

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИХЛОРСТИРОЛОВ
И ХЛОРМЕТИЛСТИРОЛОВ СО СТИРОЛОМ**

А. Ф. Докукина, З. А. Смирнова, М. М. Котон

Изучение кинетики термической полимеризации хлорзамещенных и хлорметилзамещенных стиролов показало, что по способности к полимеризации хлор- и хлорметилстиролы располагаются в ряд [1—3]: 2,5-дихлорстирол > 2-хлор-5-метилстирол > 3,4-дихлорстирол > 2,3-дихлор-4,5-диметилстирол > 2-хлор-3,5-диметилстирол > 4-хлор-3-метилстирол > 2-хлор-3,4-диметилстирол > стирол, т. е. наиболее реакционноспособным из указанных замещенных стиролов является 2,5-дихлорстирол; далее реакционная способность падает; медленнее всех полимеризуется 2-хлор-3,4-диметилстирол.

Представляло несомненный интерес изучение реакционной способности этих мономеров в реакции сополимеризации. С этой целью нами была изучена сополимеризация, определены константы сополимеризации r_1 и r_2 и рассчитаны факторы активности Q и e для следующих систем: 2,5-дихлорстирол — стирол; 3,4-дихлорстирол — стирол; 2-хлор-5-метилстирол — стирол; 4-хлор-3-метилстирол — стирол; 2-хлор-3,5-диметилстирол — стирол; 2-хлор-3,4-диметилстирол — стирол; 2-3-дихлор-4,5-диметилстирол — стирол.

Экспериментальные результаты

Сополимеризацию стирола с хлор- и хлорметилстиролами проводили в откачанных ампулах (в массе) при 60°. В качестве инициатора применяли динитрил азоиэтомасляной кислоты (0,2%). Исходные соотношения компонентов стирол : замещенный стирол были взяты в пределах от 5 : 1 до 1 : 2 (табл. 1). Полученные сополимеры для удаления не вошедших в реакцию мономеров подвергали пересажению из бензола метанолом не менее 3—5 раз. Затем сополимеры сушили при 100° в вакууме до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по содержанию хлора. Глубина превращения, определенная по выходу сополимеров, во всех опытах не превышала 25% (табл. 1).

Константы сополимеризации определяли аналитически по интегральному уравнению состава сополимеров (1) Майо и Льюиса [4] методом, усовершенствованным Штрайхманом [5]:

$$r_1 = \frac{\lg \frac{M_1^0}{M_1} + \frac{1}{p} \lg \frac{1-p(M_2/M_1)}{1-p(M_2^0/M_2)}}{\lg \frac{M_2^0}{M_2} + \lg \frac{1-p(M_2/M_1)}{1-p(M_2^0/M_2)}}, \tag{1}$$

где $p = (1 - r_2)/(1 - r_1)$; M_1^0 и M_2^0 — начальные концентрации мономеров, выраженные в мол. %; M_1 и M_2 — концентрации непрореагиро-

вавших мономеров в мол. % (M_1 и M_2 определяли экспериментально по анализу очищенных и высушенных сополимеров).

Для определения констант сополимеризации r_1 и r_2 производили по три опыта для каждой пары мономеров с разным содержанием мономеров в исходной смеси (табл. 1). Для наглядности во всех случаях r_1 и r_2 определяли также методом пересечений (примеры указаны на рис. 1, а, б и в). Константы сополимеризации систем стирол — замещенный стирол приведены в табл. 2.

