

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1970

Том (4) XII

№ 6

УДК 541.64:678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОМЕРОВ
ДИВИНИЛБЕНЗОЛА И ИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СО СТИРОЛОМ

Т. А. Аптова, Ю. Я. Бабушкин, Е. А. Гукасова,
Е. В. Егоров, Г. В. Королев, С. Б. Макарова, Б. Р. Смирнов,
Т. М. Чернявская

Несмотря на то, что сополимеры стирола (Ст) и дивинилбензола (ДВБ) находят очень широкое применение в синтезе ионообменных материалов, детальное изучение сополимеризации Ст с ДВБ и гомополимеризации ДВБ началось лишь в самое последнее время. Это обусловлено как методическими трудностями, связанными с исследованием трехмерной сополимеризации и невозможностью определения состава рассматриваемых сополимеров обычными аналитическими методами, так и с отсутствием до недавнего времени надежных способов получения и выделения индивидуальных изомеров ДВБ.

Литературные данные о гомополимеризации ДВБ и его сополимеризации со стиролом весьма ограничены. В работах [1, 2] вискозиметрическим методом была исследована полимеризация ДВБ в толуоле и трет.бутилбензole. При 60° в зависимости от глубины получены следующие отношения скоростей: $W_m / W_n = 1,50 - 1,58$; $W_m / W_{2m+1n} = 1,26 - 1,29$; $W_{2m+1n} / W_n = 1,19 - 1,12$. Для 80° эти отношения несколько выше. Скорость полимеризации в ряду изомеров уменьшается в следующем порядке: m -ДВБ > $(2m + 1)n$ -ДВБ > технический ДВБ > n -изомер. Энергия активации процесса увеличивается с возрастанием конверсии и уменьшается в ряду: n -ДВБ > $(2m + 1)n$ -ДВБ > m -ДВБ, составляя соответственно 20,8—27,1; 17,8—23,7; 17,8—23,3 ккал/моль. Для технического ДВБ энергия активации изменяется с глубиной полимеризации от 14,9 до 23,8 ккал/моль. Скорости полимеризации каждого из изомеров ДВБ превосходят скорость полимеризации стирола. В отличие от m - и n -изомеров при полимеризации o -ДВБ в большинстве случаев получаются растворимые полимеры, содержащие пятичленные циклы (внутримолекулярная циклизация) и двойные связи в боковой цепи [3]. Гравиметрическим методом было определено отношение константы скорости циклизации к константе скорости роста цепи, которое в зависимости от условий эксперимента оказалось равным 1,6—3,6 моль/л [3]. Количество двойных связей в боковой цепи составляло от 0,3 до 0,9 на одну мономерную единицу. С повышением температуры доля молекул, подверженных циклизации, увеличивалась. Разность энергий активации циклизации и роста цепи составляла 1,9 ккал/моль. В работах [4, 5] приведено кинетическое уравнение полимеризации дивинильного соединения, в котором учтены рост и обрыв цепи, сшивание и циклизация.

Для сополимеризации винильного мономера с дивинильным предложены уравнения (на их основании и рассчитаны приведенные ниже константы сополимеризации), которые по своему виду отличаются от обычных лишь тем, что в них берется удвоенная мольная концентрация диена [3, 6—8]. Последнее допущение в случае ДВБ правомерно только для весьма низких степеней превращения. В исходном ДВБ обе винильные группы эквивалентны по реакционной способности, но как только одна из этих групп вступит в реакцию, оставшаяся группа (двойная связь в боковой цепи) становится химически неэквивалентной винильным связям исходного мономера. Поэтому сополимеризацию Ст с ДВБ следует рассматривать как трехкомпонентную (двойная связь в боковой цепи образуется в процессе полимеризации ДВБ). На глубинах превращения, близких к нулю, концентрация этого третьего компонента ничтожно мала и систему можно рассматривать как двухкомпонентную.

В [6] дилатометрическим методом исследована гомополимеризация Ст и n -ДВБ и их сополимеризация; отношение скоростей полимеризации n -ДВБ и Ст составляет при 70,1° — 2,4, а при 89,7° — 3,3. Полимеризация n -ДВБ с 1 вес.% перекиси бензоила сопровождается гелеобразованием при 4,9 и 6,3%-ной конверсии при 70,1 и 89,7° со-

* Определены из времени проведения полимеризации для различных изомеров ДВБ при одном и том же времени истечения раствора. W_m , W_n и W_{2m+1n} — скорости полимеризации m -, n - и смеси m - и n - $(2 : 1)$ изомеров дивинилбензола соответственно.

