

А. А. Дургарян, А. С. Григорян и О. А. Чалтыкян

Сополимеризация винилацетата с 1,3-дихлорбутеном-2 и превращения полученного сополимера

Химические свойства 1,3-дихлорбутена-2 довольно подробно исследованы с целью наиболее рационального использования этого побочного продукта некоторых производств [1]. 1,3-Дихлорбутен-2 под действием катализаторов Фриделя-Крафтса не полимеризуется, а подвергается поликонденсации [2]; под действием тех же катализаторов он теломеризуется с сопряженными диенами [3].

Как показали наши опыты, 1,3-дихлорбутен-2 один не полимеризуется по радикальному механизму. Поэтому интересно было исследовать его способность к радикальной сополимеризации.

Нами исследована сополимеризация 1,3-дихлорбутена-2 с винилацетатом в ампулах, а также в колбе с обратным холодильником. В качестве инициатора использована в основном перекись бензоила (2 мол. %).

Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при 80°C (таблица 1), и по этим данным рассчитаны по формуле Майо и Льюиса [4] относительные активности винилацетата (M_1) и 1,3-дихлорбутена-2 (M_2):

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{[m_2]}{[m_1]} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right]$$

Найдены $r_1 = 4,8 \pm 0,9$; $r_2 = 0,0$. Согласно этим значениям, рассчитана кривая зависимости состава сополимера от состава исходной смеси (рис. 1) и сопоставлена с экспериментально найденными точками.

Нами исследована также зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси. Полученные данные приведены на рисунке 2. Как видно из него, с повышением относительного количества 1,3-дихлорбутена-2 в исходной смеси скорость сополимеризации уменьшается. По этим данным и данным анализа на хлор в сополимере вычислен максимальный процент превращения винилацетата в зависимости от состава исходной смеси (рис. 3). Из

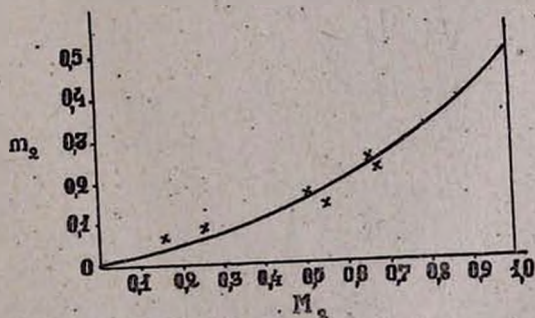


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от исходной смеси (сплошная кривая—теоретически рассчитанная; крестики—экспериментально найденные точки).

Таблица 1

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси для пары
винилацетат—1,3-дихлорбутен-2

№№	Мономеры	Молярная доля моно- мера в ис- ходной смеси	Процент превращения	Содержание хлора в сопо- лимере в %	Молярная доля моно- мера в сопо- лимере
1	M ₁	0,35	11,2	17,5	0,77
	M ₂	0,65			0,23
2	M ₁	0,33	4,2	16,8	0,78
	M ₂	0,67			0,22
3	M ₁	0,5	6,9	12,05	0,84
	M ₂	0,5			0,16
4	M ₁	0,75	4,8	6,8	0,91
	M ₂	0,25			0,09
5	M ₁	0,45	5,1	10,08	0,87
	M ₂	0,55			0,13
6	M ₁	0,85	6,6	5,03	0,94
	M ₂	0,15			0,06

(M₁—винилацетат, M₂—1,3-дихлорбутен-2)

