

**О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И СПОСОБНОСТЬЮ  
К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ**

**II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХЗАМЕЩЕННЫХ  
ГАЛОГЕНМЕТИЛСТИРОЛОВ**

*A. Ф. Докукина, М. М. Котон*

Изучение связи между химическим строением мономеров и их способностью к полимеризации позволяет найти общие закономерности, знание которых дает возможность синтезировать новые полимеры с заданными свойствами. Такие исследования нами ведутся в ряду замещенных стиролов, и на примере дизамещенных стиролов ранее было показано влияние природы замещающих групп и их изомерии на течение процесса полимеризации [1]. Продолжая эти исследования, мы впервые синтезировали и изучили способность к полимеризации трех- и четырехзамещенных производных стирола, а именно: 2-хлор-3,4-диметилстирола; 2-хлор-3,5-диметилстирола; 4-хлор-2,5-диметилстирола и 2,3-дихлор-4,5-диметилстирола.

**Экспериментальная часть**

Синтез хлорзамещенных диметилстиролов осуществляли хлорированием *o*-, *m*- и *n*-ксилола в соответствующие хлорксилолы, которые ацетилировали; полученные кетоны восстанавливали в карбинолы, в результате дегидратации которых получали замещенные стиролы.

В табл. 1 приведены свойства впервые синтезированных мономерных замещенных стиролов.

Таблица 1

Свойства хлорзамещенных диметилстиролов

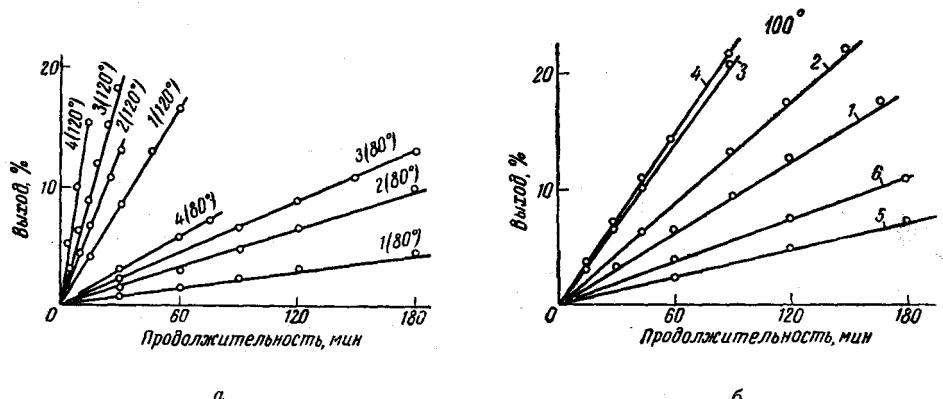
Мономер	Т. кип., °C (м.м.)	$n_D^{20}$	$d^{20}$	MRD	
				найдено	вычислено
2-Хлор-3,4-диметилстирол	89—91 (3—4)	1,5634	1,0795	50,12	49,17
2-Хлор-3,5-диметилстирол	83—84 (1)	1,5600	1,0713	50,26	49,17
4-Хлор-2,5-диметилстирол	64 (1)	1,5603	1,0730	50,19	49,17
2,3-Дихлор-4,5-диметилстирол	97—102 (1)	1,5805	1,2234	54,76	54,05

Была изучена кинетика полимеризации полученных мономеров в блоке при 80, 100 и 120° дилатометрическим методом. За изменением объема мономера наблюдали при помощи отсчетного микроскопа. Температуру при измерениях поддерживали с точностью до  $\pm 0,1^\circ$ . Выход полимера определяли бромированием; ошибка в определении выхода полимера, найденная из двух параллельных опытов, не превышала 0,3%.

Полимеризацию мономеров проводили в специально приготовленных стеклянных ампулах. Ампулы заполняли свежеперегнанным мономером и, после замораживания в твердой углекислоте и откачивания, отпайвали.