ответственно. В [2] вискозиметрически исследована сополимеризация Ст с ДВБ (3 : 1) в трет.бутилбензоле в присутствии 0,3 вес.% перекиси бензоила. При 65° скорость сополимеризации уменьшается в следующем ряду: *m*-ДВБ > технический ДВБ \approx (2*m* + 1*n*)-ДВБ > *n*-ДВБ. Сополимеризация с *n*-ДВБ идет вначале очень медленно, но далее наблюдается резкое увеличение скорости и в момент гелеобразования скорость сополимеризации Ст с *n*-ДВБ выше, чем для других систем. На начальных стадиях сополимеризации энергия активации уменьшается в ряду: *m*-ДВБ (14,9) > *n*-ДВБ (12,1) > (2*m* + 1*n*)-ДВБ (10,2) > технический ДВБ (9,0 ккал/моль). С увеличением глубины полимеризации энергия активации возрастает, однако приведенный выше порядок измененияется: *n*-ДВБ (17,7) > (2*m* + 1*n*)-ДВБ (15,6) > *m*-ДВБ (15,1) > технический ДВБ (13,0 ккал/моль). При сополимеризации стирола с изомерами ДВБ найдены следующие значения констант сополимеризации [9, 10]: $r_1 = 0,65$; $r_2 = 0,6$ (*m*-ДВБ); $r_1 = 0,14$; $r_2 = 0,5$ (*n*-ДВБ); $r_1 = 0,92-0,94$; $r_2 = 1,00-0,99$ (*o*-ДВБ); в последнем случае получен растворимый продукт. Однако в этих же работах отмечается, что стирол и *n*-ДВБ склонны к раздельной блок-полимеризации. В [11] при исследовании сополимеризации Ст с ДВБ обнаружено, что r_1 и r_2 зависят от условий проведения процесса (конверсия, температура, вид и концентрация инициатора и т. п.) и могут при этом резко изменяться. Так, для системы Ст — *m*-ДВБ при конверсии 1,8—3,7% $r_1 = 0,605$ и $r_2 = 0,88$. В случае более высоких превращений (2,7—7,5%) $r_1 = 1,27$ и $r_2 = 1,08$. Система Ст — *n*-ДВБ дает следующие значения констант сополимеризации (при конверсии 0,5—2,1%): $r_1 = 0,77$; $r_2 = 2,08$. Некоторые сведения о сополимеризации Ст с *n*-, *m*- и техническим ДВБ содержатся в [12]. В работе [13] приведены значения констант сополимеризации для тройной системы *m*-ДВБ — Ст — *n*-изостирол, которые оказались равными: $r_{12} = 0,6$; $r_{21} = 0,65$; $r_{13} = 0,26$; $r_{31} = 0,61$; $r_{23} = 0,45$; $r_{32} = 1,03$.

Обобщенные данные о полимеризации изомеров ДВБ и их сополимеризации с Ст приведены в [14, 15].

Настоящая работа предпринята с целью изучения некоторых кинетических закономерностей и механизма полимеризации *n*-, *m*- и технического дивинилбензолов и определения их реакционной способности по сравнению со стиролом.

Экспериментальная часть

Стирол (ГОСТ 10003-67) отмывали от гидрохинона 0,1 н. NaOH, деионизованной водой и сушили прокаленным хлористым кальцием. Затем стирол перегоняли под вакуумом, отбирая фракцию с т. кип. 33—34°/10 мм. Содержание мономера — 99,9%; d_4^{20} 0,906; n_D^{20} 1,5463, n_D^{25} 1,5439. Литературные данные: d_4^{20} 0,906; n_D^{20} 1,5468 [16]; n_D^{25} 1,5439 [17].

n-ДВБ (РТУ ЛБЗ 49-67) был выделен из технического ДВБ через медный комплекс. По данным хроматографического анализа, содержание мономера 99,6%; n_D^{35} 1,5840; т. пл. 31°, n_D^{40} 1,5811. Литературные данные: n_D^{35} 1,5857 [2]; n_D^{35} 1,5849 [18] d_4^{40} 0,913; n_D^{40} 1,5820; т. пл. 31° [19]. *m*-ДВБ был выделен из технического ДВБ аналогично *n*-ДВБ. По данным хроматографического анализа, содержание мономера 93—96%; n_D^{20} 1,5760; d_4^{20} 0,9282. Литературные данные d_4^{20} 0,9294; d_4^{25} 1,5746 [1], n_D^{35} 1,5700 [18], n_D^{22} 1,5746; d_4^{22} 0,926 [19].

