

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 7

УДК 541.64:542.952

**КОНСТАНТЫ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АКТИВНОСТЕЙ
АРОМАТИЧЕСКИХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ В КАТИОННОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

B. A. Круглова, A. B. Карабина

Совместной полимеризации замещенных ароматических виниловых эфиров прежде не уделялось должного внимания. В литературе почти нет сведений по катионной сополимеризации винилариловых эфиров, за исключением нескольких работ, связанных с препартивным синтезом полимеров из смесей мономеров [1—3] и с изучением влияния строения мономера на его реакционную способность [4].

Ранее [5, 6] нами на примере систем винилфениловый эфир (ВФЭ) — винил-*n*-хлорфениловый эфир (ВХФЭ) и ВФЭ — винил-*n*-нитрофениловый эфир (ВНФЭ) были подробно изучены закономерности процесса сополимеризации винилариловых эфиров.

В настоящей работе с целью определения относительных активностей мономеров данного класса в реакцию сополимеризации с ВФЭ в качестве сомономеров были взяты винилароматические эфиры, содержащие различные по своей природе заместители в *пара*-положении: винилкрезиловый эфир (ВКЭ), винилтрет. бутилфениловый (ВТБФЭ), винилбромфениловый (ВБФЭ), ВХФЭ и ВНФЭ.

Эксперимент проводили, как описано в [5]. Состав сополимеров определяли по данным их элементарного анализа или по ИК-спектрам поглощения [7].

Результаты и их обсуждение

Результаты по совместной полимеризации винилариловых эфиров в присутствии эфирата BF_3 в среде дихлорэтана представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что для всех систем наблюдается обогащение сополимера звенями эфира, характеризующегося большей основностью винилоксигруппы.

Исходя из данных о составе и выходе сополимерных продуктов, были рассчитаны количества непрореагировавших мономеров для всех исходных соотношений мономеров в каждой бинарной системе. Приближенные значения констант сополимеризации r_1 и r_2 находили графическим вариантом метода Штрайхмана [8] (для системы ВФЭ — ВНФЭ — графическим методом Майо и Льюиса). Точный расчет констант сополимеризации для всех систем выполнен на электронно-вычислительной машине (ЭВМ) «Урал-4» путем попарного решения каждого предыдущего из n уравнений с последующим. Решение реализовалось методом вращающихся координат * для нахождения оптимальных значений r_1 и r_2 , при кото-

рых функционал $\Phi(r_1, r_2) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2$ достигает минимума

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{p} \cdot \ln \frac{\frac{[\text{M}_1]_i}{[\text{M}_2]_i} \cdot p - 1}{1 - (\text{M}_2^0)_i \cdot p - 1} + \right]$$

* Составление и отладка работы программы произведены Г. А. Кузнецовой.

$$+ \left(\ln \frac{1 - (M_2^0)_i}{[M_1]_i} + \ln \frac{\frac{[M_1]_i}{[M_2]_i} \cdot p - 1}{\frac{1 - [M_2^0]_i}{[M_2]_i} \cdot p - 1} \right) \cdot r_2 - \ln \frac{[M_2^0]_i}{[M_2]_i} \right] \equiv \min,$$

где n — число опытов, $p = (1 - r_1) / (1 - r_2)$, $[M_2^0]_i$ — содержание второго мономера в исходной смеси в i -м опыте; $[M_1]_i$ и $[M_2]_i$ — содержание мономеров в реакционной смеси на данной глубине превращения в i -м опыте.

Таким путем для каждой системы было получено по $n \cdot (n - 1) / 2$ значений констант сополимеризации, из которых находили средние. Результаты расчета констант сополимеризации приведены в табл. 2.

