

УДК 66.095.26:678.74

**АКТИВНОСТЬ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В РАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И КОНСТАНТЫ ГАММЕТА**

*A. B. Чернобай, Ж. X. Зеличенко\**

Известно, что между относительной активностью стирольных мономеров к полистирольному радикалу и константами Гаммета ( $\sigma$ ) наблюдается прямая зависимость.

Формула Гаммета для этого случая имеет вид  $\lg 1/r_1 = \sigma_\rho$ , где  $r_1$  — первая константа сополимеризации стирола с замещенным в ядре стиролом,  $\sigma$  — константа Гаммета;  $\rho$  — чувствительность ряда мономеров к влиянию заместителей или тангенс угла наклона корреляционной прямой, равный 0,51 [1].

Одним из авторов данной работы совместно с другими [2] была обнаружена зависимость между относительной активностью *n*-замещенных производных стирола в гомополимеризации и константами Гаммета. Было также показано соответствие между константами Гаммета и полярным фактором схемы  $Q - e$  Алфрея — Прайса.

Спирин указывает на существование связи между константами роста цепи в гомополимеризации и полярным фактором  $e$  Алфрея — Прайса [3].

Наличие зависимости между  $\sigma$  и  $e$ , с одной стороны, и константы роста цепи и  $e$  — с другой, несомненно, свидетельствует о связи констант роста цепи с константами Гаммета.

Интересно было глубже исследовать этот вопрос с целью получения полезной информации о связи строения мономеров с их реакционной способностью в радикальной полимеризации.

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов**

Для исследований были взяты *n*-замещенные производные стирола и мономеры ряда 4-винил-4'-х-дифенила. Очистка мономеров описана в работах [2, 4].

Константы очищенных мономеров следующие: стирол —  $n_D^{20} 1,5470$ , содержание мономера 99,99%; 4-метилстирол — т. кип.  $60^\circ/15$  мм,  $n_D^{20} 1,5410$ ; 4-хлорстирол — т. кип.  $60^\circ/5$  мм,  $n_D^{20} 1,5655$ ; 4-бромстирол — т. кип.  $86^\circ/15$  мм,  $n_D^{20} 1,5963$ ; 4-нитrostирол — т. пл.  $24^\circ$ , т. кип.  $100-102^\circ/4$  мм. Температуры плавления 4-винилдифенила, 4-фтор-4'-винилдифенила, 4-хлор-4'-винилдифенила, 4-бром-4'-винилдифенила, 4-иод-4'-винилдифенила, 4-метил-4'-винилдифенила, 4-метокси-4'-винилдифенила и 4-винилтерфенила соответственно равны 121, 126, 132, 140, 167, 120, 145 и  $248^\circ$ . Содержание винильных групп во всех мономерах более 99%.

Общую скорость гомополимеризации мономеров изучали дилатометрическим способом в растворе в циклогексаноне с инициатором — динитрилом азоизомасляной кислоты [2, 4]. Процесс гомополимеризации подчинялся уравнению реакции первого порядка по мономеру. Общие константы гомополимеризации, рассчитанные по этому уравнению, приведены в таблице. Константы сополимеризации и константы роста цепи взяты в работах [1, 3, 5—7]. Некоторые константы роста цепи рассчитаны по методике, предложенной Спирином [3]. Константы Гаммета, индукционные постоянные и резонансные константы взяты в работах Тафта и Пальма [8, 9].

\* В экспериментальной работе принимали участие И. К. Рогозина и Ж. С. Тиракьянц.

