу, сополимеризацию БФ и ИПФА (при мольной доле бутадиена 0,97) можно вести до конверсии 86%, в то время как сополимеризацию БД и стирола приходится обрывать при конверсии 64%.

Выводы

1. Охарактеризован *n*-изопропенилфенилацетат (ИПФА) и изучена его реакционная способность при свободнорадикальной сополимеризации с бутадиеном.

2. Определены константы сополимеризации ИПФА с бутадиеном спектрофотометрическим и радиометрическим методами (при 60°) и радиометрическим методом (при 80°). Вычислены факторы активности Q и e для ИПФА. Показана большая однородность сополимеров ИПФА с бутадиеном по сравнению с сополимерами бутадиена со стиролом при мольном содержании бутадиена выше 0,8.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
25 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Кгімм, Н. Schnell, Пат. ФРГ, 149303; Chem. Abstrs, 63, 9879, 1966.
2. Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Госхимиздат, 1960.
3. О. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
4. В. С. Фихтенгольц, Р. В. Золотарева, Ю. А. Львов, Атлас ультрафиолетовых спектров поглощения веществ, применяющихся в производстве синтетических каучуков, изд-во «Химия», 1965.
5. Л. С. Бреслер, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поздубный, В. Н. Соколов, Докл. АН СССР, 159, 365, 1964.
6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
7. C. Walling, E. Briggs, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1174, 1945.
8. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci, 2, 101, 1947.
9. G. E. Ham, Ed. Copolymerization, Interscience Publishers, N. Y., 1964.
10. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, W. U. Wenisch, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1527, 1948.
11. F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 63, 803, 1941.

RELATIVE REACTIVITIES AT COPOLYMERIZATION OF *n*-ISOPROPENYLPHENYLACETATE WITH BUTADIENE

L. M. Kohan, A. I. Ezrielev, A. B. Peizner, A. V. Lebedev

S u m m a r y

Effect of *n*-isopropenylphenylacetate (IPHA) structure on its reactivity in free-radical copolymerization with butadiene (BD) has been studied. Copolymerization constants are determined by spectrophotometric and radiometric (at 60°C) and radiometric (at 80°C) methods Q and e parameters for IPHA have been calculated. Copolymers of BD with IPFA have advantage to ones with styrene in better homogeneity at BD content higher than 0,8.
