

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1959

РАЗДЕЛЬНАЯ И СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ФТОРИРОВАННЫХ СТИРОЛОВ*A. P. Гантмахер, Ю. Л. Спирин, С. С. Медведев*

Полимеризация фторированных мономеров отличается значительным своеобразием, обусловленным наличием в этих молекулах полярного атома фтора. Из данных по исследованию различных фторированных сополимеров следует, что полярные и стерические факторы оказывают существенное влияние на их состав. Нами была исследована раздельная и совместная полимеризация различных фторированных стиролов, содержащих атомы фтора в кольце и в винильной группе. Все фторированные

Таблица 1

Раздельная полимеризация фторированных стиролов

Мономер	Количество катализатора, % от веса мономера	Продолжительность полимеризации, часы	Условия опыта	Выход, вес. %
2,4-Дифторстирол	Перекись бензоила, 0,5	10,5	Жидкофазная полимеризация, 60°	58
2,5-Дифторстирол	То же	5,5	То же	92
<i>n</i> -Фторстирол	»	24	»	94,9
<i>m</i> -Трифторметилстирол	»	18	»	65
β -Фторстирол	Перекись бензоила, 2	14	»	25
То же	0,05 M раствор этиллития в бензole	24	В бензole	Полимеризация не имела места
»	Комбинированный катализатор Циглера	40	В октане	То же
$\beta\beta$ -Дифторстирол	Перекись бензоила, 0,5	40	Жидкофазная полимеризация, 60°	Следы полимера
α , β , β -Трифторметилстирол	То же	21	То же	15
То же	0,05 M раствор этиллития	50	В бензole	Полимеризация не имела места
α , β -Дифторстирол	Перекись бензоила, 1	32	То же	Следы полимера
То же	SnCl ₄ , 5	20	Жидкофазная полимеризация, 0°	63
»	5%-ный раствор AlCl ₃ в хлористом этиле	5	То же	17
α -Хлор- β -фторстирол	Перекись бензоила, 1	15	Жидкофазная полимеризация, 60°	Следы полимера
То же	SnCl ₄ , 4	10	То же, 20°	25,5
α -Трифторметил- <i>n</i> -фторстирол	Перекись бензоила, 1	21	» », 60°	Полимеризация не имела места

стиролы были синтезированы в лаборатории синтеза металлоорганических соединений Института им. Л. Я. Карпова [4—3].

Данные, полученные при раздельной полимеризации фторированных стиролов, приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, фторзамещенные в ароматическом кольце стиролы (α -фторстирол, β -фторстирол, α -трифторметилстирол) полимеризуются со значительной скоростью. Фторзамещенные в винильной группе стиролы β -, $\beta,\beta,\alpha,\beta,\alpha,\beta$ -полимеризуются со значительно меньшей скоростью, чем незамещенный стирол.

Была исследована также возможность проведения эмульсионной полимеризации некоторых фторированных стиролов. Полимеризацию проводили в присутствии 0,5%-ного раствора персульфата калия в 4%-ном растворе мерзолята. Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Как видно из сопоставления данных табл. 1 и 2, скорость полимеризации α,β,β -трифторметилстирола резко возрастает при переходе от жидкофазной к эмульсионной полимеризации. Согласно литературным данным [4], при эмульсионной полимеризации α,β,β -трифторметилстирола в присутствии гидрохлорида додециламина в качестве эмульгатора также был получен более высокий выход, чем при жидкофазной полимеризации (83% за 24 часа).

Нами была исследована также совместная полимеризация различных фторированных стиролов со стиролом. Данные о составах полученных сополимеров¹ приведены в табл. 3².

Из данных о составах были рассчитаны константы сополимеризации фторированных стиролов со стиролом; результаты приведены в табл. 4.

