

УДК 541.64:547.538.141

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛА В СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СО СТИРОЛОМ И ПАРАМЕТРЫ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ

© 1994 г. А. П. Доня*, М. К. Пактер**

*Макеевский инженерно-строительный институт
339023 Макеевка, пос. Дзержинского, ул. Державина

**Украинский научно-исследовательский институт пластических масс
340059 Донецк, пр. Ильича, 97

Поступила в редакцию 10.12.93 г.

Показано, что реакционная способность всех известных замещенных стирола по отношению к полистирольному радикалу в радикальной сополимеризации со стиролом определяется донорно-акцепторным воздействием заместителей и описывается единым корреляционным уравнением двухпараметровой корреляции $\lg \frac{1}{r_1}$ с $\bar{\sigma}^0$ - и $\bar{\sigma}_R$ -константами заместителей, что в свою очередь определяет микроструктуру цепей макромолекул и состав сополимера. Приведены соответствующие корреляции констант сополимеризации и рассчитаны параметры микроструктуры цепей сополимеров.

Впервые экспериментально найдены зависимости оптимальных соотношений мономеров, обеспечивающих максимальное значение параметра блочности Харвуда сополимеров.

Разделение вкладов электронного влияния заместителей в мономерах успешно используется для оценки активности мономеров в реакциях гомо- и сополимеризации и для характеристики микроструктуры сополимеров. Применительно к сополимерам стирола с его замещенными такими подход позволяет прогнозировать и на этой основе осуществлять направленное регулирование микроструктуры сополимеров, что особенно важно для последующей их модификации по активным группам [1, 2], поскольку степень превращения последних зависит от длины блока [2].

В настоящей работе проведено разделение вкладов электронного влияния заместителей на активность моно- и дизамещенных стирола в сополимеризации их со стиролом и микроструктуру цепей сополимеров.

В основу работы положен развитый ранее подход [3, 4], основанный на оценке активности замещенных стирола в радикальной сополимеризации со стиролом по зависимости константы сополимеризации r_1 от констант Гамметта, учитывающих электронное влияние заместителей, передающееся на реакционный центр по индукционному и мезомерному механизмам ($\bar{\sigma}^0$) и по механизму прямого полярного сопряжения ($\bar{\sigma}_R$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, характеристики и сополимеризация мономеров (табл. 1), отмеченных звездочками, описаны в работах [2 - 4]. Остальные мономеры получали по известным методикам [5]. Они представляли собой индивидуальные вещества, характеристики которых соответствовали литературным данным [5]. Сополимеризацию полученных мономеров M_2 со стиролом M_1 осуществляли в массе в запаянных ампулах в атмосфере азота при 343 К в присутствии 1 мас. % ДАК в течение 40 - 80 мин до 10%-ной конверсии при различных соотношениях сополимеров. Трижды переосажденные из ДМФА в воду и метанол сополимеры сушили в вакууме при 313 К до постоянной массы. Состав сополимеров определяли элементным анализом (среднее из трех определений). Константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали по Келену-Тюдешу [6]; для отдельных сомономерных пар использовали значения r_1 и r_2 , взятые из работ [7 - 10]. Как и ранее [4], $\bar{\sigma}^0$ - константы замещенных стирола представляли в виде суммы констант отдельных заместителей ($\bar{\sigma}^0 = \bar{\sigma}_3^0 + \bar{\sigma}_4^0$) ввиду аддитивности их электронного воздействия на реакционный центр (винильную группу) в 3,4-дизамещенных стирола, что находится в согласии с первым постулатом Тафта [11].

Таблица 1. Параметры сополимеризации замещенных стирола M_2  со стиролом M_1 и константы заместителей

