

УДК 66.095.26+678.744+678.746

**О СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ  
ИЗОПРЕНА И ХЛОРГИДРИНА ИЗОПРЕНА СО СТИРОЛОМ  
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

**Н. В. Мейя, А. Ф. Николаев, Г. А. Балаев**

Радикальная полимеризация и сополимеризация  $\alpha$ -окисей алкадиенов в литературе не освещена; только в патенте [1] указывается на возможность протекания таких реакций окиси дивинила. Окись изопрена с этой стороны вообще не охарактеризована. Окись и хлоргидрин изопрена, как

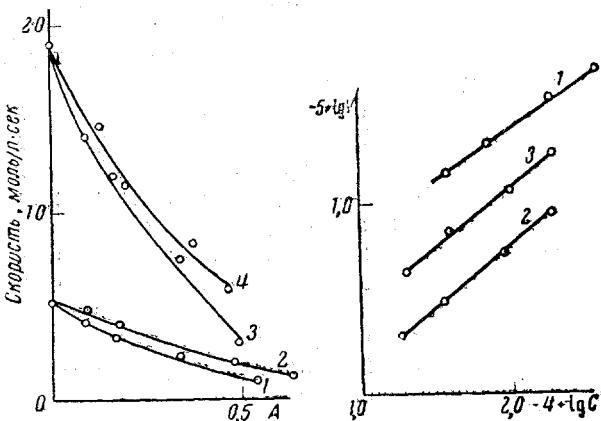


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации смесей мономеров от содержания их в исходной смеси:

1 — смесь стирол — окись изопрена, 2 — смесь стирол — хлоргидрин изопрена, 3 — смесь метилметакрилат — окись изопрена, 4 — смесь метилметакрилат — хлоргидрин изопрена.  $A$  — молярная доля хлоргидрина или окиси изопрена

Рис. 2. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации смесей стирола с окисью и хлоргидрином изопрена от концентрации перекиси бензоила. (скорость  $v$  в моль · л/сек, концентрация в моль/л):

1 — стирол; 2 — окись изопрена — стирол; содержание окиси 54,9 мол. %, 3 — хлоргидрин изопрена — стирол; содержание хлоргидрина 47,5 мол. %

показали наши опыты, не полимеризуются по радикальному механизму в пределах температур 60—140° при концентрациях инициаторов 0,2—5%. Исследование кинетики распада перекиси бензоила в окиси изопрена при 80° показало, что константа скорости распада, рассчитанная по уравнению первого порядка, равна  $3,9 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>, т. е. имеет то же значение, что и константы скорости самопроизвольного распада перекиси в растворителях,

не индуцирующих распада [2]. При сополимеризации окиси и хлоргидрина изопрена со стиролом и метилметакрилатом наблюдается уменьшение скорости реакции (рис. 1), молекулярного веса (см. таблицу) и выхода полимера по мере увеличения содержания в исходной смеси как окиси, так и хлоргидрина изопрена. Порядок по инициатору (перекиси бензоила) при сополимеризации окиси изопрена со стиролом, взятых в молярном соотношении 1,22, найден равным 0,70, хлоргидрина изопрена со стиролом при молярном соотношении 0,904 — соответственно 0,65 и при полимеризации стирола — 0,53 (рис. 2).

#### Сополимеризация окиси и хлоргидрина изопрена со стиролом и метилметакрилатом

[M <sub>1</sub> ], моль/л		[M <sub>2</sub> ], моль/л		[M <sub>1</sub> ] [M <sub>2</sub> ]	Мол. вес.	Содержание в сополимере		
стирол	метилметакрилат	окись изопрена	хлоргидрин изопрена			Cl, %	O, %	звеньев окиси или хлоргидрина изопрена на единицу мол. веса
4,62	—	—	4,17	1,11	32860	0,30	—	3
3,82	—	—	8,89	0,43	27600	0,86	—	7
4,84	—	4,42	—	1,09	28300	—	0,28	5
3,46	—	5,99	—	0,58	22800	—	0,39	6
—	4,92	—	4,25	1,16	40900	0,28	—	3
—	3,31	—	5,78	0,57	19700	0,75	—	4
—	4,94	4,86	—	1,02	28500	—	0,40	7

Из сопоставления данных анализа с величинами молекулярных весов видно, что окись и хлоргидрин изопрена участвуют в реакциях передачи цепи и сополимеризуются в незначительной степени со стиролом и метилметакрилатом (см. таблицу).