Технический ДВБ, по данным хроматографического анализа, содержал 15,3 вес.% *n*-ДВБ, 19,3% *m*-ДВБ, 46,7% этилстирола (*m*- и *n*-изомеры), т. е. всего 81,3% полимеризующих мономеров, n_D^{20} 1,5490.

Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) — очищали перекристаллизацией из абсолютного метанола; т. пл. 102°.

Все использованные в работе растворители (бензол, толуол, метанол) дополнитель но очищали и перегоняли.

Глубину полимеризации определяли с помощью термометрического и гравиметрического методов. Термометрические измерения проводили на приборе УП-1, представляющем собой адиабатический калориметр [20, 21]. Темплату полимеризации Ст и этилстирола для расчета глубины полимеризации принимали равной 16 ккал/моль, а ДВБ — 32 ккал/моль. Гравиметрические измерения проводили в стеклянных ампулах (диаметр 8—9 мм), откаченных до 10^{-5} мм рт. ст. и запаянных. По истечении времени полимеризации ампулы быстро погружали в охлаждающую смесь (сухой лед + ацетон), вскрывали и заливали охлажденным бензолом, содержащим 0,01 вес.% гидрохинона. Растворимый полимер отделяли от мономера осаждением в метаноле. Трехмерный полимер экстрагировали бензолом, содержащим ингибитор.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты полимеризации стирола, *n*-, *m*- и технического ДВБ при 60° в присутствии 1,5 вес.% ДАК.

Глубина полимеризации (конверсия), определенная термометрическим методом для *n*-ДВБ (рис. 1), составляет всего лишь 32—34%. Однако из

этого образца путем экстракции удается удалить всего лишь 3—5% растворимых продуктов. Даже если принять, что *n*-ДВБ вступает в реакцию в подавляющем большинстве случаев только одной двойной связью, термометрические исследования дадут глубину полимеризации не выше 64—68%. Аналогичные результаты получены для *m*- и технического ДВБ. Следует

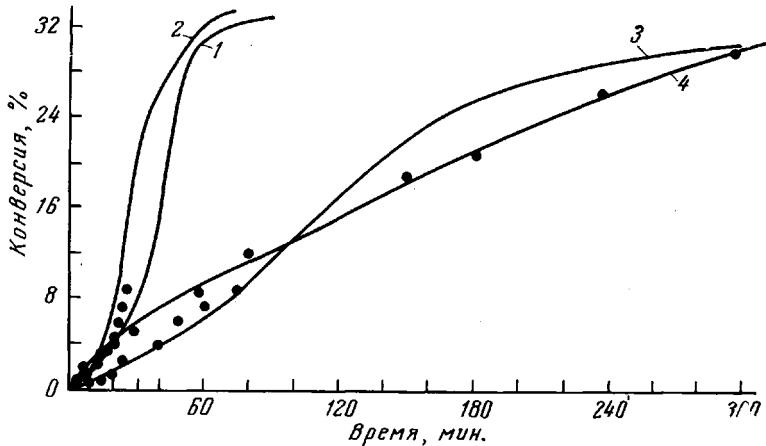


Рис. 1. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации при 60° в присутствии 1,5% вес ДАК. Точками обозначен выход полимера, определенный гравиметрическим путем и деленный на коэффициент β . Для ДВБ $\beta = 2$, для Ст $\beta = 1$. 1 — *n*-ДВБ; 2 — *m*-ДВБ; 3 — технический ДВБ; 4 — стирол

