

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

1962

№ 6

**СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ)
ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ**

**I. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ
С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ**

***А. Ф. Докукина, Е. И. Егорова, Г. В. Казенникова,
М. М. Котон, К. А. Кочешков, З. А. Смирнова,
Т. В. Талалаева***

Среди замещенных полистиролов большой интерес по своим физико-химическим свойствам представляют полимеры с заместителями в винильной цепи. Обнаружено [1—3], что поли- α, β, β' -трифторстирол и его сополимеры со стиролом, полученные эмульсионным методом, обладают повышенной теплостойкостью, подобно политетрафорэтилену, хорошими диэлектрическими свойствами, но в то же время растворимы в органических растворителях. Однако авторы отмечают [1, 2], что гомополимер α, β, β' -трифторстирола — хрупкий и получение его затруднительно, так как наряду с реакцией полимеризации интенсивно идет димеризация мономера.

Нами были проведены опыты по получению сополимеров α, β, β' -трифторстирола, *o*-, *m*- и *n*-метил- α, β, β' -трифторстиролов и α, β -дифтор- β' -хлорстирола со стиролом, 2,5-диметилстиролом, 2,5-дифторстиролом и метилметакрилатом.

Таблица 1
Свойства мономеров

Мономер	Т. кип., °С. (м.м.)	n_D^2	Содержание F, %	
			найдено	вычислено
α, β, β' -трифторстирол	67—70 (75)	1,4770	36,5	36,07
<i>o</i> -Метил- α, β, β' -трифторстирол	72 (60)	1,4710	33,01	33,14
<i>m</i> -Метил- α, β, β' -трифторстирол	89—90 (70)	1,4694	32,95	33,14
<i>n</i> -Метил- α, β, β' -трифторстирол	83,5 (65)	1,4823	33,05	33,14
α, β -Дифтор- β' -хлорстирол	56—58 (10)	1,5179 (19)	—	—
2,5-Дифторстирол	56 (30)	1,4982	27,46 27,54	27,13

Экспериментальная часть

Используемые для сополимеризации мономеры тщательно очищали и фракционировали при пониженном давлении (табл. 1).

Сополимеризацию проводили в эмульсии по разработанной нами методике. В трехгорлую колбу, снабженную механической тюльпанообразной мешалкой и капельной воронкой, помещали эмульсию, состоящую из воды (80—85% всей реакционной массы), эмульгатора (стеарата или олеината натрия — 2,5% от общей массы), персульфатного инициатора (0,5%) и регулятора pH среды. Содержимое колбы предварительно нагревали до 80—90°, а затем в него при 60° прикладывали смесь мономе-

ров, содержащую второй инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (0,5% от веса мономеров), после чего реакционную смесь длительное время перемешивали при 60°. Эмульсию разрушали 3%-ным раствором серной кислоты. Выделившийся сополимер многократно промывали водой, горячим метиловым спиртом, переосаждали и затем сушили при повышенной температуре в вакууме. Состав сополимеров определяли по содержанию фтора.

Указанным способом нами были получены 11 сополимеров α , β , β' -трифтор- α -, m -, n -метилстиролов и α , β , β' -галогензамещенных стиролов со стиролом, 2,5-диметилстиролом, 2,5-дифторстиролом и метилметакрилатом (табл. 2).

Таблица 2

Продолжительность сополимеризации, выход сополимеров, их состав и характеристические вязкости

Продолжительность опыта, часы	Выход сополимера, %	Состав сополимера (мол. %)		Характеристическая вязкость бензольных растворов сополимеров при 20°
		M ₁	M ₂	
Сополимеры α , β , β' -трифторстирола (M ₁) со стиролом (M ₂)				
8	74	28,53	71,47	2,7
7	70	39,77	60,23	2,8
8	60	48,53	51,47	1,8
8	40	53,75	46,24	0,9
Сополимеры α , β , β' -трифторстирола (M ₁) с 2,5-диметилстиролом (M ₂)				
4	90	50,54	49,16	1,1
4	50	60,77	39,23	0,6
Сополимеры α , β , β' -трифторстирола (M ₁) с метилметакрилатом (M ₂)				
6	—	43,29	56,71	0,4
11	41	53,88	46,12	0,2
Сополимер m -метил- α , β , β' -трифторстирола (M ₁) со стиролом (M ₂)				
2,5	40	46,26	53,73	0,5
Сополимер o -метил- α , β , β' -трифторстирола (M ₁) со стиролом (M ₂)				
33	11	50,41	49,59	0,5
Сополимер n -метил- α , β , β' -трифторстирола (M ₁) со стиролом (M ₂)				
7	55	46,97	53,03	2,0
7	64	36,77	63,23	1,4
Сополимер α , β -дифтор- β' -хлорстирола (M ₁) со стиролом (M ₂)				
20	30	16,00	84,00	0,05
Сополимер α , β -дифтор- β' -хлорстирола (M ₁) с 2,5-дифторстиролом (M ₂)				
20	14	—	—	0,5

Все полученные продукты оказались хорошо растворимыми в органических растворителях термопластичными полимерами, что дало нам возможность определить значения характеристических вязкостей (табл. 2) бензольных растворов при 20° и значения теплостойкости сополимеров по методу ИФП.

