

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА  
С ИЗОМЕРАМИ ДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛА**

***В. Т. Коршак, А. С. Тевлина, Л. Е. Фрумин,  
А. И. Кирилин, Т. Д. Дедкова, Т. Н. Иванов***

Сополимеры стирола (Ст) с дизопропенилбензолом (ДПБ) представляют несомненный интерес для синтеза на их основе ионитов различного типа [1, 2]. Было показано, что такие иониты обладают весьма высокой набухаемостью и селективны по отношению к крупным органическим ионам. Эти свойства определяются в первую очередь строением полимерной матрицы и составом сополимера, который зависит от мольного соотношения мономеров и их относительных активностей при сополимеризации.

Существуют несколько способов определения констант сополимеризации [3, 4], однако относительные активности моно- и дивинильных соединений найдены лишь для ограниченного числа сомономеров [5].

Цель настоящей работы — определение относительных активностей при сополимеризации Ст и изомеров ДПБ.

При изучении этого процесса мы допускали эквивалентность обеих групп ДПБ. Поэтому эффективную концентрацию винильных групп ДПБ принимали равной удвоенной концентрации мономера. В этом случае дифференциальный состав сополимера выразится уравнением

$$\frac{d[M_1^1]}{d[M_2^1]} = \frac{[M_1^1]}{2[M_2^1]} \cdot \frac{r_1}{2r_2} \frac{M_1^1 + 2[M_2^1]}{[M_2^1] + [M_1^1]}, \quad (1)$$

где  $[M_1^1]$  и  $[M_2^1]$  — концентрации мономеров 1 и 2,  $r_1$  и  $r_2$  — константы сополимеризации.

Интегрируя уравнение (1), легко получить

$$r_2 = \lg \frac{[M_2^0]}{[M_2]} - \frac{1}{P} \lg \frac{\frac{1-P}{2} \frac{[M_1]}{[M_2]}}{\frac{1-P}{2} \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]}} \left| \lg \frac{[M_1^0]}{[M_1]} + \lg \frac{\frac{1-P}{2} \frac{[M_1]}{[M_2]}}{\frac{1-P}{2} \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]}} \right|, \quad (2)$$

где  $P = (1 - r_1) / (1 - r_2)$ ,  $[M_1^0]$  и  $[M_2^0]$  — исходные концентрации мономеров,  $[M_1]$  и  $[M_2]$  — концентрации мономеров в момент отбора пробы.

Пользуясь этим уравнением, можно найти относительные активности мономеров, отбирая пробу на любой стадии реакции. Однако сополимеризация при высоких степенях превращения осложняется различными процессами, связанными с нарастанием вязкости системы, поэтому в данной работе исследовали состав сополимера и определяли относительные активности Ст и изомеров ДПБ при степенях превращения, не превышающих 8—10%.

### Экспериментальная часть

*n*-Дизопропенилбензол (*n*-ДПБ) выделяли из технического ДПБ вымораживанием при 0° и дважды перекристаллизовывали из изопропанола. Продукт получали в виде серебристо-белых пластинок с т. пл. 59—60°; кристаллы сушили в вакууме при комнатной температуре.

*m*-ДПБ выделяли из оставшегося маточника путем ректификации на лабораторной ректификационной установке с числом теоретических тарелок 400, при давлении 11 мм, флегмовое число 20. Получали бесцветную жидкость с т. кип. 98,3°/11 мм;  $n_D^{20}$  1,566.

Ст — свежеперегнанный, т. кип. 86—87°/17 мм,  $n_D^{20}$  1,547.

Перекись бензоила (ПБ) дважды переосаждали водой из ацетона и сушили в вакууме.

Сополимеризацию проводили в ампулах емкостью 10—15 мл, куда помещали расчетное количество Ст и ДПБ, прибавляли 0,5% ПБ (от суммы мономеров). Ампулы продували в течение 2 час. аргоном, запаивали и нагревали в термостате при  $100 \pm 0,5^\circ$ . По окончании реакции ампулы вскрывали и содержимое переносили в десятикратное количество абсолютного изопропиолового спирта. Выпавший полимер отделяли фильтрованием, а в маточнике определяли концентрацию непрореагировавших мономеров методом газожидкостной хроматографии с помощью хроматографа ХТ-63 ИК

со стальной колонкой диаметром 4 мм, длиной 2 м, заполненной силанизированным кирпичом с 8% апизона-L; температура колонки 175°, детектора (катарометр) — 210°. Расчет хроматограмм проводили по внутреннему стандарту, которым служил Ст [6].