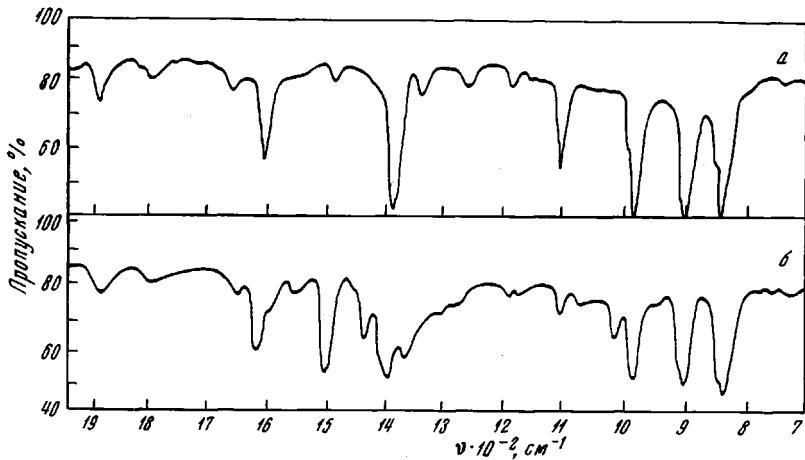


Рис. 2. ИК-спектры мономера *n*-ДВБ (a) и полимера *n*-ДВБ, полученного в присутствии 1,5% ДАК при 60° (b)

указать на две возможные причины такой аномалии. Во-первых, при экстракции мономер может не полностью извлекаться из жестких «клеток», образованных трехмерными структурами, или может происходить дополнительная полимеризация за счет растяжения сетки, повышения подвижности двойных связей и «уволенных» макрорадикалов. Наличие большого числа непрореагировавших двойных связей в полимере *n*-ДВБ подтверждается также ИК-спектрами (рис. 2) *. Во-вторых, можно предположить,

* Наличие значительного количества винильных групп в полимере *n*-ДВБ обнаружено методом ИК-спектроскопии и в работе [22] по интенсивному поглощению в области 1630 и 910 cm^{-1} . В [10] для растворимых сополимеров стирола и *o*-ДВБ было найдено эффективное поглощение в областях 909 и 990 cm^{-1} , характерное для двойных связей.

что теплота полимеризации ДВБ ниже, чем удвоенная теплота полимеризации Ст, так как двойная связь ДВБ находится в сопряжении не только с бензольным кольцом, но и со второй двойной связью. Определенное влияние оказывают потери и за счет стерического эффекта. Имеется, однако, ряд соображений, свидетельствующих в пользу того, что различия в теплотах полимеризации будут не столь велики. При переходе от этилена

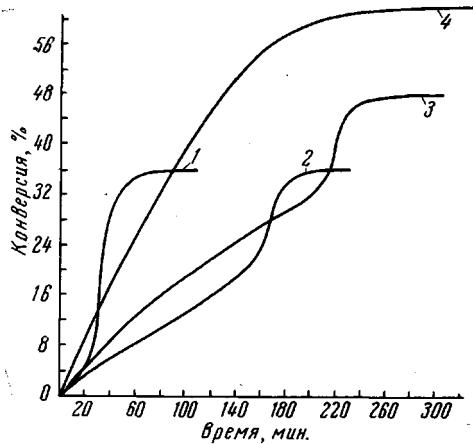


Рис. 3. Зависимость конверсии *n*-ДВБ при 60° в присутствии передатчика цепи (ЭЭТГК) от продолжительности полимеризации. Количество ЭЭТГК (вес. %):
1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 50. ДАК — 1,5%

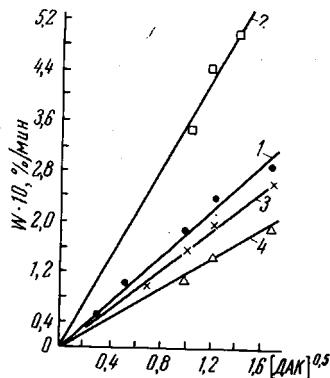


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации при 60° от концентрации ДАК (вес. %):
1 — *n*-ДВБ; 2 — *m*-ДВБ; 3 — технический ДВБ; 4 — Ст

к стиролу теплота полимеризации уменьшается за счет сопряжения примерно на 3 ккал/моль (на столько же она понижается и из-за стерического эффекта); введение в цепь сопряжения еще одной двойной связи может понизить теплоту полимеризации лишь на меньшую величину. Вряд ли можно считать, что пространственные затруднения для реакции первой двойной связи в ДВБ существенно больше, чем в Ст, так как теплота полимеризации замещенных в ядре стиролов мало отличается от теплоты полимеризации Ст. Однако для двойной связи ДВБ в боковой цепи эффект пространственного обособления может играть заметную роль. Исходя из сказанного выше, по-видимому, без большой ошибки можно принять теплоту полимеризации ДВБ равной 32 ккал/моль. В литературе имеются данные, указывающие на понижение теплоты полимеризации при переходе от линейной к трехмерной полимеризации. В [23] сообщалось, что введение небольшого количества ДВБ в стирол понижает теплоту полимеризации на 1,5 ккал/моль. По-видимому, этот эффект следует отнести за счет неполноты отверждения вследствие пространственных эффектов. Подобная (наблюдаемая нами на примере ДВБ) неполнота отверждения имела место также при полимеризации диметакрилатов низших диолов [21]. Очевидно, способность к иммобилизации и стерическому обособлению как свободного мономера, так и двойных связей в боковой цепи полимера является общим свойством жестких сеток.