Таблица 1
Сополимеризация хлор- и хлорметилстиролов M_1 со стиролом M_2

Взято в реакцию, мол. %		Продолжительность опыта, часы	Глубина полимеризации, %	Сополимер содержит, мол. %		В реакцию не вошло, мол. %	
M_1^0	M_2^0			M_1	M_2	M_1'	M_2'
2,5-Дихлорстирол (M_1) + стирол (M_2)							
24,04	75,96	2,5	14,17	17,82	67,65	44,08	55,92
32,08	67,92	2,2	17,91	21,88	60,11	59,51	40,49
61,45	38,55	1,0	18,57	56,62	24,81	69,08	30,92
3,4-Дихлорстирол (M_1) + стирол (M_2)							
22,81	77,19	8,5	20,25	16,55	63,18	27,88	72,12
29,06	70,94	8,5	21,08	17,58	51,33	39,26	60,74
45,79	54,21	8,0	18,38	35,73	45,89	52,56	47,43
2-Хлор-5-метилстирол (M_1) + стирол (M_2)							
20,62	79,38	8,0	20,95	14,50	64,54	29,11	70,88
40,99	59,01	7,0	15,15	33,18	55,66	51,48	48,51
49,54	50,46	7,0	22,79	36,15	41,06	55,36	44,63
4-Хлор-3-метилстирол (M_1) + стирол (M_2)							
17,96	82,03	7,2	15,33	14,89	39,77	20,25	79,74
29,69	70,30	7,2	22,11	25,29	52,59	32,05	67,94
48,02	51,97	6,0	13,45	39,88	46,66	60,96	39,08
2-Хлор-3,5-диметилстирол (M_1) + стирол (M_2)							
18,38	81,62	6,7	20,52	14,09	65,38	17,87	82,12
26,72	73,28	6,0	14,86	22,35	62,78	27,92	72,07
57,48	42,52	5,5	11,12	50,76	38,10	47,57	52,42
2-Хлор-3,4-диметилстирол (M_1) + стирол (M_2)							
19,41	80,59	16	18,12	15,18	66,69	13,85	86,14
28,59	71,40	15	16,17	24,13	59,70	21,66	78,33
32,39	67,60	14	13,92	27,65	58,43	20,91	79,08
2,3-Дихлор-4,5-диметилстирол (M_1) + стирол (M_2)							
26,84	73,16	7,0	18,01	20,56	61,42	35,74	64,25
32,98	67,02	5,0	15,28	27,07	57,64	39,02	60,97
53,14	46,85	4,0	19,67	42,76	37,56	53,03	46,96

При исследовании сополимеризации 2,5-дихлорстирола (M_1) со стиролом (M_2) нами получены следующие значения констант сополимеризации: $r_1 = 1,81 \pm 0,01$; $r_2 = 0,19 \pm 0,01$ (табл. 2). Система 2,5-дихлорстирол — стирол была исследована другими авторами [4], которые получили для r_1 значения от 1,8 до 2,2 и для r_2 от 0,23 до 0,31 (при 70°). Наши результаты хорошо согласуются с полученными ранее.

Из найденных величин констант сополимеризации были вычислены относительные активности ($1/r$) мономеров дихлорстиролов и хлорметилстиролов к радикалу стирола.

Для всех рассмотренных парных мономеров при помощи полуколичественной схемы Прайса [4] $Q - e$ были определены факторы активности мономеров: удельная активность мономеров Q и полярность радикала e (табл. 3, рис. 2).

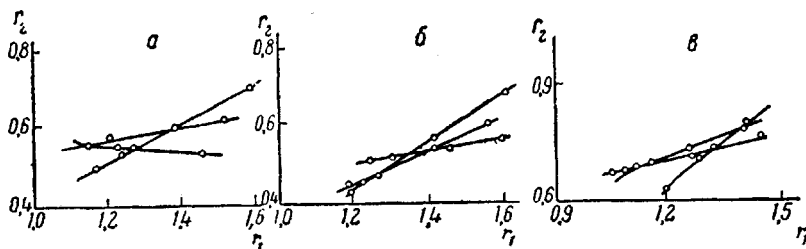


Рис. 1. Определение констант сополимеризации: а — 3,4-дихлорстирола со стиролом; б — 2-хлор-5-метилстирола со стиролом; в — 2,3-дихлор-4,5-диметилстирола со стиролом

а: $r_1 = 1,26 \pm 0,8$; $r_2 = 0,59 \pm 0,02$ (графически), $r_1 = 1,23 \pm 0,01$; $r_2 = 0,56 \pm 0,01$ (аналитически);
 б: $r_1 = 1,31 \pm 0,06$; $r_2 = 0,51 \pm 0,03$ (графически), $r_1 = 1,28 \pm 0,01$; $r_2 = 0,50 \pm 0,01$ (аналитически);
 в: $r_1 = 1,27 \pm 0,08$; $r_2 = 0,73 \pm 0,04$ (графически), $r_1 = 1,19 \pm 0,01$; $r_2 = 0,66 \pm 0,02$ (аналитически)