### Обсуждение результатов

Ранее было установлено, что технический ДПБ, представляющий собой в основном смесь *n*- и *m*-изомеров, не полимеризуется даже при длительном нагревании в присутствии инициаторов радикального типа [1].

Чистый *n*-ДПБ при нагревании раствора его в бензоле с 2 вес. % ПБ в течение 24 час. при 80° также не образует заметного количества гомополимера, в то время как *m*-ДПБ в аналогичных условиях образует структурированный полимер — порошок светло-серого цвета. Однако полиме-

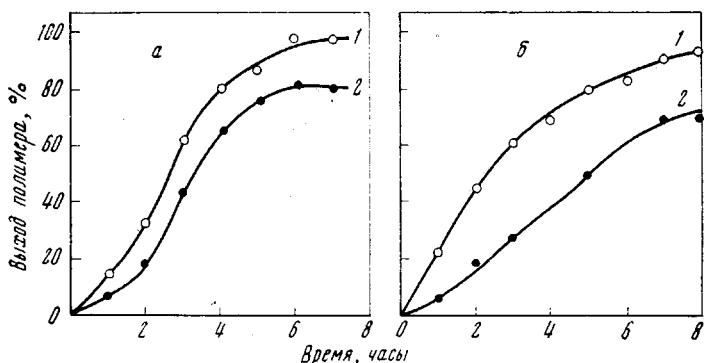


Рис. 1. Зависимость выхода полимеров от продолжительности реакции при 80° для *m*-ДПБ (а), *n*-ДПБ (б) (5% в смеси мономеров):

1 — до экстракции бензолом; 2 — сополимер стирола с ДПБ после экстракции

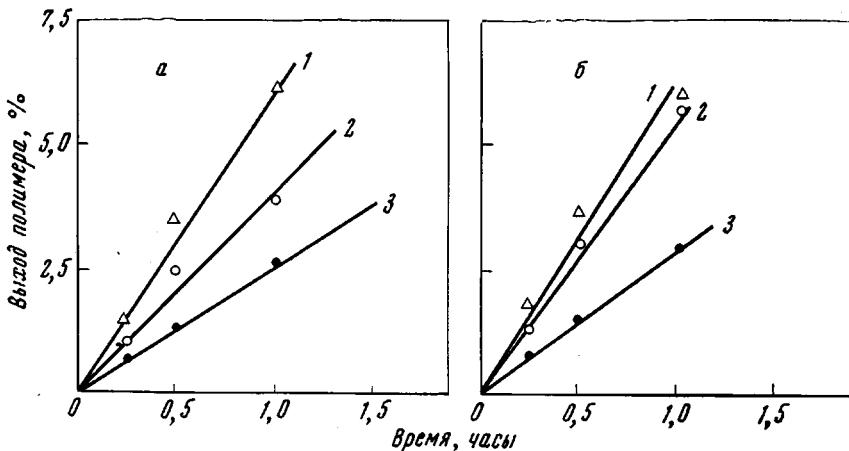


Рис. 2. Зависимость выхода трехмерного полимера от продолжительности сополимеризации на начальной стадии стирола с *m*-ДПБ (а) и *n*-ДПБ (б) (5% в смеси мономеров): 1 — 100, 2 — 80, 3 — 70°

ризация протекает крайне медленно; при проведении процесса в массе степень конверсии достигает всего лишь 1—1,5% за 6 час. при 80° в присутствии 2 вес. % ПБ. Между тем, изомеры ДПБ легко вступают в реакцию сополимеризации со стиролом.

