

УДК 541.64:678.744

**СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛФЕНИЛОВОГО
И ВИНИЛ-*n*-ХЛОРФЕНИЛОВОГО ЭФИРОВ
В ПРИСУТСТВИИ ЭФИРАТА ФТОРИСТОГО БОРА**

***В. А. Круглова, А. В. Калабина, Л. В. Морозова,
А. Д. Бирюкова***

В литературе имеются очень немногочисленные сведения по катионной сополимеризации винилфенилового эфира (ВФЭ) с другими непредельными мономерами [1—5], причем лишь в двух из описанных систем: ВФЭ — акролеин [4] и ВФЭ — дивиниловый эфир гидрохинона [5] количественно охарактеризованы относительные активности мономеров. Совместная полимеризация виниловых эфиров ароматического ряда представляет несомненный интерес для решения вопроса о влиянии заместителя в бензольном кольце на реакционную способность мономеров данного класса. Какие-либо сведения по этому вопросу в литературе отсутствуют.

В продолжение исследований по катионной полимеризации ВФЭ [6—9] мы изучили его сополимеризацию с винил-*n*-хлорфениловым эфиром (ВХФЭ) в присутствии эфирата BF_3 с целью определения констант относительных активностей мономеров, выяснения влияния состава исходной смеси, глубины превращения и природы растворителя на скорость совместной полимеризации и состав сополимеров.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. ВФЭ: т. кип. 72°/38 мм, n_{D}^{20} 1,5225; ВХФЭ: т. кип. 89°/19 мм, n_{D}^{20} 1,5410. Очистку мономеров, растворителей, катализатора, а также заполнение дилатометров и реакционных эмпул, выделение и очистку продуктов проводили по методике [6, 7]. Анализ мономеров на чистоту проводили хроматографически на колонке длиной 2 м с внутренним диаметром 4 мм; набивка 9,7% полиэтиленгликольадипината на целике С-22, температура 110° (прибор «Цвет-1» с пламенно-ионизационным детектором). Газ-носитель — азот, количество вводимой пробы 2—5 мкл. Анализ эфиров на неполярной фазе (апиезон L) также показал отсутствие в них примесей.

Расчет исходной смеси мономеров вели по формуле

$$A = \frac{A + B}{N_B/N_A \cdot M_B/M_A + 1},$$

где A и B — весовые количества, г, соответственно, ВФЭ и ВХФЭ; N_A и N_B — заданные мольные доли ВФЭ и ВХФЭ, соответственно; M_A и M_B — их молекулярные веса.

Расчет состава сополимеров по результатам анализов их на хлор проводили по формуле

$$m_2 = \frac{\text{Cl, \%}}{29,5068 - 0,2842 \cdot \text{Cl, \%}},$$

где m_2 — мольная доля ВХФЭ в сополимере.

Результаты и их обсуждение

Влияние продолжительности полимеризации на степень конверсии было исследовано для трех мольных соотношений ВФЭ и ВХФЭ (3 : 1, 1 : 1, 1 : 3) при суммарной концентрации мономеров 1 моль/л в среде дихлорэтана. Равенство коэффициентов сжатия при раздельных полимеризациях ВФЭ и ВХФЭ (18,28 и 18,42 %) позволило использовать для снятия кинетических кривых сополимеризации дилатометрический метод.

Из полученных кинетических кривых (рис. 1) видно, что для всех исходных смесей мономеров их совместная полимеризация, так же как и раздельная гомополимеризация, протекает с заметным индукционным периодом и последующим некоторым возрастанием скорости процесса, что может указывать на медленное инициирование в данных системах. Скорость совместной полимеризации понижается, а индукционный период возрастает с увеличением относительной концентрации ВХФЭ в исходной смеси, причем во всех случаях максимальная скорость сополимеризации была заметно ниже максимальной скорости гомополимеризации ВФЭ, но существенно выше максимальной скорости гомополимеризации ВХФЭ. Гомополимеризация ВФЭ при концентрации мономера 1,0 моль/л характеризуется заметной нестационарностью процесса, видимо, вследствие неизотермичности реакции в этих условиях (рис. 1, кривая 1). Напротив, гомополимеризация ВХФЭ протекает настолько медленно, что его конверсия едва достигает 5 % за время, при котором полимеризация ВФЭ в аналогичных условиях почти заканчивается.