**Реакционная способность винилароматических мономеров в гомо- и сополимеризации**

Характеристика *	Мономеры ряда 4-х-стирола, где x									
	H	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	Cl	Br	I	CN	NO <sub>2</sub>
<i>k</i>	9,4±0,4	10±0,9	—	—	13,4±1,4	20,8±0,7	22,8±0,3	—	—	25,3±0,1
<i>r</i> <sub>1</sub>	1,0	0,83	1,05	0,89	0,7	0,74	0,69	0,62	0,28	0,19
<i>r</i> <sub>2</sub>	1,0	0,96	0,79	0,62	0,9	1,02	1,00	1,25	1,16	1,15
<i>k</i> <sub>p</sub>	178	—	68 **	—	800 **	420	540	590 **	680 **	1320 **
lg <i>k</i> <sub>2</sub> / <i>k</i> <sub>1</sub>	0	0,027	—	—	0,154	0,345	0,385	—	—	0,430
lg <i>1</i> / <i>r</i> <sub>1</sub>	0	0,081	-0,065	-0,006	0,155	0,132	0,158	0,208	0,553	0,722
lg <i>k</i> <sub>p2</sub> / <i>k</i> <sub>p1</sub>	0	—	-0,418	—	0,652	0,373	0,482	0,520	0,582	0,869
Мономеры ряда 4-винил-4'-х-дифенила										
<i>k</i>	24,8±1,3	29,4±2,0	34,4±1,8	—	18,5±0,35	37,6±0,7	45±0,9	58±2,0	—	—
lg <i>k</i> <sub>2</sub> / <i>k</i> <sub>1</sub>	0	0,074	0,142	—	-0,254	0,180	0,259	0,369	—	—
<i>σ</i>	—	-0,17	-0,268	-0,60	0,032	0,227	0,232	0,276	0,628	0,778
<i>σ</i> <sup>0</sup>	—	-0,15	-0,16	-0,44	0,17	0,27	0,26	0,27	0,63	0,73
<i>σ</i> <sub>R</sub> <sup>+</sup>	—	-0,173	-0,637	-1,36	-0,24	-0,153	-0,11	-0,13	—	0,442

\* Обозначения: *k* — средняя константа скорости и отклонения от нее ( $k = [(1/t) \ln M_0/M] \cdot 10^4 \text{ мин}^{-1}$ ) при 70°; *r*<sub>1</sub> и *r*<sub>2</sub> — коэффициенты сополимеризации замещенных мономеров со стиролом (первый мономер) при 60°; *k*<sub>p</sub> — константа роста цепи в гомополимеризации при 60°; *σ* — константа Гамметта; *σ*<sup>0</sup> — индукционная константа; *σ*<sub>R</sub><sup>+</sup> — резонансная константа; индекс 1 относится к невзамещенному, а индекс 2 — к замещенному мономеру.

\*\* Константы рассчитаны по методике [3].

Корреляционные зависимости относительной активности мономеров ряда стирола от констант Гамметта приведены на рис. 1, а. Из рисунка следует, что процессы гомо- и сополимеризации *n*-замещенных производных стирола подчиняются правилу Гамметта. Коэффициенты корреляции в гомополимеризации, сополимеризации и при росте цепи в гомополимеризации соответственно равны 0,92; 0,92 и 0,81.

Уравнения регрессии корреляционных прямых имеют вид:  $\lg k_2/k_1 = -0,463\sigma + 0,143$  для гомополимеризации;  $\lg 1/r_1 = 0,575\sigma + 0,138$  для сополимеризации и  $\lg k_{p_2}/k_{p_1} = 0,95\sigma + 0,170$  при росте цепи в гомополимеризации (обозначения указаны в таблице).

Во всех случаях — при гомополимеризации, сополимеризации и росте цепи в гомополимеризации — чувствительность к влиянию заместителей

