

Г. Е. Крбежян, Э. Г. Сиянян и А. Н. Акопян

Исследования в области химии дивинилацетилена и его галоидопроизводных

Сообщение XV. Изучение совместной полимеризации транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 с винилхлоридом и винилиденхлоридом

Проведенные нами ранее исследования совместной полимеризации тетрачлоргексатриена (ТХГТ) с виниловыми мономерами (стирол, акрилонитрил, винилацетат [1], метилакрилат, метилметакрилат [2], метилвинилкетон [3]) отличались тем, что взятые сомономеры не имели в своем составе хлора.

Представляло интерес выяснить характер сополимеризации ТХГТ с более „родственными“ хлорсодержащими мономерами—винилхлоридом (ВХ) и винилиденхлоридом (ВНХ), расширив таким образом многообразие мономеров.

Эти исследования оправданы еще и тем, что, как известно, один из продуктов, получивший широкое применение в производстве синтетических волокон („саран“), является сополимером винил- и винилиденхлоридов.

Ниже приводятся результаты исследования совместной полимеризации транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 с винилхлоридом (ВХ) и винилиденхлоридом (ВНХ).

Экспериментальная часть

ТХГТ получен и очищен ранее описанным методом [1].

Винилхлорид конденсирован из стального баллона в колбу глубоким охлаждением ($-60, -70^\circ$) и прямо использован.

Винилиденхлорид подвергался двукратной перегонке, отбиралась фракция с т. кип. $27,5^\circ$ при 680 мм; n_D^{20} 1,4256.

Перекись бензоила перекристаллизовывалась из хлороформного раствора осаждением метанолом.

Сополимеризация проводилась по ранее [1] описанной методике с той разницей, что обезгаживание исходных смесей мономеров не проводилось. Ампулы запаивались после частичного испарения легколетучего компонента (ВХ, ВНХ), взятого с избытком, для вытеснения воздуха из реакционной среды. Точный вес второго мономера определялся по разнице весов до и после запаивания ампулы.

Предварительными опытами было установлено, что ТХГТ гораздо активнее входит в реакцию сополимеризации, чем ВХ и ВНХ. Поэтому Известия XVI, 2—4

мы сочли более целесообразным при определении констант сополимеризации использовать результаты опытов с низким содержанием в исходных смесях (до 50 мол. %) активного мономера—ТХГТ.

Сополимеризация проводилась в термостате при 70°. Глубина полимеризации не превышала 12%. Сополимеры осаждались дважды

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

Исходная смесь мономеров				Время сополимеризации в минутах	Выход сополимера			% СГ в сополимере (анализ)	Состав сополимера в мол. долях	
в г		в мол. долях			в г	в %	в % / час.		m ₁	m ₂
M ₁	M ₂	M ₁	M ₂							
0,8153	3,8674	0,0571	0,9429	320	0,1663	3,553	0,665	—	—	
1,5272	3,9904	0,09875	0,90125	320	0,300	5,457	1,024	64,0	0,645	0,355
1,5724	3,7730	0,1067	0,8933	305	0,3227	6,05	1,19	63,97	0,640	0,360
2,1258	3,1589	0,1618	0,8382	285	0,4458	9,385	1,78	64,34	0,733	0,267
2,6464	2,8628	0,2095	0,7905	240	0,506	9,20	2,30	64,52	0,799	0,201
3,1745	2,5236	0,2650	0,7350	240	0,6427	11,28	2,82	64,67	0,834	0,166
6,3635	1,8436	0,5020	0,4980	120	0,6687	7,94	3,97	64,98	0,932	0,068
6,5925	0,8173	0,7110	0,2890	120	0,579	7,82	3,91	—	—	—
7,2253	—	1,0	—	120	0,626	8,67	4,335	65,14	1,0	—

метанолом из бензольных растворов и высушивались в вакууме при 60° до постоянного веса. Сополимеры системы ТХГТ—ВХ, полученные при исходных молярных соотношениях 0,05:0,95 и 0,1:0,9, после осаждения метанолом образовали очень мелкую дисперсию и были отделены от жидкой фазы центрифугированием. Состав сополимеров определялся элементарным анализом.