Уменьшение полярности среды при использовании в качестве растворителя бензола вместо дихлорэтана привело к существенному понижению

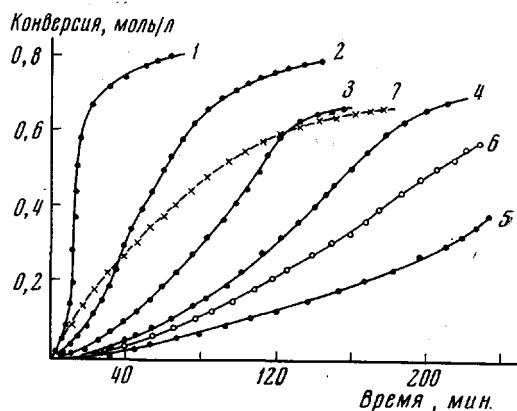


Рис. 1. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации в дихлорэтане при 20°. Концентрация $\text{BF}_3 \cdot \text{O} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; суммарная концентрация мономеров 1 моль/л

Мольное соотношение ВФЭ : ВХФЭ в исходной смеси: 1 — 100 : 0, 2 — 75 : 25, 3 — 50 : 50, 4 — 25 : 75, 5 — 0 : 100, 6 — 75 : 25 (полимеризация в бензоле), 7 — 50 : 50 (с добавкой воды; $[\text{H}_2\text{O}] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

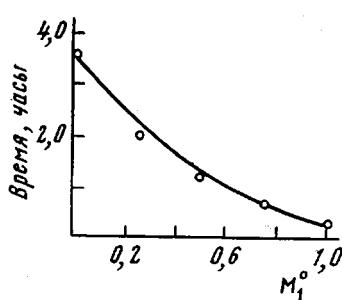


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость продолжительности, необходимой для достижения 30%-ной конверсии, от состава исходной мономерной смеси. M_1^0 — мольная доля ВФЭ в исходной смеси мономеров

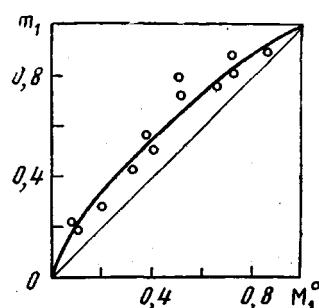


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси. M_1^0 и m_2 — мольные моли ВФЭ в исходной смеси и в сополимере

нию скорости реакции для одного и того же состава исходной мономерной смеси (рис. 1, кривые 2 и 6). Сополимеризация эквимолярной смеси мономеров в присутствии небольших количеств воды, соизмеримых с концентрацией эфиров BF_3 , протекает со значительно большей начальной скоростью без индукционного периода (рис. 1, кривая 7), что наблюдали также при гомополимеризации ВФЭ [6].

С целью исследования влияния состава исходной смеси мономеров на состав образующихся сополимерных продуктов необходимо было проводить процесс полимеризации каждой исходной смеси до одной и той же

Таблица 1
Сополимеризация ВФЭ (M_1) с ВХФЭ (M_2) в присутствии эфирата фтористого бора в дихлорэтане при 20°

Состав исходной смеси, мол. доли		Время сополимеризации, мин.	Выход сополимера, %	Содержание хлора в сополимере, %	Состав сополимера, мол. доли	
M_1^0	M_2^0				m_1	m_2
0,1092	0,8908	170	35,0	19,29 19,35	0,1952	0,8048
0,2075	0,7925	135	28,7	17,78 17,84	0,2713	0,7287
0,3843	0,6157	92	36,7	13,69 13,79	0,4634	0,5366
0,4690	0,5310	75	29,5	11,38 11,46	0,5652	0,4348
0,6702	0,3298	51	30,4	6,73 6,62	0,7583	0,2417
0,7137	0,2863	45	33,7	5,50 5,48	0,8036	0,1964
0,8750	0,1250	20	37,0	3,35 3,44	0,8812	0,1188

