

УДК 541.64:547.538.141:546(811+821)

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ  
В ПРИСУТСТВИИ  $\text{SnCl}_4$  И  $\text{TiCl}_4$**

**Лядов Б.С., Духненко Е.М.**

Методом газовой хроматографии изучено влияние различных электронодонорных соединений на сополимеризацию стирола с *n*-дивинилбензолом, стирола с  $\alpha$ -метилстиролом и  $\alpha$ -метилстирола с *n*-дивинилбензолом в присутствии  $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O}$ . Установлено, что с увеличением основности и концентрации электронодонорных соединений в реакционной системе изменяются константы сополимеризации стирола с *n*-дивинилбензолом и с  $\alpha$ -метилстиролом, причем сополимеры обогащаются более реакционноспособным в исследованных условиях мономером.

Сведения о влиянии электронодонорных соединений на кинетику катионной сополимеризации весьма ограничены [1, 2]. В настоящей работе рассмотрено влияние электронодонорных соединений на сополимеризацию стирола с *n*-дивинилбензолом (*n*-ДВБ), стирола с  $\alpha$ -метилстиролом ( $\alpha$ -МСТ) и  $\alpha$ -МСТ с *n*-ДВБ в присутствии  $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O}$ .

Эксперименты проводили в атмосфере очищенного и тщательно осушенного азота при 25°. *n*-ДВБ выделяли из медного комплекса с последующей дистилляцией в вакууме. По данным газовой хроматографии очищенный *n*-ДВБ содержал 0,6% *m*-ДВБ. Осушку, хранение и дозировку *n*-ДВБ осуществляли в растворе применявшихся растворителей. Подготовку остальных реагентов проводили по известным методикам [3]; степень очистки органических веществ контролировали методом газовой хроматографии. Содержание влаги в реагентах определяли по методу Фишера. Воду дозировали в виде насыщенного раствора в растворителе. Концентрацию воды и инициатора во всех опытах поддерживали постоянной и равной 0,01 моль/л. Общая начальная концентрация пар мономеров при сополимеризации составляла 0,5 моль/л. Оценку относительной активности мономеров в реакциях перекрестного роста при сополимеризации осуществляли методом газовой хроматографии [4]. Константы сополимеризации рассчитывали по методу Файнемана – Ресса с последующим их уточнением по универсальному методу [5].

В табл. 1 приведены константы сополимеризации стирола с *n*-ДВБ в различных растворителях в присутствии  $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}$  и разных по основности электронодонорных соединений. Видно, что содержание стирола в сополимере уменьшается с увеличением основности и концентрации электронодонорного соединения, а содержание *n*-ДВБ увеличивается, о чем свидетельствует «расхождение» констант сополимеризации. Согласно данным табл. 2, при сополимеризации стирола с  $\alpha$ -МСТ в присутствии  $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}$  и электронодонорного соединения в толуоле сополимер обогащается более активным в катионной полимеризации  $\alpha$ -МСТ, при этом также наблюдается «расхождение» констант сополимеризации. Однако при сополимеризации близких по относительной реакционной способности мономеров  $\alpha$ -МСТ и *n*-ДВБ «эффект» электронодонорного соединения на значениях констант сополимеризации практически не сказывается.

Говоря об относительной реакционной способности стирола,  $\alpha$ -МСТ и *n*-ДВБ, следует обратиться еще и к результатам, характеризующим степень воздействия некоторых электронодонорных соединений на скорость реакции гомополимеризации этих мономеров (табл. 3). Анализ данных табл. 1–3 позволяет расположить указанные мономеры в следующий ряд по их относительной реакционной способности при полимеризации и сополимеризации в присутствии  $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}$  и электронодонорного соединения:

*n*-ДВБ >  $\alpha$ -МСТ > стирол

Таблица 1

Значения констант сополимеризации стирола ( $M_1$ ) с  $n$ -ДВБ ( $M_2$ ) в присутствии  $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и электронодонорного соединения (ЭДС)

