

Г. Е. Крбекян, Э. Г. Синамян и А. Н. Акопян

Исследования в области дивинилацетилена и его галоидпроизводных

Сообщение XII. Изучение совместной полимеризации транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 с изопреном, хлоропреном и метилвинилкетонем

После осуществления синтеза 2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 [1] и исследования различных его превращений [2, 3] представляло интерес изучение его поведения в реакциях совместной полимеризации с виниловыми и диеновыми мономерами.

В двух предыдущих сообщениях были изложены результаты исследования сополимеризации тетрачлоргексатриена (ТХГТ) с общеизвестными виниловыми мономерами—стиролом (С), акрилонитрилом (АН) и винилацетатом (ВА) [4], а также с метилакрилатом (МА) и метилметакрилатом (ММА) [5].

В настоящем сообщении излагаются результаты его совместной полимеризации с диеновыми мономерами—изопреном (И) и хлоропреном (Х), а также метилвинилкетонем (МВК).

Экспериментальная часть

Исходные вещества: кристаллический *транс-тетрахлоргексатриен* высшей степени чистоты с т. пл. 17° ; n_D^{20} 1,5379 [3] получался из сырого продукта путем его многократного замораживания, частичного оттаивания и декантации.

Метилвинилкетон очищался путем фракционной перегонки; отбиралась фракция с т. кип. $76,5^{\circ}$ при 680 мм; n_D^{20} 1,4078.

Хлоропрен подвергался двукратной фракционной перегонке; отбиралась фракция с т. кип. $55,5^{\circ}$ при 680 мм; n_D^{20} 1,4588.

Изопрен также после двукратной фракционной перегонки имел т. кип. $30,5^{\circ}$ при 680 мм; n_D^{20} 1,4208.

Перекись бензоила с т. пл. 103° была получена переосаждением из хлороформного раствора добавлением двукратного количества метанола.

Сополимеризация проводилась по ранее описанной методике [1] в блоке в присутствии 0,1 моль. % перекиси бензоила при 70° . Полученные сополимеры были выделены двукратным осаждением метанолом из растворов в бензоле, кроме сополимеров, полученных при молярных соотношениях исходных смесей мономеров ТХГТ-МВК 0:10, 1:9 и 2:8, которые были осаждены петролевым эфиром, а также

сополимера ТХГТ с X (2:8) и полихлоропрена, осажденных метанолом из растворов в смеси бензола с толуолом. Все полимеры высушивались в вакууме при 50—60° до постоянного веса. Состав сополимеров определялся анализом на хлор.

В таблицах 1—3 приведены данные сополимеризации ТХГТ с МВК, X и И.

Таблица 1

Сополимеризация ТХГТ (M₁) с МВК (перекись бензоила 0,1 мол. %; t=70°)

Опыт №	Исходная смесь мономеров				Время сополимеризации в мин.	Выход сополимера			% Cl в сополимере по анализу	Состав сополимера в молярных долях	
	в г		в мол. долях			в г	в %	в %/час		m ₁	m ₂
	M ₁	M ₂	M ₁	M ₂							
1	—	4,5737	—	1,0	60	1,6759	36,6	36,6	—	—	1,0
2	1,1606	3,6758	0,0922	0,9078	60	0,2946	6,6	6,6	22,80	0,1474	0,8526
3	2,2012	2,8955	0,196	0,804	60	0,1752	3,44	3,44	36,26	0,2864	0,7136
4	4,6195	1,5173	0,4925	0,5075	60	0,1518	2,47	2,47	53,96	0,605	0,395
5	5,1967	1,1414	0,594	0,406	60	0,2057	3,15	3,15	57,70	0,707	0,293
6	5,6934	0,8621	0,678	0,322	60	0,2038	3,04	3,04	59,81	0,778	0,222
7	6,5825	0,2528	0,891	0,109	60	0,2287	3,34	3,34	63,64	0,924	0,076
8	7,8100	—	1,0	—	60	0,2620	3,22	3,22	—	1,0	—