Расчет констант сополимеризации был произведен по интегральному уравнению Майо и Льюиса [3]. Средние значения  $r_1$  и  $r_2$  находили графическим путем [4]. Константы сополимеризации стирола с окисью изопрена равны соответственно  $r_1 = 77$ ,  $r_2 = 0$ ; стирола с хлоргидрином изопрена  $r_1 = 110$ ,  $r_2 = 0$ ; метилметакрилата с окисью изопрена  $r_1 = 56$ ,  $r_2 = 0$ ; метилметакрилата с хлоргидрином изопрена  $r_1 = 90$ ,  $r_2 = 0$ .

Следовательно, хлоргидрин и окись изопрена являются малоактивными мономерами. Удельные активности  $Q$  и полярности  $e$  окиси и хлоргидрина, найденные по уравнениям Алфрея и Прайса [5], имеют следующие значения:  $Q$  окиси изопрена 0,0095; хлоргидрина изопрена 0,0062;  $e$  — окиси изопрена — 0,41; хлоргидрина изопрена — 0,32.

Расчет производили, исходя из принятых значений:  $Q$  для стирола 1, метилметакрилата 0,74;  $e$  для стирола — 0,8, метилметакрилата 0,4.

Уменьшение скорости полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии окиси и хлоргидрина изопрена обусловлено, вероятно, образованием стабильных радикалов при взаимодействии их с растущими цепями.

#### Экспериментальная часть

Хлоргидрин изопрена и окись изопрена готовили по известным методикам [6] и очищали сополимеризацией со стиролом в присутствии перекиси бензоила с последующим фракционированием. Окись имела следующие константы: т. кип. 80,5°;  $n_D^{20}$  1,4160;  $d_{20}^{20}$  0,8544; хлоргидрин изопрена: т. кип. 49—50°/20 мм;  $n_D^{20}$  1,4612;  $d_{20}^{20}$  1,067. Стирол и метилметакрилат промывали 10%-ным раствором NaOH, сушили  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли. Полимеризацию и сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах, в блоке. Кинетику изучали гравиметрическим методом. Все опыты проводили в атмосфере очищенного азота. Сополимеры очищали осаждением из бензольного раствора в метанол и сушили при 60°. Оксидный кислород в сополимерах определяли потенциометрически [7]. Молекулярный вес сополимеров определяли вискозиметрически и рассчитывали по формуле Марка — Хаувинка для полистирола и полиметилметакрилата, учитывая очень низкое содержание звеньев второго компонента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2570601, 1951; Chem. Abstrs.. 46, 1296, 1952.
  2. К. Бэмфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации винильных соединений, Изд. ин. лит., 1961.
  3. F. B. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
  4. Т. Алфрей, Дж. Борр, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., 1953.
  5. T. Alfrey, C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
  6. А. А. Петров, Ж. общ. химии, 8, 131, 1938.
  7. L. Shechter, J. Winstra, K. Kurkju, Industr. and Engng. Chem., 48, 96, 1956.
- 

## COPOLYMERIZATION OF ISOPRENE OXIDE AND ISOPRENE CHLOROHYDRIN WITH STYRENE AND METHYL METHACRYLATE

N. V. Meiya, A. F. Nikolaev, G. A. Balaev

### Summary

The radical initiated block polymerization and copolymerization of isoprene oxide and chlorhydrine in air and in purified nitrogen at 60—140° has been investigated and it has been found that under such conditions that isoprene oxide and isoprene chlorhydrine do not polymerize under such conditions. Copolymerization of isoprene oxide and chlorhydrin with methyl methacrylate and styrene is accompanied by considerable reduction of the reaction rate. The effect is augmented with increase in concentration of the oxide and chlorhydrin in the reaction mixture. The relative reactivity ratios have been calculated for the reaction of isoprene oxide with styrene and methyl methacrylate and their specific activities  $Q$  and polarities  $e$  have been determined. The data show that isoprene oxide and isoprene chlorhydrine are little active monomers.

---