Для получения достоверных результатов ставили повторные опыты; результаты хорошо воспроизводились.

На рис. а и б представлены итоги изучения полимеризации хлорза-



Полимеризация хлорзамещенных диметилстиролов:

а — при 80 и 120°: 1 — 2-хлор-3,4-диметилстирол; 2 — 4-хлор-2,5-диметилстирол; 3 — 2-хлор-3,5-диметилстирол; 4 — 2,3-дихлор-4,5-диметилстирол (в скобках указана температура полимеризации); б — при 100°: 1 — 2-хлор-3,4-диметилстирол; 2 — 4-хлор-2,5-диметилстирол; 3 — 2-хлор-3,5-диметилстирол; 4 — 2,3-дихлор-4,5-диметилстирол; 5 — стирол; 6 — 2,5-диметилстирол

мешенных диметилстиролов. Энергии активации процесса полимеризации замещенных стиролов, рассчитанные по формуле  $k = k_0 e^{UR/T}$ , приведены в табл. 2.

Таблица 2

Предэкспоненциальные множители и энергии активации полимеризации хлорзамещенных диметилстиролов

Мономер	$k_0$ , сен <sup>-1</sup>	$U$ , ккал/моль
2-Хлор-3,4-диметилстирол	$3,4 \cdot 10^6$	17,4
2-Хлор-3,5-диметилстирол	$9,9 \cdot 10^4$	15,2
4-Хлор-2,5-диметилстирол	$1,9 \cdot 10^6$	16,9
2,3-Дихлор-4,5-диметилстирол	$4,5 \cdot 10^4$	13,8

Для синтезированных мономеров определены дипольные моменты (методом разбавленных растворов, на стандартном приборе ТКЕ-1М). Полученные значения дипольных моментов приведены в табл. 3.

Для всех полимеров замещенных стиролов вискозиметрическим путем были определены значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , приведенные в табл. 4.

Полимеры были получены при одинаковых условиях полимеризации.

Таблица 4

Характеристические вязкости полимеров хлорзамещенных диметилстиролов

Полимер	$[\eta]$ при 25°
2-Хлор-3,4-диметилстирол	0,68
2-Хлор-3,5-диметилстирол	0,82
4-Хлор-2,5-диметилстирол	0,58
2,3-Дихлор-4,5-диметилстирол	0,56

Таблица 3

Дипольные моменты хлорзамещенных диметилстиролов

Мономер	$\mu$ , D
2-Хлор-3,4-диметилстирол	1,84
2-Хлор-3,5-диметилстирол	1,68
4-Хлор-2,5-диметилстирол	1,55
2,3-Дихлор-4,5-диметилстирол	2,22

### Обсуждение результатов

Ранее [1] нами было показано, что при введении двух заместителей в бензольное кольцо стирола наблюдаются различия в протекании процесса полимеризации в зависимости от изомерии замещающих групп.

Например, галогенметилстиролы по скорости полимеризации образуют ряд:  $2,5->2,4->3,4-$ . Так, 2-хлор(бром)-5-метилстирол полимеризуется в 2 раза быстрее, чем 4-хлор(бром)-3-метилстирол. Кроме того, было показано существенное влияние на способность к полимеризации дизамещенных стиролов природы замещающих групп, а именно:  $\text{Cl}>\text{Br}>\text{CH}_3$ , причем эти различия в течение процесса полимеризации особенно четко проявляются в случае 2,5-дизамещенных стиролов. Продолжая эти исследования, в ряду трех- и четырехзамещенных стиролов — хлор(бром)диметилстиролов и 2,3-дихлор-4,5-диметилстирола, — мы подтвердили полученные ранее закономерности в ряду моно-[2] и дизамещенных стиролов [3] и получили новые результаты.