Таблица 2

Сополимеризация ТХГТ (M₁) с X (перекись бензоила 0,1 мол. %; t=70°)

Опыт №	Исходная смесь мономеров				Время сополимеризации в мин.	Выход сополимера			% Cl в сополимере по анализу	Состав сополимера в молярных долях	
	в г		в мол. долях			в г	в %	в %/час		m ₁	m ₂
	M ₁	M ₂	M ₁	M ₂							
1	—	3,7010	—	1,0	30	0,1282	3,45	6,90	40,80	—	1,0
2	2,0364	3,3383	0,1985	0,8015	30	0,2632	4,88	9,76	43,58	0,0623	0,9377
3	3,6687	2,248	0,397	0,603	30	0,3675	6,21	12,42	47,67	0,1508	0,8492
4	4,3679	1,7474	0,503	0,497	30	0,3315	5,41	10,82	50,41	0,2222	0,7778
5	4,9600	1,3253	0,603	0,397	30	0,3335	5,28	10,56	52,10	0,2737	0,7263
6	5,6151	0,9793	0,698	0,302	30	0,3187	4,82	9,64	54,76	0,3665	0,6335
7	6,0856	0,6263	0,798	0,202	30	0,2801	4,17	8,34	57,44	0,478	0,522
8	6,9381	0,2869	0,908	0,092	30	0,2116	2,92	5,84	60,52	0,645	0,355
9	7,2010	—	1,0	—	30	0,1512	2,10	4,20	65,21	1,0	—

На рисунках 1 и 2 изображены зависимости скорости сополимеризации и состава полученных сополимеров от исходного соотношения мономеров.

Таблица 3

Сополимеризация ТХГТ (M_1) с И (перекись бензоила 0,1 мол. %; $t = -70^\circ$)

Опыт №	Исходная смесь мономеров				Время сополимеризации в мин.	Выход сополимера			% Cl в сополимере по анализу	Состав сополимера в молярных долях	
	в г		в мол. долях			в г	в %	в %/час		m_1	m_2
	M_1	M_2	M_1	M_2							
1	—	3,4211	—	1,0	180	следы	—	—	—	1,0	
2	1,0308	2,9165	0,0991	0,9119	100	0,0638	1,616	0,968	37,6	0,2992	0,7008
3	1,9958	2,4126	0,2055	0,7945	100	0,0749	1,7	1,022	46,8	0,4455	0,5545
4	2,8160	2,0111	0,3035	0,6965	100	0,2213	4,57	2,74	50,28	0,514	0,486
5	4,2086	1,3210	0,497	0,503	60	0,2316	4,17	4,17	52,4	0,563	0,437
6	5,5462	0,7420	0,7005	0,2995	60	0,2710	4,31	4,31	55,28	0,638	0,362
7	6,0167	0,4514	0,806	0,194	60	0,3141	4,85	4,85	58,9	0,748	0,252
8	6,4940	0,2205	0,902	0,098	60	0,3151	4,68	4,68	59,2	0,7521	0,2479
9	7,0684	—	1,0	—	60	0,2510	4,13	4,13	64,90	1,0	—