Мономер M_2 , №	Заместители в M_2		Константы заместителей		r_1	r_2
	X	Y	$\bar{\sigma}^0$	$\bar{\sigma}_R$		
1	3-CH ₃	4-NH ₂	-0.298	0	1.12	0.86
2	3-H	4-OCH ₃	-0.078	0	1.05*	0.75*
3	3-NHCOC ₃	4-H	-0.210	0	1.032	0.82
4	3-CH ₃	4-H	-0.064	0	1.03*	0.96*
5	3-H	4-N(CH ₃) ₂	-0.163	0	1.015*	0.84*
6	3-H	4-H	0.009	0	1*	1*
7	3-NH ₂	4-CH ₃	-0.166	0	0.99	0.92
8	3-NH ₂	4-OCH ₃	-0.139	0	0.97	0.94
9	3-CH ₃	4-CH ₃	-0.169	0	0.96	0.91
10	3-CH ₃	4-OCH ₃	-0.142	0	0.96	0.94
11	3-N(CH ₃) ₂	4-H	-0.100	0	0.935	0.92
12	3-H	4-OH	-0.079	0	0.93*	1.05*
13	3-OH	4-H	0.102	0	0.90*	1.21*
14	3-H	4-NH ₂	-0.234	0	0.88*	1.06*
15	3-OCH ₃	4-OCH ₃	0.032	0	0.88	1.15
16	3-H	4-CH ₃	-0.105	0	0.83*	0.96*
17	3-H	4-C ₆ H ₅	0.035	0	0.83	1.07
18	3-H	4-SCH ₃	0.050	0	0.817	1.05
19	3-H	4-NHCOC ₃	0.144	0	0.81*	1.20*
20	3-NH ₂	4-H	-0.061	0	0.79*	1.16*
21	3-H	4-OC ₆ H ₅	0.088	0	0.79	1.14
22	3-OCH ₃	4-H	0.110	0	0.77	1.16
23	3-SCH ₃	4-H	0.134	0	0.758	1.19
24	3-NH ₂	4-F	0.096	0	0.75	1.16
25	3-H	4-Cl	0.246	0	0.74	1.025
26	3-CH ₃	4-Cl	0.182	0	0.73	1.145
27	3-NH ₂	4-Br	0.211	0	0.72	1.13
28	3-H	4-F	0.157	0	0.70*	0.90*
29	3-NH ₂	4-Cl	0.185	0	0.70	1.14
30	3-CH ₃	4-Br	0.208	0	0.70	1.13
31	3-H	4-Br	0.272	0	0.695*	0.99*
32	3-OC ₆ H ₅	4-H	0.250	0	0.683	1.46
33	3-Br	4-CH ₃	0.310	0	0.66	1.06
34	3-F	4-H	0.307	0	0.65	1.33
35	3-Cl	4-H	0.350	0	0.64*	1.09*
36	3-OCH ₃	4-H	0.341	0	0.63	1.24
37	3-H	4-I	0.297	0	0.62*	1.25*
38	3-I	4-H	0.354	0	0.62	1.28
39	3-COOH	4-H	0.372	0	0.61	1.18
40	3-Br	4-H	0.374	0	0.55*	1.05*
41	3-NO ₂	4-CH ₃	0.585	0	0.52*	0.73*
42	3-NO ₂	4-OCH ₃	0.612	0	0.51*	0.69*
43	3-Cl	4-Cl	0.596	0	0.50	0.71

Таблица 1. Окончание

Мономер M_2 , №	Заместители в M_2		Константы заместителей		r_1	r_2
	X	Y	$\bar{\sigma}^0$	$\bar{\sigma}_R$		
44	3-NO ₂	4-OH	0.611	0	0.49*	0.72*
45	3-CN	4-H	0.615	0	0.49	0.755
46	3-SO ₂ CH ₃	4-H	0.634	0	0.484	0.73
47	3-Br	4-Br	0.646	0	0.48	0.64
48	3-NO ₂	4-H	0.690	0	0.45*	0.85*
49	3-Cl	5-Cl	0.700	0	0.45	0.57
50	3-NO ₂	4-F	0.847	0	0.43*	0.49*
51	3-H	4-COOCH ₃	0.400	0.28	0.346	1.88
52	3-NO ₂	4-Cl	0.936	0	0.34*	0.39*
53	3-NO ₂	4-Br	0.962	0	0.33*	0.37*
54	3-H	4-COOH	0.460	0.28	0.28*	1.04*
55	3-H	4-CN	0.720	0.29	0.28*	1.16*
56	3-H	4-COCH ₃	0.487	0.32	0.25*	1.15*
57	3-H	3-SO ₂ CH ₃	0.727	0.32	0.24	1.16
58	3-CH ₃	4-NO ₂	0.728	0.45	0.20*	1.38*
59	3-H	4-NO ₂	0.792	0.45	0.19*	1.15*

* Значения r_1 и r_2 взяты из работ [3, 4, 7 - 10].