Таблица 1

Сополимеризация замещенных винилариловых эфиров с ВФЭ (M_1) в дихлорэтане в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при 20°

Состав исходной смеси, мол. доли		Выход сополимера, %	Состав сополимера, мол. доли	
M_1^0	M_2^0		m_1	m_2
ВФЭ — ВКЭ				
0,1320	0,8680	49,0	0,1071	0,8929
0,2963	0,7037	45,5	0,2481	0,7519
0,4998	0,5002	38,9	0,3827	0,6173
0,6000	0,4000	46,9	0,4186	0,5814
0,6989	0,3011	49,4	0,5833	0,4167
0,8047	0,1953	39,8	0,7143	0,2857
ВФЭ — ВТБФЭ				
0,2000	0,8000	47,2	0,1379	0,8621
0,3097	0,6903	55,0	0,2907	0,7093
0,3989	0,6011	57,3	0,3506	0,6494
0,4998	0,5002	48,5	0,3902	0,6098
0,5969	0,4031	54,2	0,4047	0,5953
0,6998	0,3002	49,0	0,6241	0,3759
0,8989	0,1011	47,3	0,8269	0,1731
ВФЭ — ВХФЭ				
0,1092	0,8908	35,0	0,1952	0,8048
0,2075	0,7925	28,7	0,2713	0,7287
0,3843	0,6157	36,7	0,4634	0,5336
0,4690	0,5310	29,5	0,5652	0,4348
0,6702	0,3298	30,4	0,7313	0,2687
0,7137	0,2863	33,7	0,8113	0,1887
0,8750	0,1250	37,0	0,8812	0,1188
ВФЭ — ВБФЭ				
0,1992	0,8008	28,0	0,3007	0,6993
0,2622	0,7378	34,0	0,3902	0,6098
0,4015	0,5985	37,0	0,5238	0,4762
0,4989	0,5011	33,7	0,6063	0,3937
0,5989	0,4011	37,8	0,6875	0,3125
0,7998	0,2002	27,4	0,8208	0,1792
0,0996	0,9004	29,4	0,2860	0,7140
0,1998	0,8002	21,5	0,5614	0,4386
0,2999	0,7001	35,1	0,6871	0,3129
0,3985	0,6015	31,5	0,8214	0,7786
0,5002	0,4998	24,1	0,9136	0,0864
0,7155	0,2845	47,5	0,9187	0,0813
0,8000	0,2000	41,1	0,9460	0,0540
0,8997	0,1003	58,5	0,9608	0,0392

Влияние заместителей в бензольном кольце ароксиэтиленов на реакционную способность, оцениваемую по величине относительной скорости взаимодействия мономеров с активным центром ВФЭ ($1/r_i$), подчиняется уравнению Гамметта. Установлена линейная зависимость $\lg(1/r_i)$ от константы Гамметта σ с коэффициентом корреляции 0,989. Постоянная реакции взаимодействия мономеров с макрокатионом, оканчивающимся звеном ВФЭ (ρ), в выбранных условиях оказалась равной —1,36.

Теория совместной полимеризации позволяет в ряде случаев предсказать неизвестные константы сополимеризации. В радикальных процессах константы сополимеризации могут быть предсказаны на основании схем

Таблица 2

Результаты расчета констант сополимеризации ВФЭ (M_1) с рядом замещенных винилариловых эфиров

$$\left(\sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = 10^{-3} - 10^{-12} \right)$$

Таблица 3

Константы бинарной сополимеризации винилариловых эфиров с ВНФЭ (M_2), рассчитанные по О'Дрисколлу [10]

M_2	Число опытов, n	Общее количество решений	Средние значения	
			r_1	r_2
ВКЭ	6	15	$0,62 \pm 0,09$	$1,14 \pm 0,03$
ВТБФЭ	7	21	$0,54 \pm 0,06$	$1,26 \pm 0,08$
ВХФЭ	7	21	$1,97 \pm 0,19$	$0,74 \pm 0,09$
ВБФЭ	6	15	$1,83 \pm 0,15$	$0,89 \pm 0,04$
ВНФЭ	8	28	$12,80 \pm 1,03$	$0,08 \pm 0,02$