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных данных, замещение водородных атомов в кольце на атомы фтора и группу CF_3 мало изменяет реакционную способность молекулы стирола. Наличие атомов фтора в винильной группе приводит к резкому снижению скорости раздельной полимеризации стирола³. При этом, как следует из данных табл. 2 и 3, замена одного атома водорода в β -положении на фтор резко снижает относительную реакционную способность молекулы стирола. Замена двух атомов водорода на фтор в β -положении несколько усиливает этот эффект.

Наблюдаемое изменение относительной реакционной способности стирола в присутствии атомов фтора в β -положении возможно обусловлено взаимным торможением эффекта делокализации π -электронов α -фенильной группой и атомами фтора, находящимися в β -положении. При α,β -замещении атомов водорода на фтор этот эффект уменьшен вследствие взаимной компенсации поляризующего влияния атомов фтора в α - и β -положении на π -электроны двойной связи. В ряду β -, β,β - и α,β -фторированных стиролов наиболее высокой реакционной способностью обладает α,β -дифторстирол (табл. 4, № 4, 5, 7).

¹ Анализ сополимеров на содержание фтора проводили путем сжигания полимеров в присутствии натрия и перекиси натрия с последующим титрованием раствора азотнокислым торием [5].

² Данные о составах приведены в молярных соотношениях, выход — в вес. %.

³ Этот вывод не относится к α -фторстиролу, так как он не был нами исследован.

Таблица 2

Эмульсионная полимеризация фторированных стиролов

Мономер	Время полимеризации, часы	Выход, вес. %
β -Фторстирол	28	50
β,β -Дифторстирол	40	Следы полимера
α,β,β -Трифторметилстирол	12	80

Таблица 3

Составы сополимеров стирола с фторированными стиролами
 (Температура 60°. Инициатор — перекись бензоила)