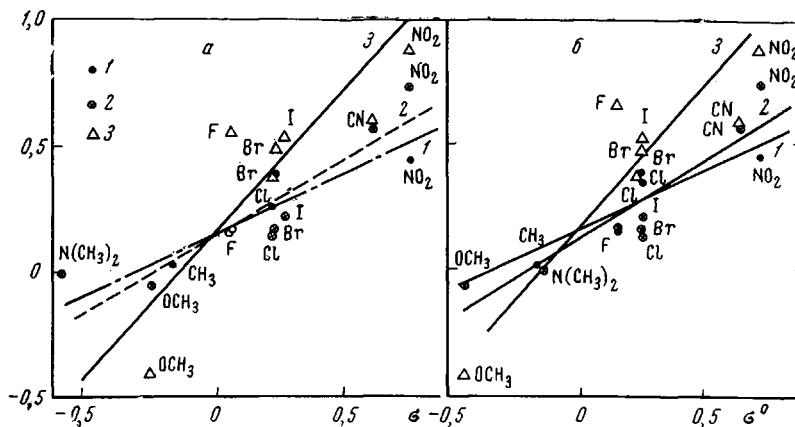


Рис. 1. Зависимость относительных активностей *n*-замещенных производных стирола в гомополимеризации (1), сополимеризации (2) и при росте цепи в гомополимеризации (3) от констант Гамметта  $\sigma$  (а) и индукционных постоянных  $\sigma^0$  (б)

По осям ординат: 1 —  $\lg k_2/k_1$ , 2 —  $\lg 1/r_1$ , 3 —  $\lg k_{p_2}/k_{p_1}$

( $\rho$ ) имеет положительное значение. Это указывает на преимущественное влияние в этих процессах активности молекулы мономера, а не полимерного радикала, так как активность стирольных мономеров с ростом  $\sigma$  возрастает, а активность полимерных радикалов — уменьшается.

Из рис. 1, а и уравнений регрессий видно, что наибольшую чувствительность к влиянию заместителей проявляют мономеры в реакциях роста цепей. Чувствительность мономеров в сополимеризации ниже, чем при росте цепей. Наименьшую чувствительность имеют мономеры в гомополимеризации. Несомненно, это связано с уменьшением отношения констант инициирования ( $k_i$ ) и обрыва ( $k_0$ ) с увеличением констант Гамметта.

Относительную активность мономеров можно представить в виде:

$$\lg \frac{k_{p_2}}{k_{p_1}} = \lg \frac{k_{M_2 \cdot M_2}}{k_{M_1 \cdot M_1}}; \quad \lg \frac{1}{r_1} = \lg \frac{k_{M_1 \cdot M_2}}{k_{M_1 \cdot M_1}}$$

и

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \lg \frac{k_{p_2}}{k_{p_1}} \left( \frac{k_{u_2}/k_{u_1}}{k_{u_1}/k_{u_2}} \right)^{1/2},$$

где индексы 1 и 2 относятся к стиролу и замещенному стиролу, соответственно. Сравнивая логарифм отношения констант роста цепи замещенного и незамещенного мономера с логарифмом отношения общих констант полимеризации этих же мономеров, можно заметить, что они отличаются

выражением  $\left(\frac{k_{ii}/k_{0i}}{k_{ii}/k_{0i}}\right)^{1/2}$ . Последнее с ростом активности молекулы мономера уменьшается. Так как константа скорости инициирования с ростом активности молекулы увеличивается [10], то, очевидно, что константа обрыва цепи ( $k_0$ ) в данном ряду мономеров также увеличивается, причем уменьшение отношения  $k_{ii}/k_0$  с ростом  $\sigma$  указывает на опережающий рост  $k_0$  по сравнению с  $k_{ii}$  при повышении активности мономера.

Рост положительного заряда на конце полимерного радикала с повышением  $\sigma$  в результате отталкивания одноименных зарядов уменьшает вероятность обрыва цепей в результате соединения радикалов. Указанное же увеличение константы обрыва с ростом  $\sigma$ , видимо, связано с повышением доли обрыва в результате диспропорционирования радикалов.

Этот вывод подтверждается данными о полимеризации винилацетата, метилметакрилата и стирола. Для положительно заряженных поливинил-ацетатных и полиметилметакрилатных радикалов обрыв цепи происходит преимущественно диспропорционированием; в случае полистирольного радикала, обладающего малым отрицательным зарядом,— соединением [7].

При положительных значениях  $\sigma$  (рис. 1, а)  $\lg \frac{k_{p_2}}{k_{p_1}} > \lg \frac{1}{r_1}$  т. е.