конверсии, так как в общем случае состав сополимеров изменяется с глубиной превращения [10]. В этой связи по данным рис. 1 была найдена продолжительность полимеризации, соответствующая 30%-ной конверсии для каждой кривой. Значение времени полимеризации для других составов исходной смеси находили интерполяционным путем, как показано на рис. 2. Данные по сополимеризации ВФЭ и ВХФЭ в среде дихлорэтана представлены в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что сополимеры обогащены ВФЭ для всех исходных смесей, причем относительное обогащение сополимера звенями ВФЭ уменьшается при увеличении содержания последнего в исходной смеси. Исходя из данных о составе и выходе сополимеров, были рассчитаны количества непроеагировавших мономеров для каждой исходной смеси. По интегральному уравнению Майо и Льюиса [11] были вычислены константы относительных активностей ВФЭ и ВХФЭ. Расчет выполнен на электронно-вычислительной машине (ЭВМ) путем попарного решения каждого предыдущего из семи уравнений с последующим. Решение реализовалось методом вращающихся координат [12]. (Предварительные значения констант сополимеризации были получены графическим вариантом метода Штрайхмана [13].) Средние величины констант сополимеризации оказались равными: $r_1 = 1,97 \pm 0,20$, $r_2 = 0,74 \pm 0,12$, $p = -3,7$. Отрицательная величина параметра p , а также кривая сополимеризации, отражающая зависимость содержания ВФЭ в сополимере от его мольной доли в исходной смеси (рис. 3), свидетельствует о том, что данная мономерная пара не образует азеотропного сополимера. Следует отметить, что полученные значения r_1 и r_2 лишь условно описывают сополимеризацию данной системы, поскольку их расчет был основан на уравнении, описывающем радикальную сополимеризацию. Тем

не менее, можно утверждать, что полученные значения констант сополимеризации отражают существенное в изучаемом процессе.

На основании найденных констант можно сделать вывод, что ВХФЭ в два раза медленнее, чем ВФЭ, реагирует с макрокатионом последнего, в то время как скорость взаимодействия его со своим макрокатионом менее существенно отличается от скорости взаимодействия ВФЭ с макрокатионом ВХФЭ. Мономер ВФЭ легче присоединяется как к «своему», так и «чужому» растущему концу. Наблюдаемое поведение используемых в совместной полимеризации винилароматических эфиров легко объяснить с точки

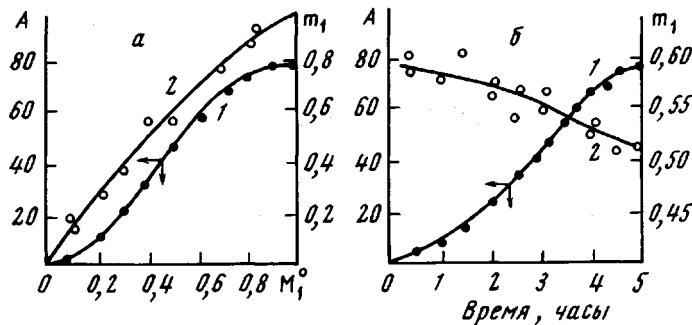


Рис. 4. Зависимость глубины полимеризации (1) и состава образующегося сополимера (2) от состава исходной смеси (время полимеризации 3 часа) (а) и продолжительности полимеризации эквимолярной смеси ВФЭ и ВХФЭ (б). Растворитель — бензол, 20°, суммарная концентрация мономеров 2 моль/л

зрения их основности. Поскольку в этом ионном процессе на конце растущей цепи находится положительный трехвалентный «ониевый» ион ($\sim \text{CH}_2-\overset{+}{\text{CH}}-\text{OAr} \leftrightarrow \sim \text{CH}_2-\text{CH}=\overset{+}{\text{O}}-\text{Ar}$), являющийся акцептором электронов, то естественно, сополимер будет обогащаться всегда тем эфиrom, который характеризуется большей основностью винилоксигруппы. В молекуле ВХФЭ атом хлора, стоящий в *n*-положении бензольного кольца, проявляет два эффекта: отрицательный индукционный и положительный эффект сопряжения, действующие в противоположных направлениях. Так как *I*-эффект хлора больше, чем *+C*-эффект его, то электронно-донорная способность (основность) винилоксигруппы в молекуле ВХФЭ меньше, чем у ВФЭ.