| Электроно-<br>донорное<br>соединение | $\frac{[\text{SnCl}_4]}{[\text{ЭДС}]}$<br>моль/<br>моль | Значения констант сополимеризации при проведении<br>реакции в |                                   |                 |                |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|----------------|
|                                      |                                                         | толуоле                                                       |                                   | хлорбензоле     |                |
|                                      |                                                         | $r_1$                                                         | $r_2$                             | $r_1$           | $r_2$          |
| В отсутствие ЭДС                     | —                                                       | $0,16 \pm 0,02$<br>$0,37 \pm 0,03 *$                          | $5,2 \pm 0,1$<br>$6,0 \pm 0,15 *$ | $0,27 \pm 0,03$ | $5,3 \pm 0,1$  |
| Диэтиловый эфир                      | 1 : 1                                                   | $0,12 \pm 0,02$                                               | $5,4 \pm 0,1$                     | $0,20 \pm 0,02$ | $6,2 \pm 0,2$  |
|                                      | 1 : 3                                                   | $0,08 \pm 0,01$                                               | $9,8 \pm 0,6$                     | $0,12 \pm 0,02$ | $7,9 \pm 0,4$  |
|                                      | 1 : 5                                                   | $0,05 \pm 0,01$                                               | $14,4 \pm 1,0$                    | $0,08 \pm 0,01$ | $12,9 \pm 0,9$ |
| Этилацетат                           | 1 : 1                                                   | $0,11 \pm 0,02$                                               | $8,4 \pm 0,4$                     | $0,18 \pm 0,03$ | $7,6 \pm 0,4$  |
|                                      | 1 : 3                                                   | $0,08 \pm 0,01$                                               | $13,6 \pm 1,1$                    | $0,10 \pm 0,01$ | $12,2 \pm 1,0$ |
|                                      | 1 : 5                                                   | $0,03 \pm 0,01$                                               | $15,6 \pm 1,0$                    | —               | —              |
| Ацетон                               | 1 : 1                                                   | $0,08 \pm 0,015$                                              | $12,4 \pm 1,1$                    | —               | —              |
|                                      | 1 : 3                                                   | $0,05 \pm 0,01$                                               | $14,4 \pm 0,9$                    | —               | —              |
|                                      | 1 : 5                                                   | $0,02 \pm 0,01$                                               | $23,6 \pm 3,5$                    | —               | —              |
|                                      | 1 : 10                                                  | $0,17 \pm 0,02 *$                                             | $7,2 \pm 0,8 *$                   | —               | —              |
|                                      | 1 : 20                                                  | $0,13 \pm 0,01 *$                                             | $9,8 \pm 1,2 *$                   | —               | —              |

\* В дихлорэтане.

Таблица 2

Значения констант сополимеризации для стирола ( $M_1$ ) и его производных в присутствии  $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и различных электронодонорных соединений в толуоле

| Электронодонорное<br>соединение               | $\frac{[\text{SnCl}_4]}{[\text{ЭДС}]}$ ,<br>моль/моль | Значения констант сополимеризации<br>для пар мономеров |                |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------|
|                                               |                                                       | стирол — $n$ -ДВБ                                      |                |
|                                               |                                                       | $r_1$                                                  | $r_2$          |
| В отсутствие ЭДС<br>Диэтиловый эфир<br>Ацетон | —                                                     | $0,16 \pm 0,02$                                        | $5,2 \pm 0,1$  |
|                                               | 1 : 3                                                 | $0,08 \pm 0,01$                                        | $9,8 \pm 0,6$  |
|                                               | 1 : 3                                                 | $0,05 \pm 0,01$                                        | $14,4 \pm 0,9$ |
| Электронодонорное<br>соединение               | $\frac{[\text{SnCl}_4]}{[\text{ЭДС}]}$ ,<br>моль/моль | Значения констант сополимеризации<br>для пар мономеров |                |
|                                               |                                                       | стирол — $\alpha$ -МСТ                                 |                |
|                                               |                                                       | $r_1$                                                  | $r_2$          |
| В отсутствие ЭДС<br>Диэтиловый эфир<br>Ацетон | —                                                     | $0,2 \pm 0,03$                                         | $6,0 \pm 0,3$  |
|                                               | 1 : 3                                                 | $0,1 \pm 0,02$                                         | $11,0 \pm 1,0$ |
|                                               | 1 : 3                                                 | —                                                      | —              |
| Электронодонорное<br>соединение               | $\frac{[\text{SnCl}_4]}{[\text{ЭДС}]}$ ,<br>моль/моль | Значения констант сополимеризации<br>для пар мономеров |                |
|                                               |                                                       | $\alpha$ -МСТ — $n$ -ДВБ                               |                |
|                                               |                                                       | $r_1$                                                  | $r_2$          |
| В отсутствие ЭДС<br>Диэтиловый эфир<br>Ацетон | —                                                     | $0,52 \pm 0,08$                                        | $1,4 \pm 0,15$ |
|                                               | 1 : 3                                                 | $0,51 \pm 0,08$                                        | $1,4 \pm 0,2$  |
|                                               | 1 : 3                                                 | $0,50 \pm 0,08$                                        | $1,3 \pm 0,2$  |