$k_{M_2 M_2} > k_{M_1 M_1}$ . Следовательно, повышение  $\sigma$ , а значит и полярности радикала, увеличивает активность его к собственной молекуле мономера. В этом случае наглядно проявляется специфика полярных влияний в радикальной полимеризации.

Известно, что активность полимерного радикала падает с ростом положительного заряда на конце цепи. Поэтому можно было ожидать, что  $k_{M_2 M_2}$  будет больше  $k_{M_1 M_1}$ . Однако в результате полярного влияния (ориентация, поляризумость) скорость взаимодействия полярной молекулы мономера с полярным, но менее активным радикалом оказывается выше, чем с более активным, но менее полярным радикалом.

Соотношение между реакционностью мономеров в полимеризации и сополимеризации можно выразить системой уравнений:

$$\frac{\lg \frac{k_{p_2}}{k_{p_1}} - a}{\rho_p} = \frac{\lg \frac{1}{r_1} - b}{\rho_c} = \frac{\lg \frac{k_2}{k_1} - c}{\rho_\pi},$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — постоянные, отсекаемые корреляционными прямыми на оси  $y$ ;  $\rho_\pi$ ,  $\rho_c$  и  $\rho_p$  — тангенсы углов наклона корреляционных прямых в гомополимеризации, в сополимеризации и при росте цепи в гомополимеризации, соответственно.

Так как все корреляционные прямые пересекаются примерно в одной точке при  $\sigma = 0$ , то отрезки  $a$ ,  $b$  и  $c$  можно приравнять, т. е.  $a = b = c \approx \simeq 0,15$ . Исходя из этих уравнений, можно легко сделать пересчет констант сополимеризации на константы гомополимеризации и наоборот.

Константы Гаммета учитывают одновременно влияние полярного фактора и фактора сопряжения. Интересно было выяснить, какой из факторов оказывает преобладающее влияние на относительную активность  $n$ -замещенных производных стирола в полимеризации. С этой целью были сопоставлены относительные активности  $n$ -замещенных производных стирола с полярными константами ( $\sigma^0$ ). Данные рис. 1, б показывают, что между относительными активностями мономеров в полимеризации и полярными константами наблюдается удовлетворительная корреляция. Коэффициенты корреляции зависимости относительных активностей мономеров в гомополимеризации, сополимеризации и при росте цепи в гомополимеризации от  $\sigma^0$  соответственно равны 0,87; 0,91 и 0,77.

Уравнения регрессий имеют вид:  $\lg k_2/k_1 = 0,47 \sigma^0 + 0,15$  для гомополимеризации;  $\lg 1/r_1 = 0,64 \sigma^0 + 0,10$  для сополимеризации и  $\lg k_{p_2}/k_{p_1} = 0,91 \sigma^0 + 0,10$  для роста цепи в гомополимеризации.

Сопоставляя уравнения регрессий зависимостей относительных активностей в полимеризации от констант Гамметта с уравнениями регрессий зависимостей относительных активностей в полимеризации от полярных констант  $\sigma^0$ , можно видеть, что они близки.

Это указывает на преимущественное влияние полярной составляющей в полимеризации *n*-замещенных производных стирола.