Параметры микроструктуры (параметр блочности Харвуда R_X , коэффициент микрогетерогенности K_m , вероятность $P_{M_1-M_2}$ образования связей M_1-M_2) сополимеров рассчитывали по уравнениям, приведенным в работе [12]; расчет оптимальных исходных смесей $([M_1]/[M_2])_{\text{опт}}$, из которых образуются сополимеры с максимально возможным параметром блочности Харвуда R_{\max} , проводили по формуле $([M_1]/[M_2])_{\text{опт}} = \sqrt{r_2/r_1}$ [13]. Для сополимеров, полученных из сомономерных смесей оптимального состава, имеет место равенство вероятностей P образования диад мономерных звеньев $P_{M_1-M_1} = P_{M_2-M_2}$ и средних длин блоков из одноименных звеньев этих мономеров $\bar{l}_1 = \bar{l}_2$ [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические данные по сополимеризации 59 одно- и двузамещенных стирола со стиролом, а также рассчитанные для них суммарные $\bar{\sigma}^0$ - и $\bar{\sigma}_R$ -константы Гамметта приведены в табл. 1. Влияние заместителей на активность замещенных стирола по отношению к макрорадикалу, оканчивающемуся стирольным звеном, в сополимеризации оценивали построением двухфакторной кор-

реляции в виде функции $\lg \frac{1}{r_1}$ от $\bar{\sigma}^0$ - и $\bar{\sigma}_R$ -констант заместителей

$$\begin{aligned} \lg \frac{1}{r_1} &= (0.3906 \pm 0.0132) \bar{\sigma}^0 + \\ &+ (0.8424 \pm 0.0384) \bar{\sigma}_R + (0.0682 \pm 0.0040), \end{aligned} \quad (1)$$

$$n = 59, s_0 = 0.0306; \quad r_k = 0.9872,$$

которая характеризуется достаточно высоким коэффициентом корреляции r_k , небольшим стандартным отклонением s_0 и наиболее адекватно описывает экспериментальные данные (табл. 2). Значения коэффициентов в уравнении (1) свидетельствуют о том, что влияние заместителей на реакционный центр при сополимеризации передается не только по индукционному и мезомерному механизмам ($\bar{\sigma}^0$), но и по механизму прямого полярного сопряжения ($\bar{\sigma}_R$), вклад которого в общее влияние заместителей является доминирующим. В соответствии с уравнением (1) электрононодонорные заместители в молекуле стирола в положении 3 и 4 понижают реакционную способность, тогда как электроноакцепторные – повышают. Сильно электроотрицательный заместитель в положении 4 входит в прямое полярное сопряжение с винильной группой и приводит к перераспределению заряда в переходном состоянии [3], что повышает реакционную способность

Таблица 2. Активность замещенных стирола по отношению к ПС-радикалу ($\lg 1/r_1$) и оптимальный состав исходных смесей сомономеров ($[M_1]/[M_2]_{\text{опт}}$)