В таблицах 1 и 2 приведены данные сополимеризации мономерных пар ТХГТ—ВХ и ТХГТ—ВНХ.

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

Из данных таблиц были подсчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 по методу Файнмана и Росса [4] графическим решением уравнения:

$$F(1 - f) = F^2 r_1 - r_2$$

где отрезок на оси ординат $F(1 - f)$, взятый с обратным знаком, дает значение r_2 , а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен r_1 .

Обсуждение результатов

Изучение состава сополимеров показало, что при совместной полимеризации ТХГТ с ВНХ получают сополимеры, обогащенные ТХГТ при любых исходных соотношениях мономеров. Как видно из графика (рис. 2), мономерная доля ТХГТ в сополимере повышается от 0,1 до

0,5, т. е. содержание его увеличивается в 5 раз по сравнению с исходной смесью. При сополимеризации с ВХ активность ТХГТ стано-

Таблица 2

Сополимеризация ТХГТ (M_1) с ВНХ (перекись бензоила 0,1 мол. %; t 70°)

Исходная смесь мономеров				Время сополимеризации в минутах	Выход сополимера			% С в сополимере (анализ)	Состав сополимера в мол. долях	
в г		в мол. долях			в г	в %	в %/час.		m_1	m_2
M_1	M_2	M_1	M_2							
—	4,1066	—	1,0	120	0,5311	12,92	6,46	—	—	1,0
1,4034	5,0602	0,110	0,890	120	0,1928	2,98	1,493	30,78	0,5398	0,4602
2,3658	4,0361	0,207	0,793	120	0,2277	3,56	1,78	31,49	0,656	0,344
3,3383	3,2735	0,312	0,688	120	0,2465	3,73	1,865	32,04	0,758	0,242
4,1240	2,5126	0,422	0,578	120	0,2584	3,896	1,948	32,50	0,8574	0,1426
4,7831	2,0947	0,504	0,496	120	0,2697	3,92	1,96	32,86	0,8940	0,1060
5,7918	1,1961	0,683	0,317	120	0,3209	4,59	2,295	—	—	—
6,3531	0,8660	0,766	0,234	120	0,3475	4,84	2,410	33,82	>1,0	—
6,3330	—	1,0	—	120	0,3526	5,57	2,785	33,08	1,0	—

вится еще больше, и при том же исходном соотношении мономеров (0,1:0,9) доля ТХГТ увеличивается в 7 раз.

Полученные значения констант реакционной способности показывают, что ТХГТ реагирует с полимерными радикалами $\sim\sim$ ТХГТ \cdot , $\sim\sim$ ВХ \cdot и $\sim\sim$ ВНХ \cdot активнее, чем ВХ и ВНХ.

Из данных состава сополимеров и значений констант сополимеризации можно заключить, что ТХГТ является гораздо более актив-

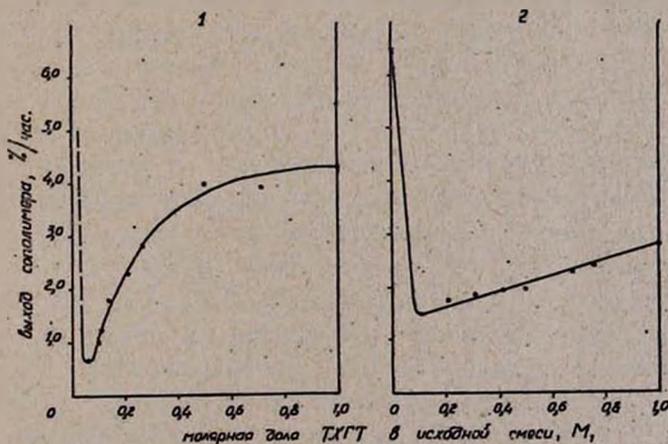


Рис. 1. Кривые зависимости скорости сополимеризации от исходной смеси мономеров для систем ТХГТ—ВХ (1) и ТХГТ—ВНХ (2).