Значения констант Q и e определяли графически решением системы уравнений (2):

$$\begin{cases} \lg Q_1 = \lg Q_2 + \lg r_1 + (-e_1^2 - e_1 \cdot e_2) \cdot 0,4343, \\ \lg Q_1 = \lg Q_2 - \lg r_2 - (e_2^2 - e_1 \cdot e_2) \cdot 0,4343. \end{cases} \quad (2)$$

(Для стирола использованы значения $Q_2 = 1$ и $e_2 = -0,8$ [4]).

Кроме того, для ряда полученных сополимеров определены значения

Таблица 2

Константы сополимеризации систем замещенный стирол — стирол (M_2)

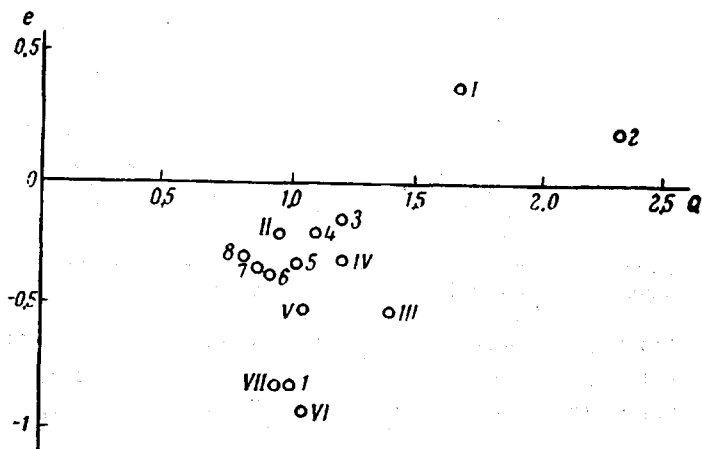
Замещенный стирол (M_1)	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
2,5-Дихлорстирол	$1,81 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,01$	0,34
3,4-Дихлорстирол	$1,23 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,01$	0,69
2-Хлор-5-метилстирол	$1,28 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,01$	0,64
4-Хлор-3-метилстирол	$1,01 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,01$	0,77
2-Хлор-3,5-диметилстирол	$1,04 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,04$	0,81
2-Хлор-3,4-диметилстирол	$0,95 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,09$	0,77
2,3-Дихлор-4,5-диметилстирол	$1,19 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,02$	0,78

теплостойкости по ИФП и характеристические вязкости бензольных растворов при 20°. Величины теплостойкости и характеристической вязкости приведены в табл. 4; там же указан состав сополимеров.

Таблица 3

Факторы активности мономеров (M_2 — стирол)

M_1	e	Q
Стирол [4]	-0,8	1
2,5-Дихлорстирол	0,23	2,31
2-Хлор-5-метилстирол	-0,13	1,20
3,4-Дихлорстирол	-0,19	1,10
2,3-Дихлор-4,5-диметилстирол	-0,31	1,02
2-Хлор-3,5-диметилстирол	-0,34	0,88
4-Хлор-3-метилстирол	-0,32	0,87
2-Хлор-3,4-диметилстирол	-0,29	0,83

Рис. 2. Значения Q и e для замещенных стиролов:

I — стирол; II — 2,5-дихлорстирол; III — 2-хлор-5-метилстирол; IV — 3,4-дихлорстирол; V — 2,3-дихлор-4,5-диметилстирол; VI — 2-хлор-3,5-диметилстирол; VII — 4-хлор-3-метилстирол; VIII — 2-хлор-3,4-диметилстирол

Значения Q и e , рассчитанные по литературным данным [5]:

I — 2,5-дихлорстирол; II — *m*-хлорстирол; III — *o*-хлорстирол; IV — *n*-хлорстирол (с метилметакрилатом); V — *m*-хлорстирол (с метилметакрилатом); VI — *n*-метилстирол; VII — *m*-метилстирол (с метилметакрилатом)