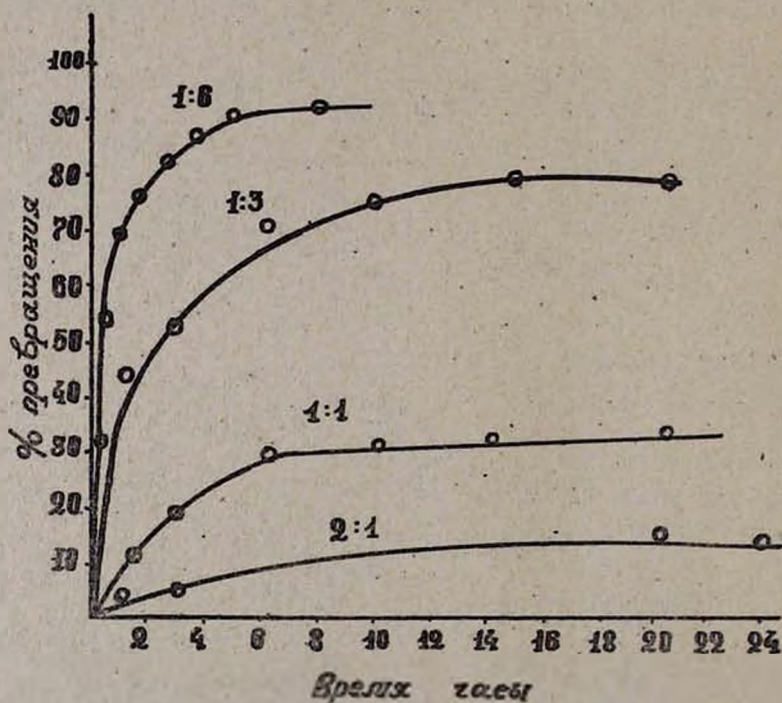


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси (цифры над кривыми показывают отношения молей 1,3-дихлорбутена-2 к винилацетату в исходной смеси).

графика следует, что, чем выше содержание 1,3-дихлорбутена-2 в смеси, тем ниже максимальный процент превращения винилацетата.

Как показывают данные таблицы 2, с повышением молярного процента 1,3-дихлорбутена-2 в исходной смеси характеристическая вязкость полученного сополимера уменьшается.

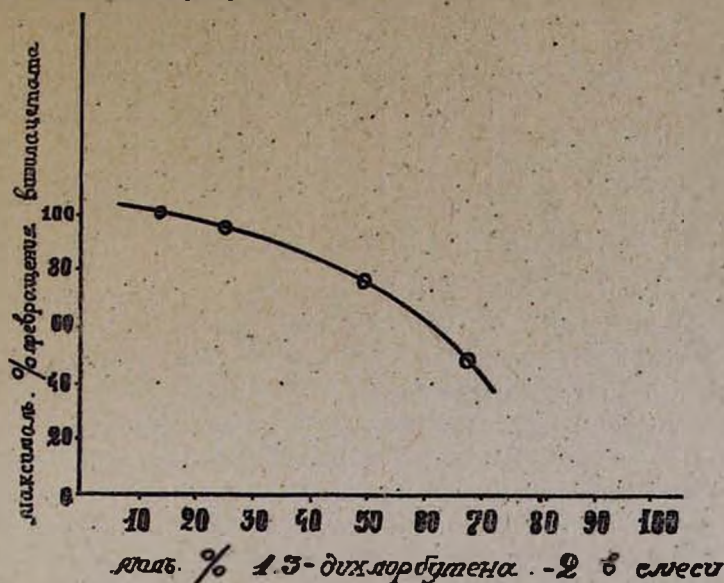


Рис. 3. Зависимость максимального процента превращения винилацетата в зависимости от состава исходной смеси.

Полученные закономерности изменения скорости сополимеризации и характеристической вязкости в зависимости от состава исходной смеси находятся в согласии с уже найденными закономерностями полимеризации и сополимеризации аллиловых соединений [5]. Эти закономерности объясняются переносом цепи 1,3-дихлорбутиеном-2 с одновременным слабым ингибированием реакции. Так как вследствие переноса цепи 1,3-дихлорбутиеном-2 молекулярные веса сополимеров низки, то мы попытались снижением температуры сополимеризации повысить молекулярный вес сополимера. Для этого сополимеризация 0,143 моль 1,3-дихлорбутена-2 и 0,85 моль винилацетата проведена при 80° (инициатор перекись бензоила), при 50 и 35° (инициатор перекись бензоила и муравьиная кислота с молярным отношением 1:1).