При сополимеризации изомеров ДПБ со стиролом наряду со структурированным сополимером образуется также гомополистирол, который легко удаляется экстракцией бензолом. На рис. 1 показана зависимость выхода полимеров от продолжительности реакций при 80°. Поскольку, как по-

**Определение относительных активностей мономеров при сополимеризации  
Ст с ДПБ**

Состав мономерной смеси, мол. доли				Выход сополимера, вес. %	Время полимеризации, часы
до реакции	после реакции				
[M <sub>1</sub> °]	[M <sub>2</sub> °]	[M <sub>1</sub> ]	[M <sub>2</sub> ]		
<b><i>m</i> - ДПБ</b>					
0,919	0,081	0,908	0,080	1,52	1,0
0,919	0,081	0,878	0,076	4,70	1,5
0,880	0,120	0,801	0,104	9,80	2,0
0,831	0,169	0,771	0,150	8,48	2,0
0,803	0,197	0,761	0,179	6,27	2,0
<b><i>n</i> - ДПБ</b>					
0,870	0,130	0,815	0,123	6,13	1,5
0,870	0,130	0,793	0,109	10,20	2,5
0,831	0,169	0,768	0,145	8,90	1,5
0,790	0,210	0,720	0,208	6,50	1,5
0,917	0,083	0,888	0,077	3,40	1,0

казано выше, скорость гомополимеризации *m*-ДПБ весьма мала, а *n*-ДПБ в приведенных условиях вовсе не полимеризуется, то разницу между кривыми 1 и 2 можно полностью отнести за счет полистирола, количеством которого постепенно увеличивается по мере протекания процесса полимеризации.

Сополимеризация стирола с *m*- и *n*-ДПБ под действием ПБ протекает с достаточно большой скоростью (рис. 2) и при 100° достигает 5%-ного превращения за 40—60 мин. (считая от суммы полимеров). Из этих рисунков также следует, что скорость образования структурированного сополимера на начальной стадии полимеризации практически постоянна.

Основываясь на вышесказанном, и был выбран режим сополимеризации, описанный в экспериментальной части.

В настоящей работе для определения относительных активностей изомеров ДПБ при их сополимеризации со стиролом был применен метод газожидкостной хроматографии [7—9], с помощью которого определяли количество непрореагировавших мономеров.

В таблице приведен состав исходной смеси мономеров и содержание непрореагировавших мономеров в реакционной смеси.

Пользуясь этими данными, были рассчитаны относительные активности мономеров по методу Майо и Льюиса [4]; они составляют (при 100°): для *m*-ДПБ (M<sub>2</sub>)  $r_1 = 1,2 \pm 0,1$ ;  $r_2 = 0,8 \pm 0,1$ ; для *n*-ДПБ (M<sub>2</sub>)  $r_1 = 0,61 \pm 0,23$ ;  $r_2 = 0,0$ .

Рис. 3. Кривые состава сополимеров стирола с *m*-ДПБ (1) и *n*-ДПБ (2)

Кривые состава сополимеров приведены на рис. 3. Из этого рисунка следует, что сополимеры с *m*-ДПБ можно получить практически во всем интервале соотношений мономеров.

Сополимеры стирола с *n*-ДПБ, как видно из кривой 2 (рис. 3), в связи с тем, что относительная активность последнего равна 0, удается получить с содержанием *n*-ДПБ только до 12—15%.

Параметры  $Q$  и  $e$ , характеризующие резонансную стабилизацию и степень поляризации мономера, определенные по методу Алфрея — Прайса [3], составляли для *m*-ДПБ  $Q_2 = 1,03$ ,  $e_2 = -0,597$  и для *n*-ДПБ  $Q = 1,64$ ,  $e_2 = -0,8$ .

### Выводы

1. Методом газожидкостной хроматографии исследована сополимеризация стирола с *m*- и *n*-диизопропенилбензолами.

2. Найдены константы сополимеризации стирола и изомеров диизопропенилбензола и рассчитаны параметры  $Q$  и  $e$  при сополимеризации их со стиролом.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
16 X 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Л. Е. Фрумин, А. И. Кирилин, Высокомолек. соед., **A13**, 549, 1971.
2. R. Negling, Z. Chem., **5**, 149, 1965.
3. Т. А. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 183.
4. Т. Цурата, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 68.
5. R. H. Willsey, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 1293, 1968.
6. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтрауб, Газовая хроматография, Гостоптехиздат, 1962.
7. К. А. Макаров, Л. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев, Е. Сюда, Высокомолек. соед., **B10**, 757, 1968.
8. M. Nonogi, High. Polymers Japan, **23**, 559, 1966.
9. Н. С. Лишанский, О. С. Фомина, Высокомолек. соед., **A11**, 1398, 1969.