Мономер M_1	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
ВТБФЭ	16,13	0,043	0,693
ВКЭ	14,59	0,049	0,715
ВФЭ	12,80	0,080	1,024
ВБФЭ	11,39	0,146	1,663
ВХФЭ	9,47	0,158	1,496

мы Алфрея — Прайса [9]. В ионной сополимеризации, как показал О'Дрисколл [10], возможно предсказание констант сополимеризации данной пары мономеров $M_i - M_k$, если каждый из них сополимеризуется с третьим мономером M_j , и произведение констант относительных активностей хотя бы в одной из сополимеризующихся систем равно единице. Иными словами, если $r_{ij}r_{ji} = 1$, будут справедливы следующие уравнения:

$$r_{ik}/r_{jk} = r_{ij} \quad \text{и} \quad r_{ki}/r_{kj} = r_{ji}$$

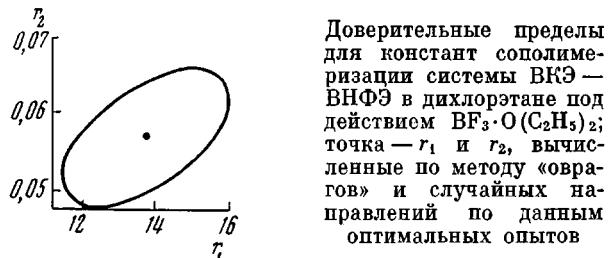
Как следует из табл. 2, для системы ВФЭ — ВНФЭ реализуется случай равенства произведения констант сополимеризации единице, что позволило нам рассчитать по [10] константы относительных активностей для сополимеризации ВНФЭ с теми винилароматическими эфирами, которые предварительно были экспериментально изучены в сополимеризации с ВФЭ. Результаты расчета констант представлены в табл. 3.

Экспериментальная проверка надежности предложенного О'Дрисколлом метода предсказания констант сополимеризации была проведена нами на примере сополимеризации бинарной системы ВНФЭ — ВКЭ. Полагая, что для указанной пары мономеров вычисленные по О'Дрисколлу константы сополимеризации очень приближенно характеризуют поведение мономеров, мы для нахождения заведомо наилучших значений констант сополимеризации для данной системы планировали оптимальный эксперимент в соответствии с [11].

Результаты по совместной полимеризации ВКЭ с ВНФЭ при оптимальных для точного расчета констант соотношениях мономеров представлены в табл. 4. Реакцию сополимеризации указанной системы в оптимальных опытах проводили также в среде дихлорэтана в присутствии эфирата трехфтористого бора при 20° и прерывали на малых глубинах превращения.

Расчет констант сополимеризации в данном случае выполнен в соответствии с дифференциальным уравнением состава сополимера на ЭВМ по методу «оврагов» и случайных направлений [12], впервые примененному для подобных целей в работе [13].

На рисунке представлены вычисленные по результатам сополимеризации системы ВКЭ — ВНФЭ значения констант и доверительный эллипс, внутри которого с вероятностью 95% находятся значения r_1 и r_2 . Как видно, расхождения между предсказанными константами сополимеризации и



вычисленными по данным оптимальных экспериментов для системы ВКЭ — ВНФЭ ($r_1 = 13,66 \pm 2,34$, $r_2 = 0,056 \pm 0,009$) находятся в пределах точности определения величин r_1 и r_2 .

На основании экспериментально полученных и рассчитанных в соответствии с [10] величин r_1 и r_2 определены относительные активности мономеров при взаимодействии их с различными катионами. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 4

Данные оптимальных экспериментов для расчета констант сополимеризации системы ВКЭ (M_1) — ВНФЭ (M_2)

Содержание ВНФЭ в исходной смеси $[M_2]$, мол. доли	Время реакции, часы	Конверсия, %	Содержание азота в сополимере, %	Содержание звеньев ВНФЭ в сополимере, $[m_2]$, мол. доли
0,8427	6,0	6,2	2,69 2,54	0,2744 0,2578
0,8462	5,0	6,8	2,81 2,61	0,2869 0,2653
0,9792	7,0	4,5	6,63 6,48	0,7448 0,7246
0,9790	7,0	3,9	6,52 6,69	0,7298 0,7521