Разрыхление пространственной структуры должно способствовать повышению предельной глубины превращения. На рис. 3 приведены данные по полимеризации *n*-ДВБ в присутствии очень эффективного передатчика цепи — этилового эфира тиогликолевой кислоты (ЭЭТГК). Как следует из этих данных, добавление значительного количества передатчика (50%) увеличивает конверсию примерно в два раза. Однако и в этом случае выход составляет лишь 61—62% от предельного, рассчитанного исходя из

теплоты полимеризации ДВБ, равной 32 ккал/моль*. Введение 5% передатчика не оказывается на предельной глубине превращения. Это объясняется, по-видимому, тем, что передатчик реагирует уже в самом начале процесса и на глубоких стадиях полимеризации заметного влияния не оказывает.

Весьма интересные данные о структуре образующихся полимеров ДВБ могут быть получены из сопоставления гравиметрических и калориметрических данных. Между термометрической глубиной превращения (Γ_t), равной Q_t / Q_{\max} (Q_{\max} — максимальная теплота полимеризации в пере-

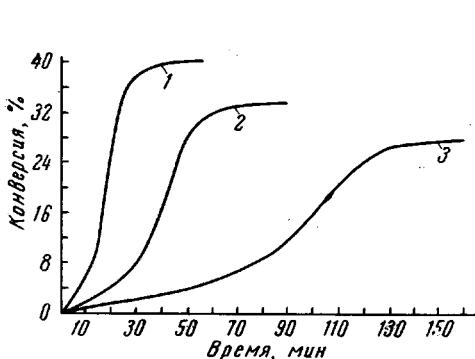


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость конверсии *n*-ДВБ от продолжительности полимеризации: 1 — 70; 2 — 60; 3 — 50°. ДАК — 1,5%

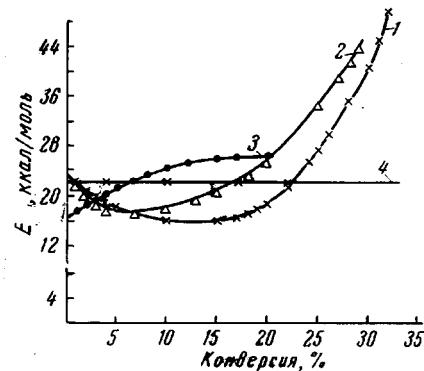


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость эффективной энергии активации полимеризации ($E_{\text{эфф}} = \frac{1}{2}E_{\text{ин}} + E_p - \frac{1}{2}E_o$) от конверсии: 1 — *n*-ДВБ; 2 — *m*-ДВБ; 3 — технический ДВБ; 4 — Ст

счете на две винильные группы; Q_t — текущее тепловыделение), и гравиметрическим выходом полимера, рассчитанным по количеству непрореагировавшего мономера (Π_t)

$$\Pi_t = 1 - \frac{M_t}{M_0}$$

(M_t и M_0 — текущая и начальная концентрации свободного мономера), существует простая зависимость $\Pi_t = \beta \Gamma_t$, где β — фактор разветвленности полимера.

В случае образования линейного продукта β равен числу полимеризационноспособных групп в молекуле мономера (f), а для полностью спищего продукта $\beta = 1$. Частичное спшивание приводит к $1 < \beta < f$. Определение значения β по ходу полимеризации позволяет выяснить способ формирования трехмерной сетки. Рассчитанная нами величина $\beta \approx 2$ позволяет сделать вывод, что до гель-точки происходит образование линейных (или очень слабо спищих) продуктов.

Для всех четырех обследованных мономеров скорости полимеризации при конверсиях, близких к нулю, пропорциональны корню квадратному из концентрации инициатора (рис. 4). Следовательно, в квазистационарном приближении полимеризация описывается известным уравнением:

$$W = \frac{k_p \sqrt{2 \cdot k_{\text{инф}} [I] [M]}}{\sqrt{k_o}}$$

* Присутствие значительного количества передатчика может существенно повлиять на теплоту реакции, так как большой вклад в данном случае будут оказывать реакции между радикалом мономера и передатчиком, а также между радикалом передатчика и мономером.

