

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVII

1985

№ 9

УДК 541.64 : 547 (313.4+538.141)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АКТИВНОСТЕЙ ИЗОБУТИЛЕНА И $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА В КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И МОДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

*Мурачев В. Б., Бырихин В. С., Титова Л. В.,  
Праведников А. Н.*

Проведено сопоставление активностей изобутилена и  $\alpha$ -метилстирола в процессах катионной сополимеризации, бромирования и гидробромирования. В первых двух процессах изобутилен менее активен, чем  $\alpha$ -метилстирол, но при гидробромировании наблюдается обратная зависимость. Результаты интерпретированы с точки зрения «жестких» и «мягких» кислот и оснований. В соответствии с этой концепцией рассматривается роль внешних и внутренних факторов, определяющих относительные активности ненасыщенных мономеров при взаимодействии с электрофильными агентами.

Несмотря на то что в литературе имеется много данных, посвященных сравнению относительных активностей различных пар мономеров в катионной сополимеризации [1], далеко не все детали механизма этого процесса однозначно решены. Например, при сополимеризации изобутилена с *n*-метил- $\alpha$ -метилстиролом [2] или с 2,3-диметилбутадиеном [3] обнаружилась труднообъяснимая склонность к блочному строению полимеров. В ряде случаев замена растворителя или катализатора приводит к очень резкому изменению соотношения констант сополимеризации [4], а иногда даже к инверсии относительных активностей [5]. Такие эффекты не удается понять с точки зрения представлений [6], рассматривающих характеристики мономеров, и прежде всего их нуклеофильность, в качестве единственного фактора, определяющего относительные активности мономеров в катионной сополимеризации. Хотя, безусловно, этот внутренний фактор является во многих случаях определяющим, в общем случае весьма важную роль могут играть внешние факторы, в частности полярность среды.

Для подтверждения важности внешних факторов в процессах присоединения электрофильных агентов к виниловым мономерам исследована относительная активность изобутилена (ИБ) и  $\alpha$ -метилстирола (МС) в процессе катионной сополимеризации, а также в модельных реакциях: электрофильного присоединения брома и бромистого водорода.

Результаты сополимеризации ИБ и МС представлены в табл. 1. В ка-

Таблица 1

### Состав сополимеров ИБ и МС

Исходное соотношение мономеров (ИБ) : [МС], моль/моль	Концентрации звеньев в растворах сополимеров в ССl <sub>4</sub> (по данным ИК-спектров)				Соотношение [ИБ] : [МС] звеньев в сополимере	
	[ИБ]		[МС]			
	кг/м <sup>3</sup>	кмоль/м <sup>3</sup>	кг/м <sup>3</sup>	кмоль/м <sup>3</sup>		
0,94	2,0	0,036	23,0	0,195	0,485	
3,74	7,8	0,140	22,0	0,186	0,760	
7,47	7,1	0,126	12,0	0,102	1,230	

честве инициатора использовали тетрахлорид титана. Расчет констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  (1 – ИБ, 2 – МС) проводили графически в соответствии с уравнением Майо-Льюиса. Найденные значения составляют:  $r_1=0,16\pm 0,05$ ;  $r_2=4,7\pm 0,5$ . Они близки по порядку величин к значениям, опубликованным Койдом и Ленцом [2] (условия определения в цитируемой работе не приведены).

Полученные константы свидетельствуют о значительно большей активности МС по сравнению с ИБ в процессах катионной сополимеризации. Изученные затем реакции бромирования и гидробромирования являются реакциями электрофильного присоединения [7] и могут служить моделями взаимодействия активного центра с мономерами в катионной сополимеризации. Выбор именно этих реакций обусловлен возможностью использования резко различающихся по полярности сред для их проведения: бромирование проводили в относительно малополярной среде ( растворитель – хлористый метилен (ХМ)), а гидробромирование осуществляли водным раствором бромистого водорода. Данные по гидробромированию приведены в табл. 2, а по бромированию – в табл. 3.