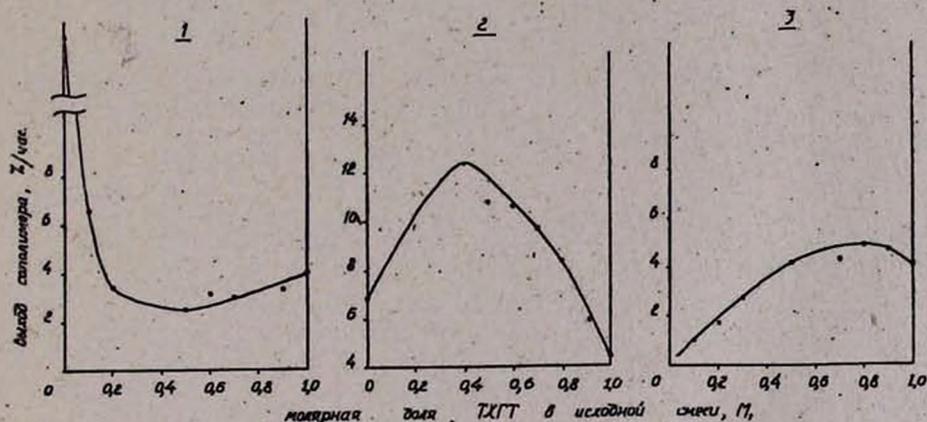


Рис. 1. Кривые зависимости скорости сополимеризации от состава исходной смеси мономеров для систем ТХГТ—МВК (1), ТХГТ—Х (2) и ТХГТ—И (3).

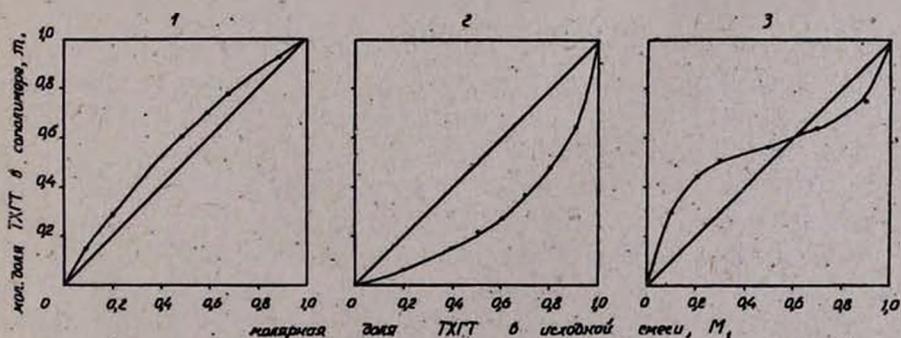


Рис. 2. Кривые зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси для систем ТХГТ—МВК (1), ТХГТ—Х (2) и ТХГТ—И (3).

Относительные активности мономеров определялись двумя методами: Майо-Льюиса [6] и Файнмана-Росса [7]. Рисунок 3 изображает графическое решение общеизвестного уравнения Майо и Льюиса:

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

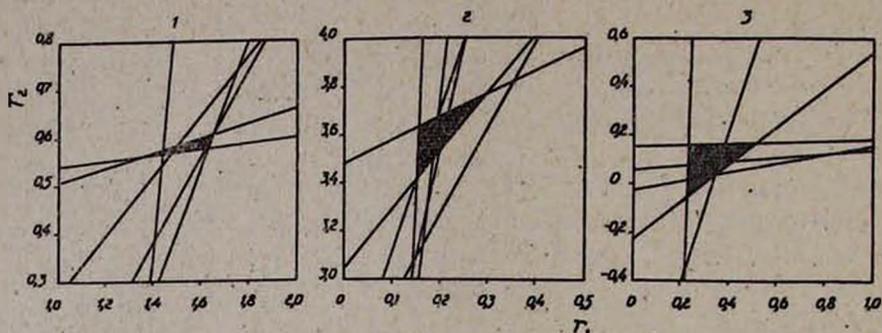


Рис. 3. Определение относительных активностей мономерных пар ТХГТ—МВК (1), ТХГТ—Х (2) и ТХГТ—И (3).

Как видно из таблицы 4, величины относительных активностей мономеров, определенные обоими методами, хорошо совпадают в пределах допустимых ошибок.

Таблица 4

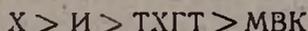
Значения относительных активностей

Мономерная пара	Метод Майо и Льюиса		Метод Файнмана-Росса		$r_1 r_2$	$\frac{1}{r_1}$
	r_1	r_2	r_1	r_2		
ТХГТ—МВК	$1,58 \pm 0,1$	$0,585 \pm 0,02$	1,627	0,593	0,965	0,615
ТХГТ—Х	$0,2 \pm 0,07$	$3,6 \pm 0,17$	0,2004	3,6	0,722	4,98
ТХГТ—И	$0,315 \pm 0,14$	$0,09 \pm 0,105$	0,314	0,09	0,0283	3,19