Аналогично исследованные электронодонорные соединения диэтиловый эфир, этилацетат и ацетон можно также расположить в ряду по степени их влияния на полимеризацию изучаемых мономеров

ацетон > этилацетат > диэтиловый эфир

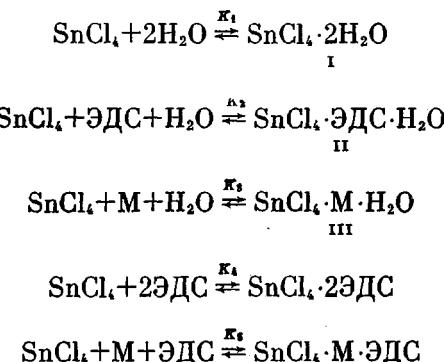
Таблица 3

**Влияние электронодонорного соединения на скорость полимеризации стирола,  
 $\alpha$ -МСТ и  $n$ -ДВБ в присутствии  $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$   
(Толуол, концентрация мономеров 0,3 моль/л)**

| Электронодонорное соединение        | $\frac{[\text{SnCl}_4]}{[\text{ЭДС}]}$ , моль/моль | Скорость реакции полимеризации $\omega \cdot 10^6$ , моль/л·с |               |          |
|-------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------|----------|
|                                     |                                                    | стирол                                                        | $\alpha$ -МСТ | $n$ -ДВБ |
| В отсутствие ЭДС<br>Диэтиловый эфир | —                                                  | 0,093                                                         | 6,2           | 9,8      |
|                                     | 1 : 1                                              | 0,089                                                         | 4,7           | 8,7      |
|                                     | 1 : 3                                              | 0,063                                                         | 3,0           | 7,7      |
|                                     | 1 : 5                                              | 0,056                                                         | 2,7           | 6,6      |
| Этилацетат                          | 1 : 1                                              | —                                                             | 4,6           | 7,1      |
|                                     | 1 : 3                                              | —                                                             | 2,1           | 5,0      |
|                                     | 1 : 5                                              | —                                                             | 1,1           | 4,0      |
| Ацетон                              | 1 : 1                                              | —                                                             | 3,7           | 3,7      |
|                                     | 1 : 3                                              | —                                                             | 2,0           | 2,7      |
|                                     | 1 : 5                                              | —                                                             | 0,6           | 1,1      |

В подобный ряд можно расположить указанные электронодонорные соединения согласно характеристик термодинамических параметров электронодонорно-акцепторных комплексов с ними [6].

Поскольку галогениды металлов IV группы инициируют катионную полимеризацию главным образом в виде комплексов с основаниями Льюиса, наиболее вероятные реакции образования возможных катализитических комплексов, например  $\text{SnCl}_4$  в толуоле в присутствии электронодонорного соединения (ЭДС) и воды, можно представить следующей схемой:



Наибольшей катализитической активностью обладают комплексы, включающие воду как соинициатор.

Наиболее эффективными из них являются комплексы, активированные мономером III, а наименее эффективными — комплексы I, содержащие две молекулы воды [7, 8]. Комплексы II по катализитической активности займут, видимо, промежуточное положение, причем с ростом основности электронодонорного соединения активность комплексов II будет уменьшаться и приближаться к активности комплексов I. Соотношение указанных комплексов в реакционной системе может быть отражено с помощью следующего неравенства:

$$[\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] > [\text{SnCl}_4 \cdot \text{ЭДС} \cdot \text{H}_2\text{O}] \gg [\text{SnCl}_4 \cdot \text{M} \cdot \text{H}_2\text{O}]$$

Увеличение основности и концентрации электронодонорного соединения способствует преимущественному образованию комплексов II, в результате чего концентрация комплексов, активированных мономером III, а следовательно, и скорость реакции уменьшаются, т. е. кинетически определяющим видом активных комплексов являются комплексы II. В пользу этого свидетельствует наблюдаемое изменение констант сополимеризации. «Пересольватация» активного центра электронодонорного соедине-