На рис. 5 приведена зависимость скорости полимеризации *n*-ДВБ от температуры. Аналогичные данные были получены для *m*-ДВБ, технического ДВБ и Ст. Отсюда были рассчитаны эффективные значения энергии активации брутто-процесса полимеризации (рис. 6). В области средних глубин превращения ДВБ энергия активации полимеризации несколько уменьшается. Это объясняется тем, что при более низких температурах гель-эффект наступает при меньшей глубине превращения. Затем наблюдают резкое увеличение энергии активации после начала автоторможения процесса. Аналогичные зависимости были найдены ранее для мономерных и олигомерных диметилакрилатов. Отмеченное явление, по-видимому, представляет собой общую черту трехмерной полимеризации.

На основании приведенного выше уравнения в таблице представлены значения $k_p / \sqrt{k_o}$, вычисленные из термометрических данных в предположении, что на начальных стадиях в реакцию вступает только одна винильная группа, т. е. что эффективная концентрация винильных групп равна концентрации мономера. Если учесть, что константа скорости обрыва на начальном участке слабо зависит от природы мономера и является одинаковой для стирола и ДВБ, можно оценить величины k_p для ДВБ*. В случае технического ДВБ это — формальная константа, характеризующая участие в росте цепи *n*- и *m*-ДВБ, а также *n*- и *m*-этилстирола. Из этих же данных можно определить E_p для дивинильных мономеров. Величины отношения $k_p / \sqrt{k_o}$ и, соответственно, k_p , E_p для ДВБ, полученные при других концентрациях инициатора (от 0,1 до 3%), близки к приведенным в таблице. Из данных этой таблицы можно сделать вывод, что как *n*-, так и *m*-ДВБ обладают большей

Величины * W_0 , $k_p/k_o^{0,5}$, k_p , k_o , $E_{\text{аф}} (E_p - 1/2 E_o)$ и E_p для начальной стадии полимеризации
(1,5 вес. % ДАК)

Определяемая величина	Стирол						<i>n</i> -ДВБ						<i>m</i> -ДВБ					
	T, °C			T, °C			T, °C			T, °C			T, °C			T, °C		
	50	60	70	80	50	60	70	80	50	60	70	80	50	60	70	80	50	60
$W_0 \cdot 10^4, \text{моль/л.сек}$	0,7 (0,8)	2,1 (2,4)	5,4 (4,8)	12,3 (12)	22—23 (21,4)	1,1 (1,4)	2,8 (2,1)	7,1 (7,4)	16,0 (16)	22—24 (22,4)	1,5 (1,4)	4,6 (4,4)	15 (14)	45 (44)	45 (44)	45 (44)	25—27 (25—27)	25—27 (25—27)
$(k_p/k_o^{0,5}) \cdot 10^2, \text{моль/сек}$	1,8 (1,3)	2,2 (1,8)	2,9 (1,8)	3,5 (3,2)	5—6 (6,4)	3,0 (3,2)	3,7 (3,4)	4,5 (4,7)	5,9 (6,0)	6—7 (6,8)	4,4 (4,7)	5,7 (5,8)	11,9 (11,8)	17,2 (17,2)	17,2 (17,2)	17,2 (17,2)	10—12 (10—12)	10—12 (10—12)
$k_p \cdot 10^{-2}, \text{л./моль.сек}$	(1,2)	(1,8)	(2,5)	(3,4)	(7,3)	2,9 (2,5)	3,7 (3,4)	4,7 (4,8)	6,0 (6,0)	7—8 (7,3)	3,7 (3,7)	4,8 (4,8)	10,2 (10,2)	14,5 (14,5)	14,5 (14,5)	14,5 (14,5)	11—13 (11—13)	11—13 (11—13)
$k_o \cdot 10^{-8}, \text{л./моль.сек}$	(0,9)	(1,0)	(1,1)	(1,2)	(1,8)													

* В скобках приведены соответствующие усредненные значения для стирола, взятые из данных работ [23—29].

реакционной способностью при полимеризации, чем стирол (в аналогичных условиях). Скорость полимеризации каждого из изомеров *n*- и *m*-ДВБ больше, чем у Ст: отношение скоростей полимеризации *n*-ДВБ / Ст $\approx 1,4$; а *m*-ДВБ / Ст ≈ 3 при температурах от 50 до 80°.