Как видно из таблицы 3, чем ниже температура сополимеризации, тем выше характеристическая вязкость, следовательно и молекулярный вес сополимера. Вместе с тем сильно снижается скорость сополимеризации.

Таблица 2
Зависимость характеристической вязкости сополимера от состава исходной смеси (сополимеризация проведена при 80°)

Моль. % 1,3-дихлорбутена-2 в исходной смеси	$[\eta]$ в бензоле при 30°
15	0,073
25	0,07
50	0,031
77	0,026

Таблица 3

Сополимеризация винилацетата (0,85 моль. %) с 1,3-дихлорбутеном-2 при разных температурах. Анализы и характеристические вязкости полученных продуктов

№	Инициатор (2 моль. %)	Т. реак- ции в °С	Продолжи- тельность в часах	Выход в %	Хлор в %	$[\eta]$ в бен- золе при 30°
1	перекись бензоила	80	0,5	56,0	5,62	0,073
2	перекись бензоила с муравьиной кислотой (1:1) .	50	29	59,3	5,38	0,112
3	перекись бензоила с муравьиной кислотой (1:1) .	35	28	12,6	4,59	0,157

Нужно отметить, что при 35° под действием последнего инициатора винилацетат один полимеризуется быстрее. Так как 1,3-дихлорбутен-2 является переносчиком цепи и малоактивным мономером, то могло бы возникнуть сомнение, что 1,3-дихлорбутен-2 не сополимеризуется с винилацетатом, а теломеризуется (крайний случай переноса цепи одним из мономеров), что действительно имеет место при катионном механизме реакции 1,3-дихлорбутена-2 с диенами [3]. В нашем случае в пользу сополимеризации говорят следующие данные:

1. С изменением температуры реакции состав сополимера изменяется незначительно, а характеристическая вязкость, следовательно и молекулярный вес, более резко (таблица 3).

2. У продукта [теломеризации только половина хлора должна быть активной при превращениях, а у полученного нами продукта при реакциях с диметиламином и тиомочевинной больше половины хлора удаляется из сополимера.

3. Для одного из сополимеров вышеприведенного ряда методом светорассеяния* найден молекулярный вес 11000, а по анализу на хлор, если считать, что в каждую макромолекулу входит одна молекула 1,3-дихлорбутена-2, вычисленный молекулярный вес был бы равен 1185.

Несмотря на то, что первый—средневесовой молекулярный вес, а последний—среднечисловой, такое большое различие говорит в пользу сополимеризации.

Как уже отмечалось, нами исследованы реакции полученных сополимеров с тиомочевинной и диметиламином. При взаимодействии сополимера с тиомочевинной образуется соль замещенной изотиомочевинны. Последняя под действием водно-спиртового раствора едкого натра омыляется. Одновременно подвергаются алкоголизу и ацетатные группы. Таким образом, получают соединения, содержащие хлор, меркаптоацетатные и гидроксильные группы; содержание меркаптогрупп изменяется от 3,5 до 9,0%. Эти данные приведены в таблице 4.

* Эту работу выполнила сотрудница лаборатории Р. В. Егоян, за что выражаем ей благодарность.

Таблица 4

Реакция сополимера с тиомочевинной

№	Реагенты	Количество в г	Состав сополи- мера в моль. %		Выход в г	Анализ продукта в %			Состав полученного продукта в моль. %			
			групп— $C_2H_5Cl^*$	групп— $C_4H_9O_2$		Cl	S	групп— $C_2H_5O_2$	групп— C_2H_5Cl	групп— $C_4H_9O_2$	групп— $CH_2 \cdot CH$ OH	групп— $CH_2 \cdot CH$ HS
1	тиомочевина едкий натр	2,4 1,2	15	86	5,2	4,34	3,27	11	6,2	9,6	79	5,2
2	тиомочевина едкий натр	3,1 2,0	23,4	76,6	6,3	4,67	5,2	19,5	6,8	11,9	73	8,45
3	тиомочевина едкий натр	4,2 2,6	32,4	67,6	5,5	3,7	8,23	7,2	5,3	5,5	76,5	12,3

* В реакциях сополимера в качестве самостоятельной единицы выступает группа C_2H_5Cl —половина молекулы 1,3-дихлорбутена-2.