Реакция присоединения HBr за 3 ч прошла количественно: под действием 0,0244 моля HBr прореагировало 0,0255 моля мономеров. (Возможно образование небольшого количества олигомерных продуктов под действием кислоты Бренстеда [8].) Для сопоставления активностей мономеров их расход в реакции гидробромирования можно описать уравнениями

$$-\frac{d[\text{ИБ}]}{dt} = k_{\text{ИБ}(\text{HBr})} \cdot [\text{ИБ}] \quad (1)$$

$$-\frac{d[\text{МС}]}{dt} = k_{\text{МС}(\text{HBr})} \cdot [\text{МС}], \quad (2)$$

где  $[\text{ИБ}]$ ,  $[\text{МС}]$  – текущие концентрации ИБ и МС;  $k_{\text{ИБ}(\text{HBr})}$ ,  $k_{\text{МС}(\text{HBr})}$  – константы скоростей гидробромирования соответствующих мономеров;  $t$  – время. Первый порядок по непредельному соединению для реакции гидробромирования в подобных условиях следует из литературных данных [7]. (Для упрощения в уравнения (1) и (2) члены, учитывающие концентрации HBr, не вводятся, поскольку при дальнейших расчетах они сокращаются.)

Таблица 2

Результаты гидробромирования смеси ИБ с МС  
(Объем раствора мономеров 27,6 см<sup>3</sup>, количество 40,7%-ного раствора HBr 3,51 см<sup>3</sup>, время реакции при перемешивании 3 ч)

Период определения	ИБ		МС		Общее количество, моли
	об. %	моли	об. %	моли	
До начала реакции	8,3	0,0271	10,7	0,0351	0,0622
После реакции	2,7	0,0088	8,5	0,0279	0,0367
Вступило в реакцию	5,6	0,0183	2,2	0,0072	0,0255

Таблица 3

Результаты бромирования смеси ИБ и МС в хлористом метилене  
(Объем раствора мономеров 30,7 см<sup>3</sup>, бромирующий раствор – 3,75 см<sup>3</sup> Br<sub>2</sub> в 20,4 см<sup>3</sup> ХМ)

Период определения	[ИБ]		[МС]	
	об. %	моли	об. %	моли
До реакции	7,2	0,026	11,4	0,027
После введения 5 мл раствора Br <sub>2</sub>	4,0	0,0166	0,27	0,0008
Вступило в реакцию	3,2	0,0094	11,13	0,0262

Совместное решение уравнений (1) и (2) дает зависимость

$$\frac{k_{\text{ИБ}(\text{НВr})}}{k_{\text{МС}(\text{НВr})}} = \frac{\ln[\text{ИБ}]_0 - \ln[\text{ИБ}]}{\ln[\text{МС}]_0 - \ln[\text{МС}]}, \quad (3)$$

где  $[\text{ИБ}]_0$ ,  $[\text{МС}]_0$  — исходные концентрации ИБ и МС. Используя приведенные в табл. 2 данные, получено соотношение  $k_{\text{ИБ}(\text{НВr})}/k_{\text{МС}(\text{НВr})}=4,9$ .

Таким образом, в реакции гидробромирования водным раствором НВr ИБ почти в 5 раз более активен, чем МС.

Соотношение относительных активностей ИБ и МС в реакции бромирования  $k_{\text{ИБ}(\text{Br}_2)}/k_{\text{МС}(\text{Br}_2)}$  определяли по формуле, аналогичной (3). Найденное соотношение составляет  $k_{\text{ИБ}(\text{Br}_2)}/k_{\text{МС}(\text{Br}_2)}=0,13$ , т. е. в этой реакции МС значительно активнее.

Суммируя полученные для трех процессов результаты, отметим, что в реакциях сополимеризации и бромирования МС более активен, чем ИБ, а в реакциях гидробромирования наблюдается обратная картина. Основной причиной различия относительных активностей ИБ и МС в указанных реакциях является использование различных сред для проведения реакций бромирования и полимеризации, с одной стороны, и гидробромирования, с другой.