Состав исходной смеси	Состав сополимера	Выход	Состав исходной смеси	Состав сополимера	Выход
<i>n</i> - Фторстирол-стирол					
1 : 5 φ	1 : 4,57 φ	—			
1 : 3 φ	1 : 2,26 φ	—			
1 : 1 φ	1,07 : 1 φ	—			
3 : 1 φ	2,39 : 1 φ	—			
5 : 1 φ	4,29 : 1 φ	—			
<i>m</i>-Трифторметилстирол-стирол					
1 φ : 5	1 φ : 3,53	—			
1 φ : 3,09	1 φ : 2,2	—			
1,06 φ : 1	1 φ : 1,02	—			
3,05 φ : 1	1,69 φ : 1	—			
5,72 φ : 1	2,4 φ : 1	—			
2,4-Дифторстирол-стирол					
2,2 : 1 φ	2,75 : 1 φ	9,05			
4,4 : 1 φ	4,73 : 1 φ	12			
1,82 φ : 1	1,57 φ : 1	9,8			
3,62 φ : 1	2,79 φ : 1	8,65			
β-Фторстирол-стирол					
4 : 1 φ	11,9 : 1 φ	7,9			
2 : 1 φ	9,63 : 1 φ	6,11			
2 φ : 1	3,66 : 1 φ	17			
4 φ : 1	1,53 : 1 φ	11,1			
β-Фтор-2,4-дифторстирол-стирол					
2 : 1 φ	12,8 : 1 φ	18,7			
4 : 1 φ	36,6 : 1 φ	9,05			
β, β-Дифторстирол-стирол					
1,46 : 1 φ	11,05 : 1 φ	21,5			
2,17 : 1 φ	13,9 : 1 φ	23,5			
1 : 2,85 φ	4 : 1 φ	13,2			
1 : 4,61 φ	2,68 : 1 φ	12,2			
β, β-Дифтор-2,4-дифторстирол-стирол					
5,95 : 1 φ	75,11 : 1 φ	12,8			
2,97 : 1 φ	34,9 : 1 φ	10,8			
1 : 1,52 φ	7,43 : 1 φ	18,9			
1 : 3,04 φ	4,97 : 1 φ	11			
α, β-Дифторстирол-стирол					
1,08 φ : 4	1 φ : 9,87	15			
1 φ : 2,42	1 φ : 6,02	12,2			
1,08 φ : 1	1 φ : 3,08	22,5			
4,02 φ : 1	1 φ : 1,32	9,57			
α-Фтор-β-хлорстирол-стирол					
2 : 1 φ	25,6 : 1 φ	—			
1 : 1,11 φ	9 : 1 φ	—			
1 : 2,04 φ	7,65 : 1 φ	—			
1 : 4,3 φ	5,9 : 1 φ	—			
α-Хлор-β-фторстирол-стирол					
4,16 : 1 φ	6,36 : 1 φ	5,3			
2,02 : 1 φ	3,85 : 1 φ	6,05			
1,32 : 1 φ	2,23 : 1 φ	12,7			
1 : 4,07 φ	1,72 : 1 φ	2,65			
α, β, β-Трифторстирол-стирол					
5,19 : 1 φ	17,7 : 1 φ	18,9			
3,75 : 1 φ	10,65 : 1 φ	30,8			
2 φ : 1	1,64 : 1 φ	11,9			
1 : 3 φ	1,46 : 1 φ	10,6			
1 : 3 φ	2,3 : 1 φ	18,6			
5,25 φ : 1	1,07 : 1 φ	7,7			
α, β, β-Трихлорстирол-стирол					
4 : 1 φ	12 : 1 φ	10,9			
1,03 : 1 φ	8,2 : 1 φ	8			
2,05 : 1 φ	9,45 : 1 φ	24,8			
1 : 4 φ	10,5 : 1 φ	8,5			
α-Трифторметилстирол-стирол					
15 : 1 φ	20,3 : 1 φ	11,4			
8,5 : 1 φ	9,6 : 1 φ	14,3			
1 : 1,16 φ	3,2 : 1 φ	12,4			
1 : 3,1 φ	1,07 : 1 φ	1,7			
α-Трифторметил-<i>p</i>-фторстирол-стирол					
2,8 φ : 1	1 φ : 1,68	21			
1 φ : 1,79	1 φ : 2,08	21,6			
1 φ : 6,73	1 φ : 4,83	22			
μ-Трифторметил-α-метилстирол-стирол					
3 φ : 1	1 : 1,2 φ	2,7			
2 φ : 1	1 : 1 φ	3,9			
1 φ : 2	2,3 : 1 φ	2,6			
4 : 1 φ	4 : 1 φ	2,7			
6 : 1 φ	6 : 1 φ	4			
β-Фторстирол-стирол-катализатор $TiCl_4$					
1 : 3,94 φ	3,02 : 1 φ	9,1			
1,01 : 1 φ	8,9 : 1 φ	5			
1 : 1,97 φ	5 : 1 φ	16,5			

φ — фторированный или хлорированный компонент.

В соответствии с этим, при введении третьего атома фтора в молекулу стирола в β -положение, т. е. при переходе от α,β -дифторстирола к α,β,β -трифторстиролу, относительная реакционная способность молекулы фторированного стирола снижается (табл. 4, № 7 и 10). Относительная реакционная способность α -фтор- β -хлорстирола ниже относительной реакционной способности α,β -дифторстирола. Это, возможно, обусловлено тем, что

Таблица 4
Константы сополимеризации стирола (r_1) с фторированными стиролами (r_2)

№ по пор.	Наименование второго мономера	Константы сополимеризации	
		r_1	r_2
1	<i>n</i> -Фторстирол	0,7	0,9
2	<i>m</i> -Трифторметилстирол	0,62	0,75
3	2, 4-Дифторстирол	1,05	0,75
4	β -Фторстирол	5,96	0,01
5	β,β -Дифторстирол	10,4	0
6	β,β -Дифтор-2, 4-дифторстирол	12	0
7	α,β -Дифторстирол	2,42	0,04
8	α -Фтор- β -хлорстирол	3,7	0
9	α -Хлор- β -фторстирол	2,1	0,55
10	α,β,β -Трифторстирол	3,5	0,15
11	α,β,β -Трихлорстирол	6	0
12	α,β,β -Трифторметилстирол	0,7	0
13	<i>m</i> -Трифторметил- α -метилстирол	0,74	0
14	<i>a</i> -Трифторметил- <i>n</i> -фторстирол	0,56	0