Исследование влияния растворителя на константы относительных активностей ВФЭ и ВХФЭ показало, что при переходе от дихлорэтана к бензолу константа для ВФЭ (r_1) уменьшилась от 1,97 до 1,53 в то время, как r_2 возросла от 0,74 до 0,90. Это явление, видимо, обусловлено более ярко выраженной сольватацией растущей ионной пары в бензоле молекулами более полярного мономера ВХФЭ, благодаря чему создается повышенная концентрация этого мономера у конца растущей цепи, и r_2 увеличивается, оставаясь все же меньше, чем r_1 . В дихлорэтане ионная пара сольватирована молекулами растворителя, и активность ВФЭ

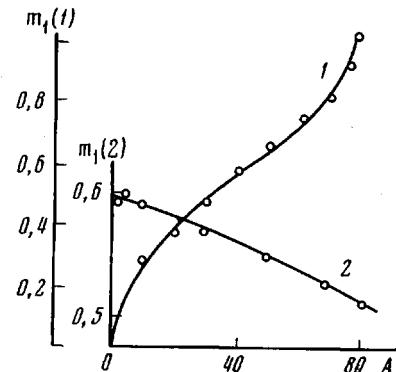


Рис. 5. Изменение состава сополимера с глубиной полимеризации (A, вес. %). Условия сополимеризации: 1 — см. рис. 4, а; 2 — см. рис. 4, б

повышается. Аналогичное явление наблюдалось в некоторых ионных системах [14, 15].

На рис. 4, а представлена зависимость выхода сополимера от состава исходной мономерной смеси при проведении процесса при 20° в бензоле под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и продолжительности полимеризации 3 часа (кривая 1). Здесь же приводится зависимость состава образующихся сополимеров от состава исходной смеси (кривая 2). Из рис. 4, а определена зависимость состава сополимеров от степени конверсии, представленная на рис. 5 (кривая 1). Как видно, при совместной полимеризации ВФЭ и ВХФЭ наблюдается возрастание выхода полимерного продукта с увеличением мольной доли ВФЭ в исходной смеси при одинаковой продолжительности процесса, причем с возрастанием степени конверсии увеличивается относительное содержание в сополимере звеньев ВФЭ. Эти результаты качественно согласуются с найденными значениями эффективных констант сополимеризации.

На рис. 4, б приведены зависимости конверсии (кривая 1) и состава сополимера (кривая 2) от продолжительности полимеризации эквимолярной смеси ВФЭ и ВХФЭ в бензole. На основании этих данных была найдена зависимость состава сополимера от глубины превращения (рис. 5, кривая 2). Как видно, для данного исходного состава с увеличением продолжительности полимеризации, т. е. с возрастанием степени конверсии, увеличивается количество ВХФЭ, вошедшего в сополимер. Этот факт можно объяснить тем, что в начальной стадии процесса ВФЭ как более активный мономер расходуется быстрее, и начальный сополимер оказывается обогащенным ВФЭ по сравнению с содержанием его в исходной смеси. С увеличением глубины превращения оставшаяся мономерная смесь постепенно обогащается ВХФЭ, и вхождение его в сополимер увеличивается. Результаты фракционирования этого сополимерного образца, выделенного после завершения реакции, показали, что содержание ВХФЭ в наиболее высокомолекулярной фракции превышает на 17 мол. % его содержание в самой низкомолекулярной фракции, что при сопоставлении с данными рис. 5 (кривая 2) косвенно указывает на рост молекулярного веса полимерного продукта с глубиной превращения и увеличение в нем доли высокомолекулярной фракции. Этот экспериментальный факт был нами непосредственно установлен при изучении гомополимеризации ВФЭ.