Таблица 4

Теплостойкости и характеристические вязкости сополимеров замещенных стиролов со стиролом

Система	Содержание, мол. %		Теплостойкость ИФП, °С	[η] при 20°
	хлорзамещенного компонента, %	стирола		
2,5-Дихлорстирол + стирол	44,08	55,92	126	1,09
3,4-Дихлорстирол + стирол	52,56	47,43	89	0,42
2-Хлор-5-метилстирол + стирол	55,36	44,63	114	0,49
2-Хлор-3,4-диметилстирол + стирол	20,91	79,08	122	—
2-Хлор-3,5-диметилстирол + стирол	47,57	52,42	138	0,58
2,3-Дихлор-4,5-диметилстирол + стирол	54,20	45,79	147	0,56

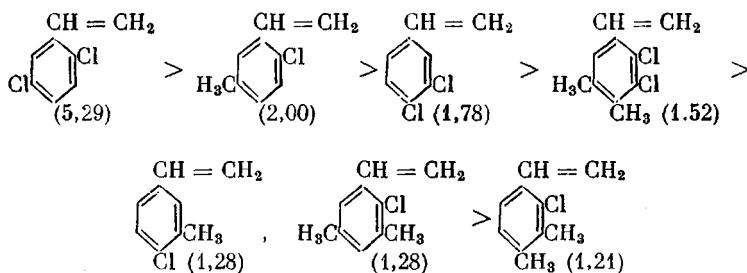
Обсуждение результатов

Сопоставление результатов, полученных при изучении сополимеризации хлорметилзамещенных стиролов, позволяет нам сделать определенные выводы относительно активности изученных мономеров и составов образующихся сополимеров. Так, если представить константы сополимеризации в виде констант скорости присоединения мономеров к «своему» и «чужому» радикалам, то видно, что мономер 2,5-дихлорстирола (табл. 2) значительно активнее стирола к обоим типам полимерных радикалов. Из рассмотрения констант сополимеризации 3,4-дихлор-, 2-хлор-5-метил-, 4-хлор-3-метил-, 2-хлор-3,5-диметил- и 2,3-дихлор-4,5-диметилстиролов со стиролом (табл. 2) видно, что и все эти мономеры также активнее стирола к обоим типам полимерных радикалов. При сополимеризации 2-хлор-3,4-диметилстирола со стиролом, наоборот, оба мономера реаги-

руют быстрее с полимерной цепью, оканчивающейся на «чужой» радикал. Сополимеры 2,5-дихлор-, 3,4-дихлор-, 2-хлор-5-метил-, 4-хлор-3-метил-, 2-хлор-3,5-диметил- и 2,3-дихлор-4,5-диметилстирола со стиролом обогащены хлорсодержащим компонентом.

Произведение констант сополимеризации 2,5-дихлорстирола со стиролом (табл. 2) $r_1 \cdot r_2 = 0,34$ показывает, что полученная полимерная цепочка состоит преимущественно из правильно чередующихся звеньев. Этот сополимер имеет наиболее регулярное строение по сравнению со всеми изученными нами сополимерами. Остальные рассмотренные сополимеры имеют нерегулярное строение; произведение $r_1 \cdot r_2$ колеблется от 0,6 до 0,8 (табл. 2). Азеотропный полимер может образоваться только в системе 2-хлор-3,4-диметилстирол — стирол при содержании 2-хлор-3,4-диметилстирола в исходной смеси мономеров, равном 79,1%.

Сравнивая величины относительных активностей $1/r$ мономеров хлорзамещенных и хлорметилзамещенных стиролов к радикалу стирола, все изученные нами мономеры по уменьшению их активности можно расположить в ряд:



Аналогичный ряд был нами получен при исследовании кинетики термической полимеризации хлор- и хлорметилзамещенных стиролов. Эти результаты дают нам основание полагать, что сделанные нами ранее выводы о различии в реакционных способностях замещенных стиролов достоверны.