Обсуждение результатов

При изучении сополимеризации фторзамещенных в боковой цепи стиролов с винильными мономерами обнаружено, что из всех опробованных нами пар мономеров наиболее быстро идет сополимеризация α , β , β' -трифторстирола с 2,5-диметилстиролом. Из табл. 2 видно, что такой сополимер за 4 часа образуется с 90%-ной конверсией при содержании α , β , β' -трифторстирола 50,54 мол. % и является достаточно высокомолекулярным продуктом ($[\eta] = 1,1$). Сополимеризация α , β , β' -трифторстирола со стиролом идет медленнее — для сополимера, содержащего 48,53 мол. % фторзамещенного стирола, выход после 8 час. сополимеризации только 60%.

Сравнивая глубину конверсии и значения характеристической вязкости сополимеров α, β, β' -трифторстирола со стиролом разного состава (табл. 2), следует отметить, что введение фторсодержащей компоненты снижает выход сополимера и его характеристическую вязкость, а следовательно, и молекулярный вес. Так, при увеличении содержания α, β, β' -трифторстирола в сополимере от 28,53 до 53,75 мол.-% значения характеристической вязкости падают от 2,7 до 0,9, а выход сополимеров приблизительно за одно и то же время полимеризации снижается с 7% до 40%.

Сополимеризация α, β, β' -трифторстирола с метилметакрилатом по всей вероятности идет труднее, чем со стиролом и 2,5-диметилстиролом. За 11 час. сополимеризации выход сополимера с метилметакрилатом составляет только 41% при 53,88 мол.-% α, β, β' -трифторстирола. Сополимеры α, β, β' -трифторстирола с метилметакрилатом обладают относительно низким молекулярным весом — значения характеристической вязкости лежат в пределах от 0,4 до 0,2.

При изучении сополимеризации системы α, β -дифтор- β' -хлорстирол — стирол обнаружено, что замещение одного β -атома фтора в винильной цепи α, β, β' -трифторстирола атомом хлора резко снижает способность замещенного стирола к сополимеризации со стиролом. Сополимер α, β -дифтор- β' -хлорстирола со стиролом за 20 час. образуется с выходом всего 30% и имеет очень низкое значение характеристической вязкости $[\eta] = 0,05$, несмотря на то, что содержание замещенного стирола в сополимере составляет всего 16 мол.-%.

Введение метильной группы в бензольное ядро α, β, β' -трифторстирола также снижает способность мономера к сополимеризации. *o*-, *m*- и *n*-Метил- α, β, β' -трифторстиролы сополимеризуются со стиролом медленнее, чем незамещенный α, β, β' -трифторстирол. Особенно сильно замедляется сополимеризация системы *o*-метил- α, β, β' -трифторстирол — стирол. После 33 час. полимеризации получается сополимер, хотя и с высоким коэффициентом полимеризации ($[\eta] = 0,5$), но с выходом только 11%. Способность к сополимеризации систем *m*-, *n*-метил- α, β, β' -трифторстиролов со стиролом несколько выше, чем для *o*-изомера.

Все синтезированные нами сополимеры фторзамещенных стиролов со стиролом по величине характеристической вязкости образуют ряд: сополимеры α, β, β' -трифторстирола > сополимеры *n*-метил- α, β, β' -трифторстирола > сополимеры *o*- и *m*-метил- α, β, β' -трифторстирола > сополимер α, β -дифтор- β' -хлорстирола (табл. 2).

Измерение теплостойкости сополимеров показало, что все полученные сополимеры обладают повышенным значением теплостойкости (от 150 до 180° по методу ИФП), причем теплостойкость сополимеров возрастает с увеличением содержания фторстирола в сополимере. Исключение составляет сополимер α, β -дифтор- β' -хлорстирола со стиролом, имеющий значение теплостойкости только на 4° выше, чем у полистирола, полученного в тех же условиях. Однако этот факт может быть объяснен малым содержанием замещенного стирола в сополимере (16 мол.-%) и очень низким значением молекулярного веса продукта ($[\eta] = 0,05$).

Выводы

1. Впервые получены и охарактеризованы сополимеры: α, β, β' -трифторстирола с 2,5-диметилстиролом и метилметакрилатом; *o*-, *m*-, *n*-метил- α, β, β' -трифторстиролов со стиролом; α, β -дифтор- β' -хлорстирола со стиролом и 2,5-дифторстиролом.

2. Получены и охарактеризованы сополимеры α, β, β' -трифторстирола со стиролом с разным содержанием компонент.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Livingstoun, J. Polymer Sci., 20, 485, 1956.
2. M. Prober, J. Amer. Chem. Soc., 75, 968, 1953.
3. A. P. Гантмахер, Ю. Л. Спирин, С. С. Медведев Высокомолек. соед., 2, 1526, 1959.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION (COPOLYMERIZATION) OF FLUORINATED STYRENES. I. COPOLYMERIZATION OF FLUORINATED STYRENE AND VINYL MONOMERS

*A. F. Dokukina, E. I. Egorova, G. V. Kazennikova, M. M. Koton,
K. A. Kocheshkov, Z. A. Smirnova, T. V. Talalaeva*

S u m m a r y

Methods have been developed for the emulsion polymerization and copolymerization of fluorinated styrenes. Copolymers of α, β, β' -trifluorostyrene with styrene, 2,5-dimethylstyrene and methyl methacrylate of *o*-, *m*- and *p*-methyl- α, β, β' -trifluorostyrene with styrene, and of α, β -difluoro- β' -chlorostyrene with styrene and 2,5-difluorostyrene have been prepared and described.