По найденным константам относительных активностей мономеров (r_1 и r_2) мы смогли рассчитать состав сополимеров, соответствующих определенной глубине превращения, используя приближенное уравнение состава Абкина и Медведева [16], исправленное в отношении значений k :

$$\frac{M_1}{M_1^0} = \left(\frac{M_2}{M_2^0} \right)^{k_{\text{инт}}}, \quad (1)$$

где

$$k_{\text{инт}} = \frac{k_0 + k_a}{2},$$

k_0 — начальное значение k , определяемое по формуле

$$k_0 = \frac{r_1 \cdot M_1^0 / M_2^0 + 1}{r_2 + M_1^0 / M_2^0},$$

а k_a — значение k на данной глубине превращения (A, %). Определив содержание непрореагировавших мономеров на различных глубинах превращения, мы рассчитали соответствующие им интегральные и дифференциальные составы сополимеров для различных исходных соотношений ВФЭ и ВХФЭ по уравнениям для интегрального

$$m_1 = \frac{M_1^0 - M_1}{(M_1^0 - M_1) + (M_2^0 - M_2)}$$

Таблица 2

Рассчитанные интегральные и дифференциальные составы сополимеров для различных исходных смесей ВФЭ (M₁) и ВХФЭ (M₂)

Содержание мономеров в реакционной смеси, мол. доли		Глубина превращения, %	Состав сополимера				<i>k_{инт}</i>	<i>k_{диф}</i>	
			интегральный	дифференциальный	<i>m₁</i>	<i>m₂</i>			
M ₁	M ₂								
ВФЭ : ВХФЭ = 1 : 9									
0,1092	0,8908	2,0	0,1405	0,8595	0,1405	0,8595	1,336	1,336	
0,0944	0,8000	10,5	0,1382	0,8618	0,1359	0,8641	1,334	1,333	
0,0644	0,6008	33,4	0,1328	0,8672	0,1246	0,8754	1,330	1,325	
0,0377	0,4000	56,0	0,1268	0,8732	0,1102	0,8898	1,326	1,315	
0,0152	0,2018	78,4	0,1195	0,8805	0,0901	0,9099	1,318	1,301	
ВФЭ : ВХФЭ = 1 : 4									
0,2075	0,7925	1,0	0,2716	0,7284	0,2716	0,7284	1,424	1,424	
0,1740	0,7000	12,5	0,2659	0,7341	0,2604	0,7396	1,420	1,417	
0,1399	0,6025	25,8	0,2599	0,7401	0,2472	0,7528	1,416	1,408	
0,0794	0,4000	51,8	0,2461	0,7539	0,2159	0,7841	1,404	1,387	
0,0307	0,2025	76,5	0,2298	0,7702	0,1723	0,8273	1,388	1,358	
ВФЭ : ВХФЭ = 1 : 1									
0,4690	0,5310	0	0,5914	0,4086	0,5914	0,4086	1,639	1,639	
0,4251	0,5010	7,3	0,5861	0,4139	0,5804	0,4196	1,635	1,627	
0,2963	0,4000	29,6	0,5686	0,4314	0,5431	0,4569	1,621	1,605	
0,1877	0,3010	50,2	0,5491	0,4509	0,4959	0,5041	1,604	1,572	
0,1003	0,2300	69,2	0,5269	0,4731	0,4343	0,5657	1,580	1,531	
0,0357	0,1000	85,7	0,5013	0,4987	0,3546	0,6454	1,542	1,518	
ВФЭ : ВХФЭ = 2 : 1									
0,6702	0,3298	0	0,7843	0,2157	0,7834	0,2157	1,789	1,789	
0,5660	0,3000	13,0	0,7775	0,2225	0,7703	0,2297	1,783	1,777	
0,3938	0,2598	27,8	0,7619	0,2381	0,7342	0,2658	1,769	1,742	
0,2785	0,2008	51,0	0,7511	0,2489	0,7061	0,2939	1,755	1,725	
0,0878	0,1098	80,2	0,7171	0,2829	0,5899	0,4101	1,703	1,658	
ВФЭ : ВХФЭ = 7 : 1									
0,8750	0,1250	2,0	0,9311	0,0689	0,9311	0,0689	1,929	1,929	
0,7425	0,1150	13,8	0,9285	0,0715	0,9257	0,0743	1,926	1,924	
0,5700	0,1000	32,6	0,9242	0,0758	0,9160	0,0840	1,921	1,913	
0,3378	0,0750	58,0	0,9148	0,0852	0,8950	0,1050	1,908	1,892	
0,1552	0,0500	78,8	0,9056	0,0944	0,8517	0,1483	1,887	1,849	