ным мономером, чем ВХ и ВНХ. Общие реакционные способности располагаются в следующий ряд: ТХГТ > ВНХ > ВХ. Отсюда вытекает, что

в реакциях сополимеризации ВНХ должен проявить большую активность, чем ВХ. Это подтверждается работами других авторов [5, 6], которые непосредственной сополимеризацией ВХ и ВНХ установили

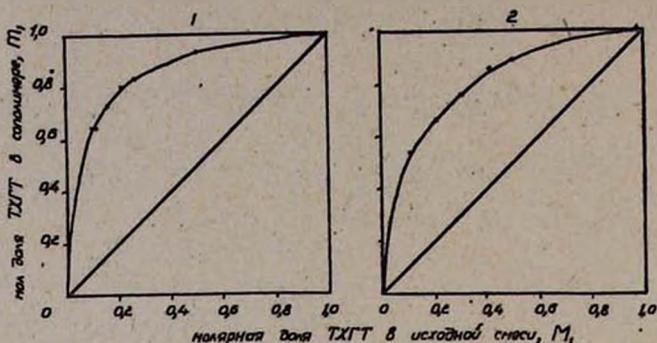


Рис. 2. Кривые зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси для систем ТХГТ—ВХ (1) и ТХГТ—ВНХ (2).

большую реакционную способность последнего. Активности мономеров к радикалу ТХГТ ($1/r_1$) располагаются в следующий ряд: ТХГТ > >ВНХ > ВХ (табл. 3).

Известно, что ВХ и ВНХ при определенных условиях (t 45°, перекись бензоила 0,1 мол.%) полимеризуются с почти одинаковой скоростью [6]. Изучение зависи-

Таблица 3
Значения относительных активностей мономеров

Мономерная пара	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$\frac{1}{r_1}$
M_1 M_2				
ТХГТ—ВХ	13,8	0,05	0,69	0,0724
ТХГТ—ВНХ	8	0,13	~1	0,125

мости начальной скорости полимеризации от состава исходной мономерной смеси показало, что прибавление к ВХ малых количеств ТХГТ вызывает снижение общей скорости процесса сополимеризации. После достиже-

ния некоторого минимального значения при дальнейшем увеличении доли ТХГТ в исходной смеси скорость сополимеризации снова возрастает, достигая скорости раздельной полимеризации ТХГТ.

В системе ТХГТ—ВНХ малые количества ТХГТ также понижают скорость сополимеризации, но значительно слабее, чем в случае ВХ.

Ингибирующее действие ТХГТ при сополимеризации, как и в предыдущих опытах с акрилонитрилом, винилацетатом [1] и метилметакрилатом [2], объясняется образованием относительно мало активных полимерных радикалов ТХГТ, медленно реагирующих с малоактивным вторым мономером, равно как со своим собственным активным мономером вследствие малой его концентрации.

Произведение величин констант реакционной способности ($r_1 \cdot r_2$), являющееся мерой чередуемости мономерных звеньев в сополимере, свидетельствует о том, что сополимеры системы ТХГТ—ВНХ будут

построены перегулярно ($r_1 \cdot r_2 = 1$), и полярности этих мономеров должны быть одинаковыми ($e_{ВНХ} = +0,6$), что соответствует литера-