Показано, что как в случае гомополимеризации, так и при сополимеризации различных дихлорзамещенных стиролов (с заместителями в положениях 2,5 и 3,4) наибольшая реакционная способность наблюдается у 2,5-дихлорстирола. При замене одного атома хлора на метильную группу активность образующихся мономеров хлорметилстиролов падает, однако более реакционноспособным остается 2,5-замещенный изомер — 2-хлор-5-метилстирол. Введение второй метильной группы в хлорметилстирол вызывает дальнейшее снижение активности мономеров. Из двух мономеров трехзамещенных стиролов большая реакционная способность наблюдается у того изомера, у которого замещены положения 2 и 5, а именно 2-хлор-3,5-диметилстирола. 2,3-Дихлор-4,5-диметилстирол более активен, чем хлордиметилстиролы, благодаря наличию двух атомов хлора в непосредственной близости к винильной группе.

На рис. 2 сопоставлены значения Q и e для всех изученных нами мономеров замещенных стиролов (табл. 3). Для сравнения там же нанесен ряд значений Q и e мономеров хлорстиролов, которые были рассчитаны нами по литературным данным [4]. Такое сопоставление позволяет наглядно судить об удельной активности и полярности изученных мономеров в сополимеризации. Сравнение величин Q для всех изученных замещенных стиролов дает нам в общем такую же последовательность удельных активностей мономеров, как и при сопоставлении значений $1/r$. Однако схема Q — e недостаточно точна, чтобы отметить небольшие различия в реакционных способностях изомерных замещенных стиролов (рис. 2,

табл. 3). Удельные активности Q и e 2-хлор-3,5-диметилстирола, 4-хлор-3-метилстирола и 2-хлор-3,4-диметилстирола близки между собой.

Изученные нами системы представляют не только научный интерес, с точки зрения установления закономерностей, связывающих химическое строение мономеров и их реакционную способность, но и практический интерес. Из табл. 4, где указаны величины теплостойкости и значения характеристической вязкости ряда сополимеров, видно, что полученные сополимеры достаточно высокомолекулярны и некоторые из них имеют повышенную теплостойкость: так, сополимер 2-хлор-3,5-диметилстирола со стиролом имеет теплостойкость 133° , сополимер 2,3-дихлор-4,5-диметилстирола со стиролом 147° .

Выводы

1. Изучена сополимеризация ряда хлор- и хлорметилзамещенных стиролов со стиролом, определены значения констант сополимеризации r_1 и r_2 , рассчитана относительная реакционная способность мономеров к стирольному радикалу $1/r$ и факторы активности Q и e .

2. По убыванию относительной реакционной способности по отношению к стирольному радикалу изученные нами мономеры можно расположить в ряд: 2,5-дихлорстирол $>$ 2-хлор-5-метилстирол $>$ 3,4-дихлорстирол $>$ 2,3-дихлор-4,5-диметилстирол $>$ 4-хлор-3-метилстирол, 2-хлор-3,5-диметилстирол $>$ 2-хлор-3,4-диметилстирол.

3. Правильность полученных выводов подтверждается однозначностью результатов, полученных при изучении сополимеризации и гомополимеризации замещенных стиролов.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
5 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Ф. С. Флоринский, Ж. прикл. химии, 26, 666, 1953.
2. А. Ф. Докукина, М. М. Котон, К. Н. Крюкова, О. К. Минеева, В. А. Парбюк, Ж. физ. химии, 30, 190, 1956.
3. А. Ф. Докукина, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 1, 1129, 1959.
4. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., 1953.
5. Г. А. Штрайхман, Диссертация, Ленинградский техн. ин-т, 1950.

COPOLYMERIZATION OF DICHLOROSTYRENES AND CHLOROMETHYLSTYRENES WITH STYRENE

A. F. Dokukina, Z. A. Smirnova, M. M. Koton

Summary

The copolymerization of a number of chloro- and chloromethyl substituted styrenes with styrene in bulk at $t = 60^\circ \text{C}$ has been investigated. The relative monomer reactivity constants have been determined and the relative reactivities of the substituted styrenes for the styrene radical as well as the activity factors Q and e have been calculated. It has been shown that in respect of decreasing reactivity the monomers form a series analogous to that obtained by us in studies on homopolymerization.