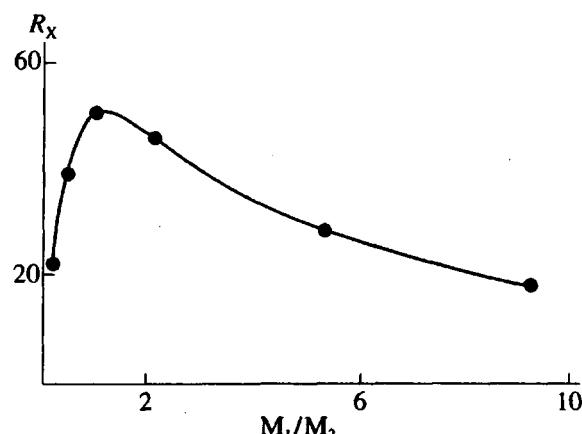
Мономер M_2 , №	$\lg 1/r_1$		$\sqrt{r_2/r_1} = ([M_1]/[M_2])_{\text{опт}}$		Мономер M_2 , №	$\lg 1/r_1$		$\sqrt{r_2/r_1} = ([M_1]/[M_2])_{\text{опт}}$	
	расчет по уравнению (1)	экспери- мент	расчет по уравнению (2)	экспери- мент		расчет по уравнению (1)	экспери- мент	расчет по уравнению (2)	экспери- мент
1	-0.0482	-0.0492	1.0635	0.8763	31	0.1744	0.1580	1.1779	1.1935
2	0.0377	-0.0212	1.1076	0.8452	32	0.1658	0.1656	1.1735	1.4621
3	-0.0138	-0.0137	1.0812	0.8914	33	0.1893	0.1805	1.1855	1.2673
4	0.0432	-0.0128	1.1105	0.9654	34	0.1881	0.1871	1.1849	1.4304
5	0.0045	-0.0065	1.0906	0.9097	35	0.2049	0.1938	1.1935	1.3050
6	0.0717	0	1.1251	1.0000	36	0.2014	0.2007	1.1917	1.4029
7	0.0034	0.0044	1.0900	0.9640	37	0.1842	0.2076	1.1829	1.4199
8	0.0139	0.0132	1.0954	0.9844	38	0.2065	0.2076	1.1943	1.4368
9	0.0022	0.0177	1.0894	0.9736	39	0.2135	0.2147	1.1979	1.3908
10	0.0127	0.0177	1.0948	0.9895	40	0.2143	0.2596	1.1983	1.3817
11	0.0291	0.0292	1.1032	0.9919	41	0.2967	0.2840	1.2406	1.1848
12	0.0373	0.0315	1.1074	1.0626	42	0.3072	0.2924	1.2461	1.1632
13	0.1080	0.0458	1.1438	1.1595	43	0.3010	0.3010	1.2428	1.1916
14	-0.0232	0.0555	1.0764	1.0975	44	0.3069	0.3098	1.2459	1.2122
15	0.0807	0.0555	1.1297	1.1432	45	0.3084	0.3098	1.2467	1.2413
16	0.0272	0.0809	1.1022	1.0755	46	0.3158	0.3152	1.2505	1.2281
17	0.0819	0.0809	1.1303	1.1354	47	0.3205	0.3188	1.2529	1.1547
18	0.0877	0.0878	1.1333	1.1337	48	0.3377	0.3468	1.2617	1.3744
19	0.1244	0.0915	1.1522	1.2172	49	0.3416	0.3468	1.2637	1.1255
20	0.0444	0.1024	1.1111	1.2117	50	0.3990	0.3665	1.2932	1.0675
21	0.1026	0.1024	1.1410	1.2013	51	0.4603	0.4609	2.0170	2.3310
22	0.1112	0.1135	1.1454	1.2274	52	0.4338	0.4685	1.3111	1.0710
23	0.1205	0.1203	1.1502	1.2530	53	0.4440	0.4815	1.3163	1.0589
24	0.1057	0.1249	1.1426	1.2436	54	0.4837	0.5528	2.0291	1.9272
25	0.1643	0.1308	1.1726	1.1769	55	0.5937	0.5528	2.1103	2.0354
26	0.1393	0.1368	1.1598	1.2524	56	0.5280	0.6021	2.1507	2.1448
27	0.1506	0.1427	1.1656	1.2528	57	0.6217	0.6198	2.1988	2.1985
28	0.1295	0.1549	1.1548	1.1339	58	0.7316	0.6990	2.5767	2.6268
29	0.1405	0.1549	1.1604	1.2762	59	0.7566	0.7212	2.5896	2.4602
30	0.1494	0.1549	0.1650	1.2705					

мономера по отношению к растущему радикалу со стирольным звеном на конце.

Сопоставление уравнения (1) с корреляционными уравнениями для однозамещенных [3] и дигамещенных [4] стирола (эти мономеры в табл. 1 отмечены звездочками) показывает близость их параметров, что позволяет сделать заключение о доминирующем вкладе механизма прямого поллярного сопряжения в общее влияние заместителей на реакционный центр. Именно по этой причине влияние заместителей в ароматическом ядре растущей цепи полимера существенно более слабое, чем влияние такого же заместителя в моле-

куле мономера, и эти противоположные эффекты не компенсируются.

Найденные константы r_1 , r_2 позволяют не только оценивать реакционную способность мономеров, но и состав сополимеров, а также распределение сомономерных звеньев в макромолекулах. Последнее весьма важно для дальнейшей химической модификации указанных соединений в полимераналогичных превращениях по функциональной группе [1, 2, 13], поскольку степень превращения аминостирольных звеньев существенно зависит от длины аминостирольного блока, как это показано в работе [2]. Связь между опти-



Зависимость параметра блочности Харвуда R_X от состава мономерной смеси стирол (M_1)–*n*-аминостирол (M_2).