Обсуждение результатов

Как показывают кривые состава сополимеров (рис. 2) и значения относительных активностей мономеров (табл. 4), ТХГГ является более активным мономером, чем МВК и И, но менее активным, чем Х. В первом случае радикалы обоих мономеров (МВК и И) более склонны к присоединению к мономеру ТХГГ: сополимеры с МВК обогащены активным мономером (ТХГГ) при всех соотношениях исходной смеси, а сополимеры с И—при исходных смесях, содержащих ТХГГ до 60 мол. %; здесь, как следовало ожидать, имеется момент азеотропной полимеризации. При последующих же соотношениях сополимеры обогащены изопреном. В случае Х сополимеры обогащены им при всех исходных соотношениях.

Относительные активности всех взятых мономеров к радикалу ТХГТ $\left(\frac{1}{r_1}\right)$ располагаются в следующем порядке:



Величины произведений относительных активностей ($r_1 r_2$) свидетельствуют о том, что чередуемость мономеров в сополимерах убывает в ряду:



Наибольшая неупорядоченность сополимеров ТХГТ с МВК объясняется близкими значениями полярностей названных мономеров $e = +0,6$ (ТХГТ) и $e = +0,7$ (МВК) (табл. 5).

МВК отдельно полимеризуется с 37%-ным выходом в час. Однако, как видно из рисунка 1, при сополимеризации с ТХГТ в смесях, содержащих до 20 мол. % последнего, скорость сополимеризации падает до 3,5% в час. Дальнейшее увеличение молярной доли ТХГТ не влияет на скорость сополимеризации, которая остается в пределах скорости гомополимеризации ТХГТ.

Что же касается скорости сополимеризации системы ТХГТ-И, то, как видно из рисунка, И при этих условиях почти не полимеризуется. Это подтверждается литературными данными [10]. Но с увеличением молярной доли ТХГТ скорость сополимеризации постепенно растет, и кинетическая кривая проходит через небольшой максимум при исходной молярной доле ТХГТ, равной 0,8.

Для системы ТХГТ-X кривая имеет резкий максимум при исходной молярной доле ТХГТ, равной 0,4.

Замедляющая роль ТХГТ при сополимеризации с МВК объясняется его большей активностью по сравнению с МВК ($r_1 = 1,63$; $r_2 = 0,59$). В литературе приведены и объяснены многие примеры замедляющего действия активного компонента. Это явление было ранее замечено и нами в системах ТХГТ-ВА, ТХГТ-АН [4], ТХГТ-МА и ТХГТ-ММА [5].

Наличие кинетического максимума в системе ТХГТ-И объясняется большим стремлением обоих мономеров к присоединению к чужому радикалу, чем к своему ($r_1 = 0,31$; $r_2 = 0,09$). В этих условиях при определенных начальных концентрациях можно ожидать вышеуказанного максимума кинетической кривой.

Что же касается системы ТХГТ-X, прохождение кинетической кривой через максимум пока остается для нас необъяснимым. Действительно, такой максимум мог бы быть, если бы константы относительных активностей обоих мономеров были меньше единицы. Но для системы

Таблица 5.

Мономер	Q	e	Литература
ТХГТ	1,52	+0,6	[2]
МВК	1,00	+0,7	[8]
X	7,2	-0,02	[9]
И	3,33	-1,22	[9]

ТХГТ—X r_1 меньше единицы (0,2), а r_2 —больше (3,6). При таких значениях относительных активностей можно было ожидать ингибирования быстро полимеризующегося, но менее активного мономера более активным, но медленно полимеризующимся мономером. Однако, в противоположность этому, здесь активный мономер сам быстрее полимеризуется, чем менее активный мономер. Поэтому нам кажется, что для этого случая нельзя ожидать ни сильного максимума, ни резкого минимума в кривой зависимости скорости полимеризации от исходного соотношения мономеров. Более закономерным было бы постепенное и плавное уменьшение скорости сополимеризации активного мономера с увеличением молярной доли менее активного мономера. По-видимому, для объяснения или устранения этого расхождения предстоит более тщательное и детальное изучение явления.