Таблица 5

Относительные активности мономеров ряда простых винилариловых эфиров ($1/r$) с различными активными центрами (в дихлорэтане, в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при 20°)

Мономеры	Катионы					
	ВТБФЭ+	ВКЭ+	ВФЭ+	ВВФЭ+	ВХФЭ+	ВНФЭ+
ВТБФЭ	1,000	—	1,862	—	—	23,25
ВКЭ	—	1,000	1,613	—	—	17,85
ВФЭ	0,793	0,877	1,000	1,123	1,351	12,50
ВВФЭ	—	—	0,546	1,000	—	6,85
ВХФЭ	—	—	0,507	—	1,000	6,32
ВНФЭ	0,062	0,068	0,082	0,087	0,105	1,00

Как видно, реакционноспособность винилариловых эфиров при взаимодействии с различными активными центрами уменьшается с увеличением электроакцепторных свойств заместителя в следующем ряду: ВТБФЭ > ВКЭ > ВФЭ > ВБФЭ > ВХФЭ > ВНФЭ.

Выводы

1. Проведена совместная полимеризация винилфениловых эфиров с некоторыми замещенными в *пара*-положении бензольного кольца винилариловыми эфирами в среде дихлорэтана в присутствии эфирата фтористого бора. Определены константы относительных активностей мономеров.

2. Показано, что влияние заместителей в бензольном кольце на реакционную способность ароксиэтиленов в сополимеризации описывается уравнением Гаммета.

3. Проведено экспериментальное доказательство возможности теоретического предсказания констант сополимеризации.

Иркутский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
10 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Калабина, Н. А. Тюкавкина, Л. М. Топорова, Изв. СО АН СССР, 1961, 42.
2. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, М. Я. Самойлова, К. В. Запунная, Изв. СО АН СССР, 1961, 36.
3. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, К. В. Запунная, Авт. свид., 161921, 1963; РЖХим, 1966, 4C207.
4. Т. Fueno, T. Okuyama, J. Matsumuda, J. Furukawa, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1447, 1969.
5. В. А. Круглова, А. В. Калабина, Л. В. Морозова, А. Д. Бирюкова, Высокомолек. соед., А12, 1600, 1970.
6. В. А. Круглова, А. И. Скушникова, А. В. Калабина, Изв. ин-та нефтеглухимического синтеза при Иркутском государственном ун-те.
7. В. А. Круглова, И. В. Черных, Г. В. Ратовский, А. В. Калабина, Высокомолек. соед., А11, 2102, 1969.
8. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншейдт, Г. А. Петров, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
9. T. Alfrey, C. S. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
10. K. F. O'Driscoll, J. Polymer Sci., A2, 4201, 1964.
11. P. W. Tidwell, G. A. Mortimer, J. Polymer Sci., A3, 369, 1965.
12. Г. И. Гершенигорн, Информационный сборник трудов вычислительного центра Иркутского государственного ун-та, Изд-во Иркутского ун-та, 1966, стр. 59.
13. Г. И. Дерябина, Г. И. Гершенигорн, Высокомолек. соед., А11, 941, 1969.

RELATIVE ACTIVITY CONSTANTS OF AROMATIC VINYL ETHERS IN CATIONIC COPOLYMERIZATION

V. A. Kruglova, A. V. Kalabina

Summary

The relative activity constants of monomers have been quantitatively determined for the case of copolymerization of vinyl phenyl ether in dichloroethane in presence of boron trifluoride-etherate with a number of benzene ring-substituted vinyl aryl ethers. The change in the monomer activities has been found to be antiparallel to that of the corresponding macrocations. The influence of substituents in benzene ring on the reactivity of vinyl aryl ethers in the copolymerization is described by the Hammett equation.