Рассмотрение данных, полученных при изучении кинетики полимеризации трех- и четырехзамещенных стиролов (рис. *a* и *б*), показывает, что введение одного и особенно двух атомов хлора в молекулу диметилстирола приводит к повышению способности к полимеризации замещенных стиролов. Особенно интересный результат был получен при изучении полимеризации 2,3-дихлор-4,5-диметилстирола. Этот мономер, несмотря на наличие в бензольном кольце четырех заместителей, обладает наибольшей скоростью полимеризации, чем трехзамещенные изомерные монохлордиметилстиролы (рис. *a* и *б*). В данном случае наличие двух атомов хлора в положении 2,3 оказывает сильное поляризующее влияние на винильную группу, о чем говорит повышенное значение дипольного момента ( $\mu = 2,22 D$ ) по сравнению с монохлордиметилстиролами (см. табл. 3) и наименьшее значение энергии активации, равное 13,8 ккал/моль (см. табл. 2). Можно также предполагать, что такое расположение заместителей (2, 3, 4, 5) не создает заметных пространственных затруднений процессу полимеризации, как это следует из значения предэкспоненциального множителя ( $k_0$ ) (см. табл. 2). Среди изомерных монохлордиметилстиролов наибольшей скоростью полимеризации обладает 2-хлор-3,5-диметилстирол, имеющий также и меньшее значение энергии активации (см. табл. 2).

Важно также отметить, что среди изомерных монохлордиметилстиролов наиболее легко полимеризуются те из них, которые имеют два заместителя в положении 2, 5, как это имело место у дизамещенных стиролов. Из двух изомерных монохлордиметилстиролов (2-хлор-3,5-диметилстирол и 4-хлор-2,5-диметилстирол), имеющих заместители в положении 2,5, наибольшей способностью к полимеризации обладает 2-хлор-3,5-диметилстирол, имеющий в *ортоположении* к винильной группе атом хлора и являющийся более полярным, чем 4-хлор-2,5-диметилстирол. Справедливость этого предположения подтверждается найденными значениями дипольных моментов (см. табл. 3). В одинаковых условиях полимеризации 2-хлор-3,5-диметилстирол образует более высокомолекулярный полимер, чем 4-хлор-2,5-диметилстирол (см. табл. 4).

## Выводы

1. Впервые синтезированы изомерные монохлордиметилстиролы и 2,3-дихлор-4,5-диметилстирол и изучен процесс их полимеризации в блоке при 80, 100 и 120°.

2. Показано, что введение атомов хлора в молекулу диметилстирола повышает способность к полимеризации замещенных стиролов.

3. Показано, что в случае трех- и четырехзамещенных галогенметилстиролов способность к полимеризации зависит от природы замещающих групп и их положения в бензольном кольце по отношению к винильной группе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Докукина, М. М. Котон, К. И. Крюкова, О. К. Минеева, В. А. Парубок, Ж. физ. химии, 30, 190, 1956.
2. М. М. Котон, Е. М. Москвина, Ф. С. Флоринский. Ж. общ. химии, 21, 1847, 1951; 22, 789, 1952.
3. М. М. Котон, Т. Г. Смолюк, Докл. АН СССР, 102, 305, 1955.

**RELATION BETWEEN STRUCTURE AND POLYMERIZATION  
CAPACITY OF STYRENE DERIVATIVES. II. POLYMERIZATION OF  
TRI- AND TETRA-SUBSTITUTED HALOGENMETHYLSTYRENES**

**A. F. Dokukina, M. M. Koton**

**S u m m a r y**

Chlorodimethylstyrene isomers and 2,3-dichloro-4,5-dimethylstyrene have been synthesized for the first time and their polymerization has been studied at 80, 100 and 120° C.

Incorporation of chlorine atoms in the dimethylstyrene molecule has been shown to increase its polymerization capacity.

In the case of the tri- and tera-substituted compounds the polymerization capacity depends upon the nature of the substituting groups and on their position in the styrene molecule.