Величина, характеризующая отношение скоростей полимеризации *m*-ДВБ / *n*-ДВБ при 60°, составляет 1,6 и увеличивается с повышением температуры до 2,8. Это хорошо согласуется с данными работы [1], в которой эта величина при 60° также равна 1,5–1,6. Энергия активации полимеризации уменьшается в ряду *m*-ДВБ > *n*-ДВБ > Ст (рис. 6). Аналогичный ряд может быть составлен для $(E_p - \frac{1}{2}E_0)$ и для E_p . Энергия активации полимеризации *n*-ДВБ по нашим данным составляет 22–23, а по данным [6] 25,5 ккал/моль.

Значение энергии активации *n*-ДВБ, приведенное в работе [2] (20,8 ккал/моль), оказывается несколько выше, чем для *m*-ДВБ (17,8 ккал/моль), что противоречит данным нашей работы и более ранним результатам [1], где величина, характеризующая отношение скоростей полимеризации *m*-ДВБ и *n*-ДВБ, с повышением температуры увеличивается.

Если принять, что для ДВБ, так же как и для стирола, реакцией обрыва цепи путем диспропорционирования можно прене-

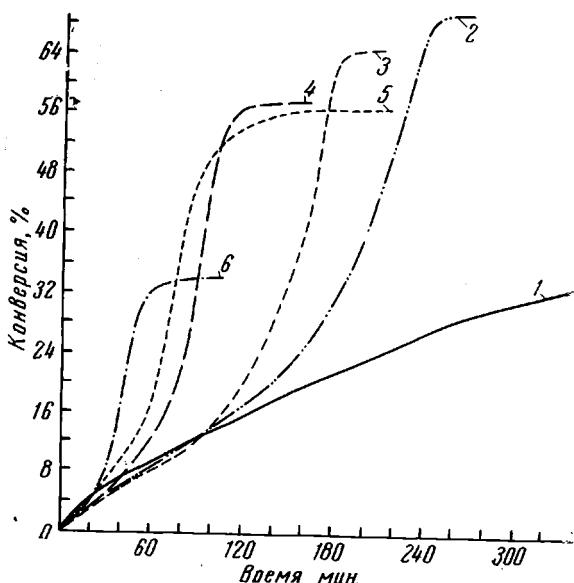


Рис. 7. Зависимость конверсии при полимеризации смесей стирола с *n*-ДВБ от продолжительности процесса. ДАК = 1,5%, 60°

Содержание *n*-ДВБ в смеси (вес. %): 1 — 0, 2 — 4, 3 — 10, 4 — 30, 5 — 50, 6 — 100

бречь, то коэффициент полимеризации, вычисленный по уравнению $P = 2k_F^2[M]^2/k_0W$ (60° и 1,5% ДАК), оказывается равным для Ст ~ 340 , *n*-ДВБ ~ 460 и для *m*-ДВБ ~ 710 .

Исследование сополимеризации Ст и *n*-ДВБ показало, что добавление в стирол *n*-ДВБ приводит к появлению гель-эффекта и повышению общей скорости полимеризации (рис. 7). Добавки Ст к *n*-ДВБ повышают предельную конверсию, определенную термометрическим путем. Так, если для чистого *n*-ДВБ выход составляет 34%, то для систем 50% Ст + 50% *n*-ДВБ, 70% Ст + 30% *n*-ДВБ; 90% Ст + 10% *n*-ДВБ; 96% Ст + 4% *n*-ДВБ он равен соответственно 57, 60, 66 и 72%. С увеличением содержания *n*-ДВБ в смеси глубина полимеризации уменьшается. Интересно отметить, что в случае небольшого количества *n*-ДВБ наблюдали уменьшение начальной скорости полимеризации по сравнению с чистым стиролом (рис. 7). Это может иметь место только в том случае, если макрорадикалы стирола и дивинилбензола с большей скоростью реагируют с *n*-ДВБ, что справедливо в случае $r_1 < 1$ и $r_2 > 1$. Действительно, в работе [11] для системы Ст — *n*-ДВБ найдено $r_1 = 0,77$ и $r_2 = 2,08$. То, что $r_1 \cdot r_2 > 1$, указывает на тенденцию сомономеров к раздельной полимеризации. Найденные в [9, 10] значения $r_1 = 0,14$ и $r_2 = 0,5$ не могут привести к результатам, полученным нами (рис. 7). Если первая винильная группа *n*-ДВБ не участвует в процессе сополимеризации с Ст, то двойная связь в боковой цепи в поли-*n*-ДВБ уже может участвовать в данной реакции. Это следует из данных по сополимеризации систем Ст — *n*-метилстирол и Ст — *n*-этилсти-

рол, для которых при $40-70^\circ$ значения констант r_1 и r_2 близки к единице [28, 29].