мальным составом исходной смеси сомономеров (характеризуется максимальным значением параметра блочности R_{\max} , равными по длине блоками сомономерных звеньев $\bar{l}_1 = \bar{l}_2$ в сополимерной цепи макромолекулы, равенством молярных долей обоих мономеров в сополимере $[m_1] = [m_2]$) и константами сополимеризации установлена в работах [13, 14]: $([M_1]/[M_2])_{\text{опт}} = \sqrt{r_2/r_1}$. В свою очередь связь между $([M_1]/[M_2])_{\text{опт}}$ и константами

заместителей описывается следующей двухпараметровой корреляцией:

$$\begin{aligned} ([M_1]/[M_2])_{\text{опт}} &= \sqrt{r_2/r_1} = \\ &= (0.2006 \pm 0.0602) \bar{\sigma}^0 + (2.9053 \pm 0.1748) \bar{\sigma}_R + (2) \\ &\quad + (1.1233 \pm 0.0181) \\ (n = 59; s_0 = 0.1391; r_k = 0.9337). \end{aligned}$$

Уравнение (2) позволяет установить оптимальный состав смеси сополимеров, т.е. открывает путь к направленному регулированию микроструктуры полимерной цепи. В табл. 2 представлены впервые найденные экспериментальные значения оптимальных составов смесей сомономеров для всех известных производных стирола.

В табл. 3 приведены некоторые из параметров микроструктуры оптимальных сополимеров для 59 пар, вычисленные по значениям r_1 и r_2 . Характерно, что любой из этих параметров может быть представлен в виде функции от $\bar{\sigma}^0$ - и $\bar{\sigma}_R$ -констант с достаточно высокими показателями корреляции. Так, для параметра блочности Харвуда было получено уравнение регрессии

$$\begin{aligned} R_{\max} &= (16.9079 \pm 1.2345) \bar{\sigma}^0 + \\ &\quad + (6.6388 \pm 3.5849) \bar{\sigma}_R + (51.3485 \pm 0.3714) \\ (n = 59; s_0 = 2.8528; r_k = 0.9015). \end{aligned} \quad (3)$$

Таблица 3. Параметры микроструктуры оптимальных сополимеров замещенных стирола M_2 со стиролом M_1

M_2	\bar{l}	K_m	$P_{M_1-M_2}$	R_{\max}	M_2	\bar{l}	K_m	$P_{M_1-M_2}$	R_{\max}	M_2	\bar{l}	K_m	$P_{M_1-M_2}$	R_{\max}
1	1.98	1.0094	0.2523	50.47	21	1.95	1.0262	0.2565	51.31	41	1.62	1.2375	0.3094	61.88
2	1.89	1.0596	0.2649	52.98	22	1.945	1.0282	0.2571	51.41	42	1.59	1.2553	0.3138	62.77
3	1.92	1.0417	0.2604	52.09	23	1.95	1.0258	0.2564	51.29	43	1.60	1.2533	0.3133	62.66
4	1.99	1.0028	0.2507	50.14	24	1.93	1.0348	0.2587	51.74	44	1.59	1.2547	0.3137	62.74
5	1.92	1.0398	0.2600	51.99	25	1.87	1.0690	0.2673	53.45	45	1.61	1.2436	0.3109	62.18
6	2.00	1.0000	0.2500	50.00	26	1.91	1.0448	0.2612	52.24	46	1.59	1.2544	0.3136	62.72
7	1.95	1.0234	0.2558	51.17	27	1.90	1.0515	0.2629	52.58	47	1.55	1.2868	0.3217	64.34
8	1.95	1.0231	0.2558	51.15	28	1.79	1.1150	0.2787	55.75	48	1.62	1.2357	0.3089	61.79
9	1.93	1.0338	0.2584	51.69	29	1.89	1.0563	0.2641	52.82	49	1.51	1.3276	0.3319	66.38
10	1.95	1.0257	0.2564	51.28	30	1.89	1.0585	0.2646	52.93	50	1.46	1.3708	0.3427	68.54
11	1.93	1.0376	0.2594	51.88	31	1.83	1.0932	0.2733	54.66	51	1.81	1.1071	0.2768	55.35
12	1.99	1.0059	0.2515	50.30	32	2	1.0007	0.2502	50.04	52	1.36	1.4661	0.3665	73.31
13	2.04	0.9787	0.2447	48.93	33	1.84	1.0891	0.2723	54.45	53	1.35	1.4821	0.3705	74.11
14	1.97	1.0174	0.2543	50.87	34	1.93	1.0364	0.2591	51.82	54	1.54	1.2990	0.3248	64.95
15	2.01	0.9970	0.2492	49.85	35	1.84	1.0898	0.2725	54.49	55	1.57	1.2740	0.3185	63.70
16	1.89	1.0567	0.2642	52.84	36	1.88	1.0617	0.2654	53.08	56	1.54	1.3019	0.3255	65.10
17	1.94	1.0297	0.2574	51.48	37	1.88	1.0636	0.2659	53.18	57	1.53	1.3092	0.3273	65.46
18	1.93	1.0383	0.2596	51.92	38	1.89	1.0577	0.2644	52.89	58	1.53	1.3112	0.3278	65.56
19	1.99	1.0071	0.2518	50.35	39	1.85	1.0820	0.2705	54.10	59	1.47	1.3629	0.3407	68.15
20	1.96	1.0218	0.2555	51.09	40	1.76	1.1364	0.2841	56.82					