Таблица 5

Реакция сополимера с диметиламинном

Реагенты	Количество в г	Состав исходного сополимера в моль. %		Выход в г	Анализ продукта в %			Состав полученного продукта в моль. %				Продолжитель- ность реакции при комнатной температуре
		$C_2H_5Cl^*$	$C_4H_9O_2$		Cl	N	$C_2H_5O_2$	C_2H_5Cl	$C_4H_9O_2$	CH_2CH OH	C_4H_9N	
сополимер диметиламин спирт	9,0 3,55 30	23,4	76,6	7,25	78	0,72	40,0	10,7	41,6	44,5	3,4	24
сополимер диметиламин спирт	7,0 2,25 20	23,4	76,6	5,06	1	1,07	42,5	11,7	49,04	34,02	5,24	48
сополимер диметиламин спирт	15 9,9 80	23,4	76,6	13,08	54	2,32	34,4	15,72	38,51	33,86	11,61	71
сополимер диметиламин спирт	5,0 2,25 20	32,4	67,6	3,09	3	1,73	33,5	17,6	42,4	42,0	8,1	48
сополимер диметиламин спирт	6,0 3,55 30	32,4	67,6	4,06	0,01	1,07	30,5	11,1	30,8	53,5	4,65	24

* См. примечание к таблице 4.

Взаимодействие сополимеров с диметиламино сопровождается частичным удалением ацетатных групп, и получаются продукты, содержащие хлор, гидроксильные, ацетатные и аминогруппы. Содержание азота в продукте изменяется от 1,0 до 2,3% (см. таблицу 5).

Экспериментальная часть

Использованы ректификаты винилацетата и 1,3-дихлорбутена-2, которые подвергнуты тщательной сушке и повторной перегонке. Винилацетат — т. кип. $59^{\circ}/680 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,3656$; 1,3-дихлорбутен-2 — т. кип. $125-126^{\circ}/680 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4730$. Перекись бензоила (технический продукт) очищена переосаждением хлороформного раствора метанолом. Сополимеризация проводилась в закрытых ампулах в термостате с регулированием температуры с точностью $\pm 0,2^{\circ}$. После открытия ампулы содержимое растворялось в бензоле, и полимер осаждался легкой фракцией бензина. Осадок полимера выделялся, высушивался, растворялся в бензоле и снова осаждался легким бензином (т. кип. до 100°). Эта операция повторялась два раза.

Взаимодействие сополимеров с тиомочевинной (получение политиола). Навески сополимера (10 г) и тиомочевины (различные количества, см. табл. 4) растворялись в 8 мл метанола и нагревались с обратным холодильником на кипящей водяной бане 10 часов. Затем добавлялся едкий натр (количество см. табл. 4), растворенный в 4 мл дистиллированной воды, и смесь нагревалась в атмосфере азота еще 2—3 часа. После подкисления раствора выделившийся осадок отсасывался, промывался эфиром и дистиллированной водой, высушивался на воздухе, а затем в вакуум-эксикаторе. Состав полученных продуктов приведен в таблице 4.

Взаимодействие сополимеров с диметиламином. Спиртовой раствор диметиламина и сополимера оставлялся при комнатной температуре в течение 1—3 дней. Затем реакционная смесь нагревалась с обратным холодильником 13—15 часов. После отгонки спирта остаток растворялся в бензоле и промывался 0,5 н. раствором едкого натра и водой. Из бензольного раствора продукт дважды переосаждался бензином. После высушивания в продукте определялись азот, хлор и ацетатные группы* (количественные данные приведены в таблице 5).

В ы в о д ы

1. Доказано, что 1,3-дихлорбутен-2 (M_2) сополимеризуется с винилацетатом (M_1) (относительные активности: $r_1 = 4,8 \pm 0,9$; $r_2 = 0,0$) и что при этом происходит передача цепи 1,3-дихлорбутеном-2 с ингибированием реакции.