и дифференциального составов

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot k_{\text{диф}}$$

Результаты расчета представлены в табл. 2. Кроме того, интегральный состав сополимеров был рассчитан на ЭВМ по точному уравнению

$$[M_1] \cdot [M_2]^{(-c_1 - c_2 - 1)/c_1} = A^{1/c_1} \left([M_1] - \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \cdot [M_2] \right)^{-c_2/c_1}, \quad (2)$$

где

$$c_1 = \frac{r_2}{1 - r_2}; \quad c_2 = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_2)(r_1 - 1)}; \quad A = \frac{[M_1^0]^{c_1}}{[M_2^0]^{1+c_1}} \left(\frac{[M_1^0]}{[M_2^0]} - \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \right)^{c_2}.$$

Результаты показали, что рассчитанные интегральные составы сополимеров, полученные по приближенному уравнению состава (1) и по точному уравнению (2) для исследуемой бинарной системы, имеют расхождение

менее, чем в 1%. На основании рассчитанных величин были построены диаграммы состояния системы, показывающие изменения содержания не-прореагировавших мономеров в реакционной смеси с глубиной превращения при различных составах исходной смеси (рис. 6), и кривые интегрального и дифференциального состава сополимеров для различных исходных смесей компонентов при различных глубинах полимеризации (рис. 7). По характеру кривых, изображенных в координатах $M_1 = f(M_2)$, видно, что величина dM_1 / dM_2 уменьшается с глубиной превращения, т. е. увеличивается вхождение ВХФЭ в сополимер, образованный в данный момент времени. Как видно из рис. 7 (кривые 3 и 4), при сополимеризации ВФЭ и ВХФЭ наблюдается удовлетворительная сходимость вычисленного

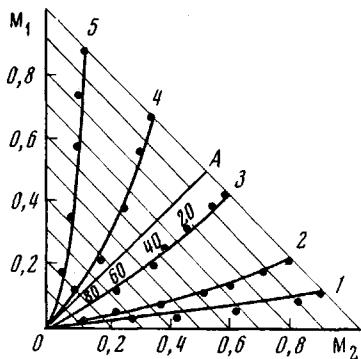


Рис. 6

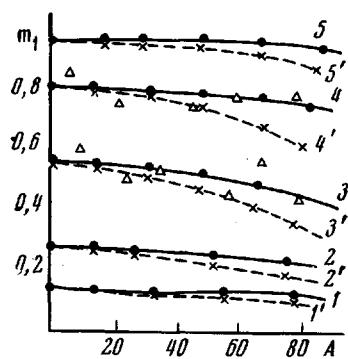


Рис. 7

Рис. 6. Диаграмма изменения состава реагирующей смеси с глубиной полимеризации для различных исходных соотношений мономеров при сополимеризации в дихлорэтане. M_1 и M_2 — содержание ВФЭ и ВХФЭ в реакционной смеси (соответственно), мол. доли; A — глубина сополимеризации, вес. %

Мольная доля ВФЭ в исходной смеси мономеров: 1 — 0,1092, 2 — 0,2075, 3 — 0,4185, 4 — 0,6702, 5 — 0,8750. Сплошные кривые вычислены по точному уравнению (2), точки — по приближенному уравнению (1)

Рис. 7. Зависимость состава сополимеров от глубины полимеризации. Сплошные линии — вычисленный по уравнению (2) интегральный состав сополимеров; пунктирные — дифференциальный состав; Δ — экспериментально найденный интегральный состав; m_1 — мольная доля ВФЭ в сополимере; A — глубина сополимеризации, вес. %. Обозначения см. рис. 6.

и экспериментально найденного интегрального состава сополимеров, выделенных на разной глубине превращения.