Первой стадией гидробромирования является взаимодействие «жесткой» кислоты — протона, гидратированного молекулами воды, выполняющей в данном случае роль «жесткого» основания, с молекулой непредельного соединения [7]. Получаемый на этой стадии карбокатион гидратируется менее эффективно, поскольку он является более «мягкой» кислотой, чем протон. В соответствии с концепцией «жестких» и «мягких» кислот и оснований [9] карбокатион, образованный из МС, должен быть заметно более «мягкой» кислотой (за счет значительной делокализации положительного заряда) по сравнению с продуктом присоединения протона к ИБ, и вследствие этого значительно хуже сольватироваться «жестким» основанием — водой. Другими словами, потеря энергии гидратации при протонировании МС будет значительно больше, чем при протонировании ИБ, т. е. первый процесс менее выгоден.

Энергия сольватации катиона малополярным ХМ ( $\epsilon=9,08$  [10]) будет существенно меньше, чем энергия гидратации. В этом случае более важную роль играет внутренняя стабилизации заряда, обусловленная присутствием в молекуле непредельного соединения электронодонорных групп или групп, способных к делокализации заряда. Учитывая, что в этих условиях первой стадией бромирования является образование бромониевого катиона [7, 11], становится понятной большая скорость бромирования МС по сравнению с ИБ. Те же причины обеспечивают более высокую активность МС в сополимеризации. К аналогичному выводу можно прийти на основании значений потенциалов ионизации этих мономеров, характеризующих их нуклеофильность [12]; эти значения составляют для МС 8,10 [12], а для ИБ 8,95–9,35 эВ [13].

Таким образом, в результате исследования поведения ИБ и МС в реакциях электрофильного присоединения в различных средах показано, что в малополярных средах относительная активность этих мономеров в реакциях данного типа определяется в основном внутренними факторами, обусловленными структурой мономеров, а при проведении реакции в присутствии полярных «жестких» растворителей важная роль принадлежит «внешним» факторам — соотношению «жесткости» («мягкости») образующегося катиона и растворителя.

Технический  $\text{TiCl}_4$  перегоняли в вакууме, кипятили над медными стружками и затем переконденсировали в вакууме. Гексан очищали взвалтыванием с серной кислотой, промывали водой до нейтральной реакции, сушили  $\text{CaCl}_2$ , затем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кипятили над сплавом K–Na. Каталитический раствор  $\text{TiCl}_4$  в гексане готовили в вакууме и дозировали в тонкостенные стеклянные шарики. ХМ взвалтывали с серной кислотой, промывали водой, затем сушили  $\text{CaCl}_2$  свежепрокаленной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , хранили под аргоном над  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Технический ИБ очищали гранулированным КОН, металлическим натрием и затем триэтилалюминием. МС промывали водой, сушили  $\text{CaCl}_2$ , перегоняли под вакуумом.

куумом (1,33 кПа, 346 К), хранили над  $\text{CaH}_2$ . Опыты по полимеризации проводили в атмосфере сухого аргона в ампулах. Раствор ИБ в ХМ дозировали с использованием сосудов Шленка, требуемые количества МС вводили шприцем, катализатор — в тонкостенных стеклянных шариках, которые впоследствии разбивали. Полимеризацию проводили при 243 К, процесс прекращали введением избытка метанола. Растворитель и остатки мономеров удаляли из ампул при длительном (2–3 ч) вакуумировании с нагреванием на водяной бане (350–355 К). При постановке опытов варьировали концентрацию  $\text{TiCl}_4$  (0,8–4,0 моль/м<sup>3</sup>) и время полимеризации (5–25 мин.) Для анализа состава использовали сополимеры, полученные при степенях конверсии не выше 8·10<sup>-2</sup>.

Для определения состава сополимеров применяли метод ИК-спектроскопии. Для регистрации спектров использовали неразъемные кюветы из  $\text{NaCl}$  (спектрометр — UR-10, призма —  $\text{NaCl}$ ).