Оно дает возможность только по величинам $\bar{\sigma}^0$ и $\bar{\sigma}_R$ какой-либо новой пары мономеров рассчитать в первом приближении значение параметра Харвуда для оптимального сополимера. Более точную величину R_{\max} можно получить из экспериментальной зависимости параметра блочности от состава исходной мономерной смеси, которая носит экстремальный характер в выбранном интервале составов.

На рисунке приведена типичная экспериментальная зависимость параметра блочности от состава (для системы стирол-*p*-аминостирол, табл. 3, образец 14). Как видно из рисунка, $R_{\max} \approx 51.0$, а из табл. 3 $R_{\max} = 50.87$, что свидетельствует о высокой предсказательной возможности уравнения (3).

Таким образом, выполненные впервые на столь широком круге объектов исследования показали, что реакционная способность всех известных замещенных стирола к ПС-радикалу в radicalной сополимеризации со стиролом зависит от донорно-акцепторного воздействия заместителей и может быть описана единым уравнением, учитывающим наряду с мезомерным и индукционным эффектом заместителя его прямое полярное сопряжение с винильной группой по нуклеофильному типу, что определяет микроструктуру цепей макромолекул и формирует свойства сополимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барба Н.А., Доня А.П., Шур А.М. Азотсодержащие виниларены. Кишинев: Штиинца, 1985.
2. Шур А.М., Доня А.П., Барба Н.А. Азотсодержащие поливиниларены. Кишинев: Штиинца, 1987.
3. Доня А.П., Качурин О.И., Высоцкий Ю.Б., Муравьева В.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1309.
4. Доня А.П., Пактер М.К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 3.
5. Колесников Г.С. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений. М.: Наука, 1960.
6. Tüdös F., Kelen T., Földes-Bereznorykh T., Turcsanai B. // Reaction Kinetics and Catalysis. 1975. V. 2. № 4. P. 439.
7. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971.
8. Зайцев Б.А., Штрайхман Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 438.
9. Зайцев Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1802.
10. Черновай А.В., Зеличенко Ж.Х. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 7. С. 1470.
11. Пальм В.Н. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1967.
12. Зильберман Е.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 33.
13. Доня А.П., Муравьева В.М., Высоцкий Ю.Б., Качурин О.И. // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 7. С. 769.
14. Доня А.П., Пактер М.К., Сохина С.И., Парфилова С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 3.

Reactivity of Functionally Substituted Styrene Derivatives in Copolymerization with Styrene and Copolymer Microstructure Parameters

A. P. Donya* and M. K. Pakter**

*Makeevka Institute of Civil Engineering,
ul. Derzhavina, pos. Dzerzhinskogo, Makeevka, 339023 Ukraine

**Ukrainian Plastics Institute,
pr. Il'icha 97, Donetsk, 340059 Ukraine

Abstract – It was shown that reactivity of all the known substituted styrenes toward polystyrene radical in radical copolymerization with styrene is determined by donor-acceptor action of substituents and described by single Hammett constant correlation equation for substituents, i.e., by double parameter correlation $\lg \frac{1}{r_1}$ from $\bar{\sigma}^0$ and $\bar{\sigma}_R$, which in its turn is responsible for macromolecule chain microstructures and copolymer constitution. Appropriate correlations, copolymerization constants-Hammett constants- and microstructure parameters of copolymer chains were given.