В ы в о д ы

1. Исследованы реакции совместной полимеризации 2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 с изопреном, хлоропреном и метилвинилкетон, определены зависимости скоростей сополимеризации и состава сополимеров от исходного соотношения мономеров и на их основе—относительные активности мономеров по методу Майо-Льюиса и Файнмана—Росса.

2. Показано, что тетрачлоргексатриен является более активным мономером, чем изопрен и метилвинилкетон, но менее активным, чем хлоропрен.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 3 XI 1962

Գ. Ե. Կրբեկյան, Է. Զ. Սինանյան և Ա. Մ. Ակոպյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XII: Իզոպրենի, քլորոպրենի և մեթիլվինիլկետոնի նեո տրանս-2,3,4,5-տետրաքլորհեքսատրիեն-1,3,5-ի համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Հեղինակները ուսումնասիրել են իզոպրենի, քլորոպրենի և մեթիլվինիլկետոնի հետ 2,3,4,5-տետրաքլորհեքսատրիենի (տրիեն) համատեղ պոլիմերացումը:

Դիտված է, որ տրիենը մեթիլվինիլկետոնի հետ համատեղ պոլիմերացնելիս պոլիմերը հարստանում է տրիենոլ սկզբնական ըլոր կոնցենտրացիաների դեպքում. հակառակ երևույթ է տեղի ունենում քլորոպրենի հետ պոլիմերացնելիս: Տրիեն-իզոպրեն զույգի համար գոլուժլուն ունի ազեոտրոպ պոլիմերացման մոմենտ՝ երբ տրիենի մոլային բաժինն սկզբնական խառնուրդում 0,6 է:

Ուսումնասիրվել է համատեղ պոլիմերացման սկզբնական արագութիւն կախվածութիւնը մոնոմերների կոնցենտրացիայից և դիտվել է, որ տրիենի փոքր մոլային բաժինները (մինչև 0,2) դանդաղեցնում են մեթիլինիկետոնի հետ համատեղ պոլիմերացման արագութիւնը; իսկ տրիենի ավելի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում համատեղ պոլիմերացման արագութիւնը դառնում է համարյա թի հաստատուն և տատանվում է տրիենի ռաւանձին պոլիմերացման արագութիւն սահմաններում: Իզոպրենի և քլորոպրենի հետ համատեղ պոլիմերացնելիս արագութիւն-կոնցենտրացիա կախվածութիւն կորագծում դիտվել է որոշակի մաքսիմում:

Որոշված են հետազոտված երեք սիստեմների հարաբերական ակտիվութիւն գործակիցները (r_1 և r_2):

Հաստատված է, որ համատեղ պոլիմերացման ժամանակ տրիենը ավելի ակտիվ է, քան իզոպրենն ու մեթիլինիկետոնը և նվազ ակտիվ է, քան քլորոպրենը՝ քլորոպրեն > տրիեն > իզոպրեն > մեթիլինիկետոն, իսկ տրիենի սադիկալի նկատմամբ մոնոմերների ակտիվութիւնն ընկնում է հետևյալ շարքում՝ քլորոպրեն > իզոպրեն > տրիեն > մեթիլինիկետոն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 155 (1960).
2. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, ЖОХ 31, 1190 (1961).
3. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, ЖОХ 32, 2443 (1962).
4. А. Н. Акопян, Г. Е. Крбежян, Высокомолек. соед. (в печати).
5. А. Н. Акопян, Г. Е. Крбежян, Э. Г. Сиканян, Высокомолек. соед.
6. F. M. Lewis, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. 68, 1594 (1950).
7. M. Fineman, S. D. Ross, J. Pol. Sci. 5, 269 (1950).
8. T. Alfrey, J. Bohrer, H. Mark, Copolymerization, N. Y. 1952.
9. L. J. Joung, J. Pol. Sci. 54, 411 (1961).
10. L. H. Gobran, M. B. Berenbaum, A. V. Tobolsky, J. Pol. Sci. 48, 431 (1960).