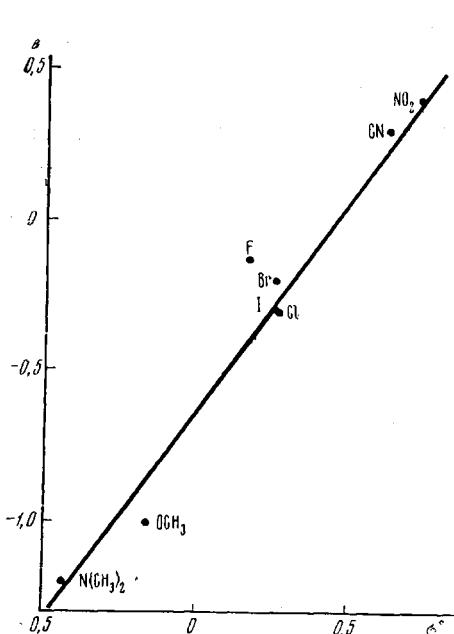


Рис. 2

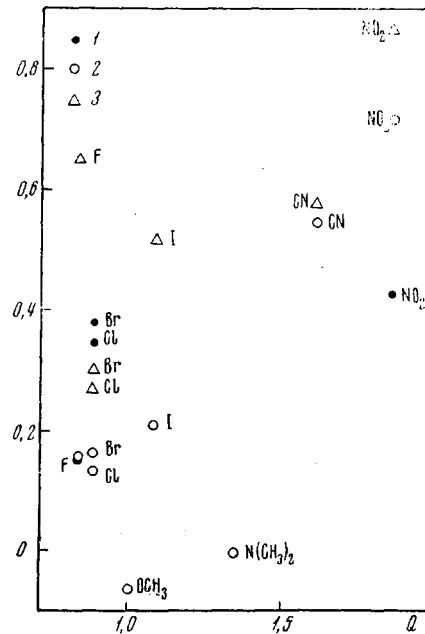


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость полярных констант  $e$  Алфрея — Прайса от индукционных постоянных  $\sigma^0$  для *n*-замещенных производных стирола при сополимеризации их со стиролом

Рис. 3. Зависимость относительных активностей *n*-замещенных производных стирола в гомополимеризации (1), сополимеризации (2) и при росте цепи в гомополимеризации (3) от резонансного фактора  $Q$  Алфрея — Прайса

По оси ординат: 1 —  $\lg k_2/k_1$ , 2 —  $\lg 1/r_1$ , 3 —  $\lg k_{p_2}/k_{p_1}$

Подтверждение этого положения иллюстрируется также данными о зависимости полярного фактора  $e$  по Алфрею — Прайсу от полярных констант  $\sigma^0$  (рис. 2). Зависимость  $e — \sigma^0$  в первом приближении можно считать линейной. Для данного ряда мономеров ее можно выразить простым уравнением:

$$e = 1,38 \sigma^0 - 0,62.$$

Таким образом, полярный фактор в уравнениях Алфрея — Прайса имеет тот же смысл, что и индукционные постоянные  $\sigma^0$ ,  $\sigma_L$  в уравнениях типа Гамметта.

На рис. 3 представлены зависимости относительных активностей в полимеризации от резонансного фактора  $Q$  Алфрея — Прайса. Как и следовало ожидать, корреляционная зависимость отсутствует.

Итак, в ряду *n*-замещенных производных стирола с повышением положительного заряда на винильной группе увеличиваются активность молекул мономеров и все константы полимеризации. Так как активность радикалов с ростом полярности ( $e$ ,  $\sigma$  и  $\sigma^0$ ) уменьшается, то очевидно, что

основным фактором, влияющим на скорость процесса гомополимеризации, является активность молекулы мономера.

На рис. 4, а даны зависимости относительных активностей мономеров 4-винил-4'-х-дифенила в гомополимеризации от констант Гамметта.

Из рисунка видно, что отчетливой зависимости между реакционностью мономеров в гомополимеризации и константами Гамметта не наблюдается. Коэффициент корреляции имеет низкое значение 0,37, что объясняется, в первую очередь, отклонением от правила Гамметта мономеров с алкиль-

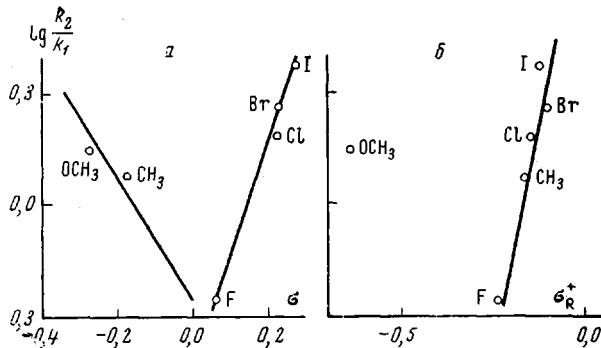


Рис. 4. Зависимость относительных активностей мономеров ряда 4-винил-4'-х-дифенила в гомополимеризации от констант Гамметта (а) и резонансных констант  $\sigma_R^+$  (б)

ным и алcoxильным заместителями. Аномально низкое значение  $\lg k_2/k_1$  имеет также фторзамещенный мономер.