Выводы

1. Термометрическим и гравиметрическим методами изучена гомополимеризация изомеров дивинилбензола и сополимеризация их со стиролом.

2. Исследована зависимость полимеризации и сополимеризации от концентрации инициатора, температуры, наличия передатчика цепи и от глубины превращения.

3. Определены величины $k_p / k_o^{0.5}$; k_p ; $E_{\text{эфф}}$; $E_p = 1/2E_o$ и для *p*- и *m*-дивинилбензолов.

4. Установлены кинетические закономерности процессов гомополимеризации *p*- и *m*-дивинилбензолов и их сополимеризации со стиролом и высказаны некоторые предположения о механизме этих процессов.

Филиал Института химической физики

Поступила в редакцию

АН СССР

24 II 1969

Всесоюзный научно-исследовательский
институт химических реагентов и особо
чистых химических веществ

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Wiley, G. Devenuto, J. Polymer Sci., A2, 5347, 1964.
2. R. H. Wiley, G. Devenuto, J. Polymer Sci., A3, 1959, 1965.
3. C. Aso, T. Nawata, H. Kamao, Makromolek. Chem., 68, 1, 1963.
4. C. Aso, J. Polymer Sci., 39, 475, 1959.
5. C. Aso, K. Sadakata, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 63, 189, 1960.
6. B. Storey, J. Polymer Sci., A3, 265, 1965.
7. R. H. Wiley, E. E. Sale, J. Polymer Sci., 42, 479, 1960.
8. W. E. Gibbs, J. Polymer Sci., A2, 408, 1964.
9. R. H. Wiley, E. E. Sale, J. Polymer Sci., 42, 491, 1960.
10. R. H. Wiley, B. Davis, J. Polymer Sci., B1, 463, 1963.
11. R. H. Wiley et al., J. Macromolec. Sci., A1, 503, 1967.
12. К. М. Салладзе, С. И. Бельфэр, Пласт. массы, 1967, № 3, 10.
13. D. Braun, U. Y. Kim, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216—217, 321, 1967.
14. R. H. Wiley, Divinylbenzene, Bibliography Interium Report. (Hunter Coll., New York), 1966, No. 3; цит. по NSA 21, 1322, 1967.
15. R. H. Wiley, Chimie et industrie, 94, 602, 1965.
16. Краткая химическая энциклопедия, изд-во «Советская энциклопедия», 1965, т. 4, стр. 1069, 1104.
17. Е. Блаути и др., Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1951, т. 1, стр. 160.
18. R. H. Wiley, R. M. Dyer, J. Polymer Sci., A2, 3153, 1964.
19. Словарь органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1949, т. 1, стр. 1068.
20. Г. В. Королев, Авт. свид. 137304, 1960; Бюлл. изобретений, 1961, № 7, 48.
21. А. А. Берлин и др., Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
22. Н. Б. Галицкая, Диссертация, 1969.
23. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, изд-во «Химия», 1965, т. 1, стр. 162.
24. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
25. Ц. Тейдзи, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
26. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженикинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации винильных соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
27. M. Iimoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, Makromolek. Chem., 86, 217, 1965.
28. R. H. Wiley, B. Davis, J. Polymer Sci., 40, 423, 1960.
29. J. E. Ham, Copolymerization, New York—London—Sydney, Interscience Publishers, 1964, p. 695.

HOMOPOLYMERIZATION OF DIVINYLBENZENE ISOMERS AND COPOLYMERIZATION WITH STYRENE

T. A. Aptova, Yu. Ya. Babushkin, E. A. Gukasova, E. V. Egorov,
G. V. Korolev, S. B. Makarova, B. R. Smirnov, T. M. Chernyavskaya

Summary

Homopolymerization of *p*-, *m*-commercial divinylbenzene and its copolymerization with styrene have been studied by thermometrical and gravimetrical techniques. Kinetic dependences of the processes have been established.