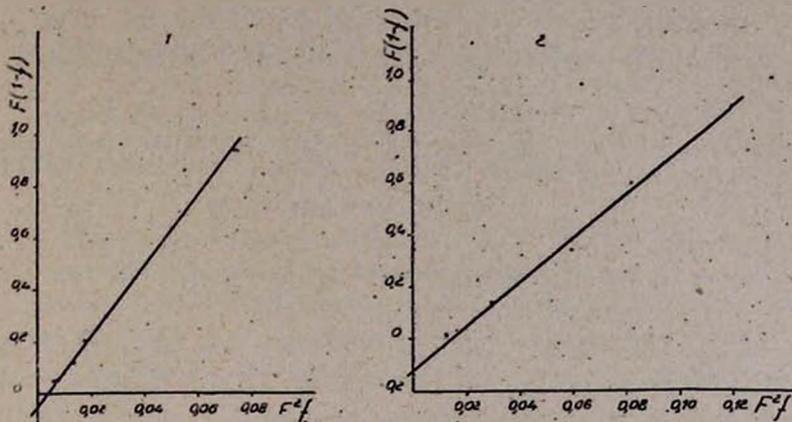


Рис. 3. Определение относительных активностей мономерных пар ТХГТ—ВХ (1) и ТХГТ—ВНХ (2).

турным данным [7]. У сополимеров ТХГТ—ВХ ($r_1 \cdot r_2 = 0,68$) также должна преобладать неупорядоченность, но в меньшей мере, чем у системы ТХГТ—ВНХ.

Выводы

1. Исследовалась реакция совместной полимеризации транс-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 (ТХГТ) с винилхлоридом (ВХ) и винилиденхлоридом (ВНХ), определялись зависимости скоростей сополимеризации и состава сополимеров от исходного соотношения мономеров и на их основе—относительные активности мономеров по методу Файнмана и Росса.

2. Показано, что ТХГТ является более активным мономером, чем ВХ и ВНХ. Активности мономеров располагаются в следующий ряд: ТХГТ > ВНХ > ВХ.

3. Установлено, что ТХГТ в малых концентрациях ингибирует скорости полимеризации ВХ и ВНХ.

Институт органической химии
АН. АрмССР

Поступило 31 I 1963

Գ. Ե. Կրբեկյան, Է. Զ. Սյունյան և Ա. Մ. Զակոբյան

ՆԵՏԱԶՈՏՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԱՍՆԱՑՅԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՅԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XV: 2,3,4,5-Ցեթրաբորներաարիին-1,3,5-ի համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը վինիլբրոմիդի և վինիլդեկրոլիդի հետ

Ա մ փ ո ղ ի ու մ

Ուսումնասիրվել է 2,3,4,5-տետրաբորնի-1,3,5-ի (ՏՔՀՑ) համատեղ պոլիմերացումը վինիլբրոմիդի և վինիլդեկրոլիդի հետ:

Դիտված է, որ ՏՔՀՑ այս երկու մոնոմերների հետ համատեղ պոլիմերացնելիս, ստացված պոլիմերները բոլոր դեպքերում էլ մեծ չափով հարստանում են ՏՔՀՑ-ով վերցրած ամեն մի սկզբնական հարաբերություն նկատմամբ:

Ուսումնասիրվել է համատեղ պոլիմերացման սկզբնական արագութունների կախվածությունը մոնոմերների կոնցենտրացիայից և նկատված է, որ ՏՔՀՑ-ի քիչ քանակները զմեղադրեցում են վինիլբրոմիդի և վինիլդեկրոլիդի պոլիմերացումը, ընդ որում արիենի արգելակող ազդեցությունը ավելի մեծ է վինիլբրոմիդի դեպքում:

Որոշվել են հետազոտված սխեմաներում մոնոմերների հարաբերական ակտիվության գործակիցները և հաստատվել է, որ այլ մոնոմերների ակտիվությունն ընկնում է ՏՔՀՑ >վինիլդեկրոլիդ> վինիլբրոմիդ շարքում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Ароян, Г. Е. Крбекий, Высокотемп. соед. 5, 201 (1963).
2. А. Н. Ароян, Г. Е. Крбекий, Э. Г. Синаян, Высокотемп. соед. (в печати).
3. Г. Е. Крбекий, Э. Г. Синаян, А. Н. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 527 (1962).
4. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci. 5, 269 (1950).
5. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, Е. В. Заболотская, ЖФХ 27, 1517 (1953).
6. R. Reinhardt, Ind. Eng. Chem. 35, 4, 422 (1943).
7. T. Alfrey, J. Bohrer, H. Mark. Copolymerization, N. Y., 1952.