Для исследуемой бинарной системы можно установить следующие закономерности. Интегральный состав сополимера при небольших глубинах превращения заметно отличается от состава исходной смеси; сополимер содержит на 10—20% (относительных) меньше ВХФЭ, чем исходная смесь. При содержании ВФЭ в исходной смеси до 20 мол. % и свыше 85 мол. % интегральный состав сополимера, хотя и отличается от состава исходной смеси, но с увеличением глубины полимеризации до 50% изменяется незначительно. При содержании в исходной смеси ВФЭ в количестве 20—85 мол. % интегральный состав сополимеров с ходом процесса изменяется более значительно. Еще более существенно изменяется дифференциальный состав сополимера.

Выводы

- Осуществлена совместная полимеризация виниловых эфиров фенола (ВФЭ) и *n*-хлорфенола (ВХФЭ) при 20° в присутствии эфирата фтористого бора в дихлорэтане и бензоле.

- Изучено влиянием продолжительности полимеризации на степень конверсии для различных составов исходной мономерной смеси. Показано

возрастание скорости сополимеризации с увеличением содержания ВФЭ в исходной смеси.

3. Установлено, что для всех составов исходной мономерной смеси сополимеры обогащены звеньями ВФЭ, характеризующегося большей основностью.

4. Произведен расчет констант относительных активностей ВФЭ (r_1) и ВХФЭ (r_2) в бензоле и дихлорэтане. Обнаружено увеличение r_2 и уменьшение r_1 в бензоле по сравнению с их значениями в дихлорэтане.

5. Рассчитаны интегральные и дифференциальные составы сополимеров. Показана удовлетворительная сходимость вычисленного и экспериментального найденного интегрального состава сополимеров, выделенных на разной глубине превращения.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
15 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Ж. общ. химии, 25, 1550, 1955.
2. S. Okamura, T. Higashimura, K. Fujii, Chem. High. Polymers Japan, 15, 425, 1958.
3. Н. А. Тюкавкина, Диссертация, 1962.
4. Л. Я. Царик, Диссертация, 1967.
5. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, К. В. Запутина, В. Козырев, Высокомолек. соед., A9, 704, 1967.
6. В. А. Круглова, Н. А. Тюкавкина, О. А. Брагина, Изв. института нефтехимического синтеза при Иркутском университете, 8, 149, 1966.
7. В. А. Круглова, В. Г. Липович, Н. А. Тюкавкина, Высокомолек. соед., A9, 932, 1967.
8. В. А. Круглова, Н. А. Тюкавкина, А. В. Калабина, Высокомолек. соед., B10, 517, 1968.
9. В. А. Круглова, Н. А. Тюкавкина, А. В. Калабина, К. И. Лаптева, Высокомолек. соед., A10, 2022, 1968.
10. Т. Алfreй, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
11. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
12. Д. Дж. Уэйлд, Методы поиска экстремума, изд-во «Наука», 1967.
13. Г. А. Штрайхман, А. А. Ванштейдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
14. C. G. Overberger, L. H. Arond, J. J. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5541, 1951.
15. C. G. Overberger, L. H. Arond, D. H. Tanner, J. J. Taylor, T. Alfrey, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4848, 1952.
16. Л. Гиндин, А. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.

COPOLYMERIZATION OF VINYLPHENYL- AND VINYL-*p*-CHLORPHENYL ETHERS IN PRESENCE OF BORON TRIFLUORIDE ETHERATE

V. A. Kruglova, A. V. Kalabina, L. V. Morozova, A. D. Biriukova

Summary

Copolymerization of vinylphenyl (VPE) and vinyl-*p*-chlorphenyl (VCPE) ethers has been carried out at 20°C in dichlorethane (DCE) and benzene in presence of $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. The rate as a function of the monomer charge has studied. VPE (M_1) is the more active monomer $r_1 = 1.97$, $r_2 = 0.74$ (in DCE) and $r_1 = 1.53$, $r_2 = 0.90$ in benzene. The difference is due to solvation of the ion pair with the more polar VCPE in the nonpolar benzene. Changes in integral and particularly differential composition of the copolymer to the higher VCPE content have been shown experimentally and by calculation.