Таблица 4

Константы сополимеризации стирола ( $M_1$ ) с  $n$ -ДВБ ( $M_2$ ) и общие скорости реакций в присутствии  $TiCl_4 - H_2O$ ,  $SnCl_4 - H_2O$  и электронодонорного соединения в толуоле \*

| Электронодонорное соединение             | $\frac{[MeCl_4]}{[EDC]}$ , моль/моль | Значения констант сополимеризации и скорости реакции в присутствии |          |                           |
|------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------|
|                                          |                                      | $TiCl_4 - H_2O$                                                    |          |                           |
|                                          |                                      | $r_1$                                                              | $r_2$    | $w \cdot 10^5$ , моль/л·с |
| В отсутствие ЭДС<br>Этилацетат<br>Ацетон | —                                    | 0,29±0,02                                                          | 5,0±0,15 | 892,0                     |
|                                          | 1:3                                  | 0,21±0,02                                                          | 6,0±0,2  | 47,5                      |
|                                          | 1:1                                  | 0,18±0,02                                                          | 6,2±0,2  | 14,8                      |
| Электронодонорное соединение             | $\frac{[MeCl_4]}{[EDC]}$ , моль/моль | Значения констант сополимеризации и скорости реакции в присутствии |          |                           |
|                                          |                                      | $SnCl_4 - H_2O$                                                    |          |                           |
|                                          |                                      | $r_1$                                                              | $r_2$    | $w \cdot 10^5$ , моль/л·с |
| В отсутствие ЭДС<br>Этилацетат<br>Ацетон | —                                    | 0,16±0,02                                                          | 5,2±0,1  | 7,4                       |
|                                          | 1:3                                  | 0,08±0,01                                                          | 13,6±1,1 | 6,0                       |
|                                          | 1:1                                  | 0,08±0,015                                                         | 12,4±1,1 | 6,5                       |

\*  $[M_1] : [M_2] = 1 : 1$ .

ния приводит к уменьшению содержания менее активного мономера стирола в сополимере (табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что при переходе от толуола к более полярному растворителю дихлорэтану уменьшается степень влияния электронодонорного соединения на константы сополимеризации. Видимо, дихлорэтан, успешно конкурируя с электронодонорными соединениями, понижает эффект «пересольватации» последними активного центра.

В случае инициирования реакции сополимеризации стирола с  $n$ -ДВБ в толуоле  $TiCl_4 - H_2O$  наблюдается увеличение общей скорости процесса по сравнению с реакцией под действием  $SnCl_4 - H_2O$  почти в 100 раз.

Введение электронодонорного соединения существенно понижает скорость реакции сополимеризации (почти в 20 раз), что, видимо, можно объяснить большей склонностью к комплексообразованию  $TiCl_4$  с электронодонорными соединениями и стабильностью этих комплексов [9]. Константы сополимеризации в этом случае изменяются незначительно, так как электронодонорные соединения в основном связываются в комплексы с  $TiCl_4$ , вследствие чего уменьшается вероятность их взаимодействия с активным центром (табл. 4).

Таким образом, «эффект» электронодонорных соединений в процессе катионной сополимеризации углеводородных мономеров тем значительнее, чем выше их основность и концентрация, больше разница в относительной активности мономеров, ниже полярность среды и склонность инициатора к комплексообразованию с указанными соединениями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Heublein G., Römer W. J. für prakt. Chemie, 1973, B. 315, № 5, S. 801.
2. Heublein G., Römer W. Makromolek. Chem., 1973, B. 163, S. 143.
3. Плеши П. Катионная полимеризация. М.: Мир, 1966, с. 558.
4. Макаров К. А., Воробьев Л. М., Николаев А. Ф., Сюда Е. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 10, с. 757.
5. Макаров К. А., Томашевская Г. М., Дынькин Е. М., Николаев А. Ф. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 12, с. 2739.
6. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, с. 182, 225.

7. Богомолова Т. Б., Гантмахер А. Р. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 2, с. 369.  
8. Богомолова Т. Б., Гантмахер А. Р. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 1, с. 117.  
9. Лысенко Ю. А., Осинов О. А., Феодосьев Н. Н. Ж. физ. химии, 1954, т. 28, вып. 4, с. 700.

Кубанский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
23.X.1981

INFLUENCE OF ELECTRON-DONOR COMPOUNDS  
ON COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND ITS DERIVATIVES  
IN THE PRESENCE OF  $\text{SnCl}_4$  AND  $\text{TiCl}_4$   
*Lyadov B. S., Dukhnenko Ye. M.*

S u m m a r y

The influence of various electron-donor compounds on copolymerization of styrene with *p*-divinyl benzene, styrene with  $\alpha$ -methyl styrene and  $\alpha$ -methyl styrene with *p*-divinyl benzene in the presence of  $\text{SnCl}_4\text{--H}_2\text{O}$  and  $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O}$  has been studied by gas chromatography method. The increase of basicity and concentration of electron-donor compounds in the reaction system was found to be accompanied by the change of copolymerization constants for styrene with *p*-divinyl benzene and  $\alpha$ -methyl styrene, copolymers being enriched by the monomer more reactive in these conditions.