с уменьшением электроотрицательности галоида взаимодействие его с π -электронами двойной связи возрастает и соответственно возрастает эффект торможения делокализации π -электронов при их взаимодействии с α -фенильной группой, который вызывается атомом галоида в β -положении. Возможно, что вследствие этого относительная реакционная способность α -фтор- β -хлорстирола приближается к относительной реакционной способности β -фторстирола. То обстоятельство, что относительная реакционная способность α,β,β -трихлорстирола значительно ниже, чем α,β,β -трифторстирола, также возможно обусловлено вышеупомянутыми соображениями.

Полученные нами данные о константах сополимеризации различных фторированных стиролов со стиролом указывают на большое влияние полярных и стерических факторов на состав сополимеров. Так, при совместной полимеризации стирола с β,α,β -, β,β -, и α,β,β -фторстиролами было установлено, что константы сополимеризации фторированных стиролов весьма малы, а произведение констант сополимеризации значительно меньше единицы.

Интересно отметить также, что реакционные способности молекул α -трифторметилстирола и стирола относительно стирольного радикала близки, в то время как скорость взаимодействия молекулы α -трифторметилстирола с собственным радикалом равна нулю (табл. 4, № 12). Это указывает на то, что скорость взаимодействия молекул этих фторированных стиролов с собственными радикалами сильно понижена (по сравнению с радикалом нефторированного стирола). Наблюдаемый эффект обусловлен, по-видимому, силами отталкивания, возникающими при взаимодействии радикала и молекулы фторированного мономера.

Выводы

Данные о совместной полимеризации фторированных стиролов со стиролом указывают на значительное влияние полярных и стерических факторов на состав совместных полимеров.

На основании полученных результатов фторированные стиролы по убыванию относительной реакционной способности по отношению к стирольному радикалу можно расположить в следующий ряд: α -трифторметил-*n*-фторстирол > α -трифторметилстирол > *m*-трифторметил- α -метиilstирол, *m*-трифторметилстирол, 2,4-дифторстирол > α,β,β -трифторстирол > α -хлор- β -фторстирол > α,β -дифторстирол > α -фтор- β -хлорстирол > β -фторстирол > β,β -дифторстирол > 2,4-дифтор- β,β -дифторстирол.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Надь, Т. В. Талалаева, Г. В. Казенникова, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1959, 65.
2. М. М. Надь, Т. В. Талалаева, Г. В. Казенникова, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1959, 71.
3. М. М. Надь, Т. В. Талалаева, Г. В. Казенникова, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1959, 272.
4. M. Grobier, J. Amer. Chem. Soc., 75, 968, 1953.
5. В. Л. Захарьевский, Заводск. лаборатория, 4, 372, 1935.

POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF FLUORINATED STYRENES

A. R. Gantmakher, Yu. L. Spirin, S. S. Medvedev

S u m m a r y

The polymerization and copolymerization of various fluorine-substituted styrenes have been investigated. It has been shown that substitution of ring hydrogen atoms by the F and CF₃ groups little affected the reactivity of the styrene molecule. The presence of fluorine atoms in the β position in the vinyl group lowers the relative reactivity of the styrene molecule and the rate of its polymerization.

The rate of interaction of a number of fluorinated styrenes (β ; β,β ; α,β ; $\alpha,\beta,\beta,\alpha$ -trifluoromethylstyrene etc.) with their own radicals has been found to be greatly diminished because of the repulsive forces appearing on interaction between the radical and molecule of the fluorinated monomer.

The reactivity of various fluorinated styrenes with respect to the styrene radical has been determined by the method of copolymerization.