Из предварительно полученных спектров растворов гомополимеров различной концентрации были построены калибровочные зависимости. Для ПМС их строили по полосам, характерным для ароматического кольца: 690 и 1600 см<sup>-1</sup>. Для ПИБ отсутствуют полосы достаточной интенсивности, которые бы не наблюдались в спектре полимера МС. Однако интенсивность поглощения в области 1390 см<sup>-1</sup>, соответствующая колебаниям диметильных групп полимера ИБ [14] в его спектре значительно выше, чем полоса в спектре ПМС при близких концентрациях этого полимера в растворе. Таким образом, по спектрам сополимеров рассчитывали содержание звеньев МС по интенсивностям полос 690 и 1600 см<sup>-1</sup>, брали среднее значение (разница не превышала 1 кг/м<sup>3</sup>), затем вычитали из оптической плотности в области 1390 см<sup>-1</sup> поглощение звеньев МС, определяя тем самым поглощение звеньев ИБ и соответственно их концентрацию. Параллельно содержание звеньев ИБ определяли по разнице масс с учетом известной концентрации сополимера и определенной из ИК-спектров концентрации звеньев МС. Оба метода давали значения концентраций ИБ-звеньев, различающиеся не более чем на 1 кг/м<sup>3</sup>, брали среднее значение.

Бромирование смеси мономеров в ХМ проводили добавлением по каплям раствора брома в ХМ при охлаждении колбы льдом и постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Взаимодействие с НBr осуществляли при перемешивании смеси ИБ и МС с добавкой концентрированной бромистоводородной кислоты (40,7 вес.%) при комнатной температуре в герметично закрытой емкости. Состав смеси после завершения процессов бромирования и гидробромирования анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром. Разделение компонентов проводили в колонке длиной 2 м. В качестве носителя использовали Lukovil DF (10%) на инертоне AW-HMDS, силанизированном гексаметилдисилоксаном. Предварительно проводили калибровку растворами мономеров с известными концентрациями. Площади хроматографических пиков определяли умножением высоты пика на его ширину (на половине высоты). Для определения содержания ИБ температура колонки составляла 363 К, ток накала 70 А; при анализе на МС соответственно 443 К и 100 А.

$\text{CCl}_4$ , используемый для получения растворов для регистрации ИК-спектров, предварительно взвешивали с водным раствором  $\text{KOH}$ , сушили  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Марк Г., Иммергут В., Янг Л., Бейсон К. В кн.: Сополимеризация / Сост. Хэм Д. М.: Химия, 1971, с. 486; Оубдан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 382; Кандалл Р. В кн.: Катионная полимеризация / Под ред. Плеша П. М.: Мир, 1966, с. 460.
2. Koide N., Lenz R. W. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1976, v. 56, p. 283.
3. Corno C., Priola A., Cesca S. Macromolecules, 1982, v. 15, № 2, p. 840.
4. Ерусалимский Б. Л., Любецкий С. Г. Процессы ионной полимеризации. М.: Химия, 1974, с. 138.
5. Martinez F., Cajardo J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1981, v. 19, № 6, p. 1533.
6. Ham G. E. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1976, v. 56, p. 305; Garreau H., Marrechal G. Polymer Bull., 1981, v. 4, № 11, p. 669.
7. Де ла Мар П., Болтон Р. Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. М.: Мир, 1968, гл. 5, 6, 7.
8. Плещ П. В кн.: Катионная полимеризация / Под ред. Плеща П. М.: Мир, 1966, с. 131.
9. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, с. 369.
10. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974, с. 505.
11. Вьюнов К. А., Гипак А. И. Успехи химии, 1981, т. 50, № 2, с. 273.
12. Heublein G., Spange I., Adlev P. Faserforsch. und Textiltechn. 1978, B. 29, № 8, S. 513.
13. Веденеев В. И., Гуревич Л. В., Кондратьев В. И., Медведев В. А., Франкевич В. Д. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электроду. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 165.

14. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 236.

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
26.I.1984

STUDY OF RELATIVE ACTIVITIES OF ISOBUTYLENE  
AND  $\alpha$ -METHYLSTYRENE IN CATIONIC POLYMERIZATION  
AND MODEL REACTIONS

*Murachev V. B., Byrikhin V. S., Titova L. V., Pravednikov A. N.*

S u m m a r y

The activities of isobutylene and  $\alpha$ -methylstyrene in cationic polymerization, bromination and hydrobromination are compared. In first two processes isobutylene is less active, while for hydrobromination the inverse dependence is observed. The results are interpreted from the view-point of «rigid» and «soft» acids and bases. The role of external and internal factors affecting the relative activities of unsaturated monomers in interaction with electrophilic agents is discussed.