2. При взаимодействии сополимеров (разного состава) 1,3-дихлорбутена-2 и винилацетата с тиомочевинной получены политиолполиспирты.

3. Средневесовые молекулярные веса сополимеров 1,3-дихлорбутена-2 с винилацетатом порядка 11000.

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория физико-химии полимеров

Поступило 24 VII 1962

* Элементарные анализы выполнены сотрудницей лаборатории В. С. Кишоян, за что выражаем ей благодарность.

Ա. Հ. Դուրգաբաժյան, Ա. Ս. Գրիգորյան և Հ. Հ. Ձալիբկյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՀԱՍԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ 1,3-ԴԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-Ի
ՀԵՏ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՀԱՍԱՊՈԼԻՄԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա Ա Ֆ Ո Ֆ Ո Ւ Մ

Իրականությունից հայտնի է, որ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը պոլիկոնդանսում է Ծրիդիլ-Կրաֆտսի կատալիզատորների աղդեցությունից առկա և նույն կատալիզատորների ներկայությամբ տեղումնում է 1,3-դիենների հետ:

Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի պոլիմերման և համապոլիմերման հնարավորությունը ռադիկալային մեխանիզմով: Մեր փորձերը ցույց տվեցին, որ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը չի պոլիմերում՝ նրա վրա 80° -ում բենզոիլպերօքսիդով աղդելիս, սակայն համապոլիմերվում է վինիլացետատի հետ նույն պայմաններում:

Ուսումնասիրել ենք վինիլացետատի և 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի համապոլիմերի բաղադրության կախումը աղդ մոնոմերների պարունակությունից, ելալին խառնուրդում՝ փոքր փոխարկումների դեպքում և ստացված տվյալներից հաշվել ենք աղդ մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունները ($r_1 = 4.8 \pm 0.9$; $r_2 = 0.0$):

Ուսումնասիրելով համապոլիմերման արագության կախումը ելալին խառնուրդի բաղադրությունից, ապացուցել ենք, որ ինչքան շատ է 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի քանակությունը խառնուրդում, այնքան դանդաղ է ընթանում ռեակցիան, միաժամանակ փոքրանում է վինիլացետատի մաքսիմում փոխարկման սովորը:

1,3-Դիքլորբուտեն-2-ի քանակը ելալին խառնուրդում ավելացնելիս ստացված համապոլիմերի բնութագրական մածուցիկությունը փոքրանում է:

Նշված օրինաչափությունները բացատրվում են 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի կողմից շղթայի փոխանցումով, որը կատարվում է միաժամանակյա ռեակցիայի թույլ ինհիբիցումով:

Ուսումնասիրելով ջերմաստիճանի աղդեցությունը ստացված համապոլիմերի մոլեկուլար կշռի վրա, դառնում է, որ ինչքան ցածր է ջերմաստիճանը, այնքան մեծ է ստացված նյութի բնութագրական մածուցիկությունը, հետևաբար և մոլեկուլար կշիռը:

Ուսումնասիրել ենք նաև ստացված համապոլիմերի ռեակցիան թիոմիզանյութի և դիմեթիլամինի հետ. ստացել ենք պոլիմերներ, որոնք պարունակում են թիոլ և ամինո խմբեր (պոլիթիոլներ և պոլիամինո-միացություններ):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Исагулян, Г. Т. Татевосян, Г. Т. Есаян, Усп. химии 19, 744 (1950).
2. А. Л. Клебанский, А. Г. Саядян, М. Г. Бархударян, ЖОХ 28, 569 (1958).
3. А. Л. Клебанский, А. Г. Саядян, М. Г. Бархударян, ЖОХ 28, 881 (1958); А. А. Петров, Х. В. Балян, Л. И. Бунина-Криворукова, Т. В. Яковлева, ЖОХ 28, 2518 (1959).
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944).
5. P. D. Bartlett, R. Altschul, J. Am. Chem. Soc. 67, 812, 816 (1945); P. D. Bartlett, F. Tate, J. Am. Chem. Soc. 75, 91 (1953).