Такие отклонения имели место при сополимеризации метилметакрилата с замещенными стиролами [5]. Более подробно этот вопрос разобран в работе [11].

По нашему мнению, отсутствие линейной зависимости между относительными активностями и константами Гамметта связано со значительным удалением заместителей от реакционного центра. Последнее обстоятельство, как известно, уменьшает влияние полярной составляющей и повышает роль резонансной.

На рис. 4, б показана зависимость относительных активностей мономеров ряда 4-винилдифенила от резонансных констант  $\sigma_R^+$  [9], которая приближается к линейной. Исключение составляет 4-винил-4'-метоксидифенил.

Коэффициент корреляции указанной зависимости равен 0,97, а уравнение регрессии имеет вид:  $\lg k_2/k_1 = 4,7 \sigma_R^+ + 0,88$ .

Эти данные подтверждают предположение о преимущественном влиянии в данном ряду мономеров резонансной составляющей.

### Выводы

Процесс полимеризации и сополимеризации *n*-замещенных производных стирола подчиняется правилу Гамметта.

Основным фактором, влияющим на относительную активность мономеров данного ряда в полимеризации и сополимеризации, является полярный фактор ( $\sigma^0$  или  $e$ ).

Чувствительность к влиянию заместителей во всех случаях имеет положительное значение и падает в ряду: реакции роста цепи в гомополимеризации  $>$  сополимеризация  $>$  гомополимеризация.

С ростом  $\sigma$ ,  $\sigma^0$  и  $e$  активность молекулы мономера увеличивается, а полимерного радикала падает. Рост относительной активности с ростом  $\sigma$ ,  $\sigma^0$  и  $e$  свидетельствует о преимущественном влиянии в этих процессах активности молекулы мономера, а не полимерного радикала.

Уменьшение отношения  $k_i / k_o$  с ростом  $\sigma$  указывает на опережающий рост  $k_o$  по сравнению с  $k_i$  при повышении активности мономера.

Основным фактором, влияющим на активность мономеров ряда 4-винил-4'-x-дифенила в гомополимеризации, является сопряжение.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
стеклопластиков и стекловолокна

Поступила в редакцию  
22 V 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1537, 1948.
2. А. В. Чернобай, Н. М. Грачев, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., **A9**, 1470, 1967.
3. Ю. А. Спирин, Кинетика и катализ, **8**, 1, 38, 1967.
4. А. В. Чернобай, Л. И. Дмитриевская, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., **7**, 1221, 1965.
5. Г. А. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
6. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженнингс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
8. Р. У. Трафт, Пространственные эффекты в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1960.
9. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, изд-во «Химия», 1967.
10. А. В. Чернобай, Высокомолек. соед., **A10**, 1716, 1968.
11. Е. А. Зайцев, Высокомолек. соед., **A9**, 1802, 1967.

---

#### ACTIVITY OF VINYL MONOMERS IN RADICAL POLYMERIZATION AND HAMMETT'S CONSTANTS

*A. V. Chernobai, Zh. Kh. Zelichenko*

#### Summary

Polymerization and copolymerization of p-substituted styrenes obey Hammett's rule. The determining factor is polarity ( $\sigma^0$  or  $\epsilon$ ). Relative effect of substituents decreases in series such as propagation in homopolymerization > copolymerization > homopolymerization. As far as the monomer activity is increased with  $\sigma, \sigma^0$  and  $\epsilon$ , growth of relative activity in homo- and copolymerization is determined by activity of monomer and not by radical. For the monomers of 4-vinyl-4'-x-diphenyl series activity in homopolymerization is determined by conjugation.