

А. А. Дургарян и А. О. Агумян

Исследование реакции стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 под действием перекиси бензоила и четыреххлористого олова

Известно, что 1,3-дихлорбутен-2 под действием катализаторов Фриделя—Крафтса теломеризуется с диеновыми мономерами [1] и подвергается поликонденсации с выделением хлористого водорода [2].

Нами [3, 4] показано, что 1,3-дихлорбутен-2 сополимеризуется с с винилацетатом и с малеиновым ангидридом по радикальному механизму, причем в первом случае происходит передача цепи через молекулы 1,3-дихлорбутена-2 со слабым ингибированием реакции.

Так как стирол при радикальной сополимеризации является активным мономером, а его радикал пассивным по сравнению с винилацетатом и его радикалом, то интересно было исследовать влияние этих факторов на передачу цепи через 1,3-дихлорбутен-2 и ингибирующее влияние последнего при этой сополимеризации. Целью настоящей работы являлось также исследование реакции 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом под действием четыреххлористого олова.

Описание опытов. Очистка реагентов проведена по прописям, предложенным для стирола [5], 1,3-дихлорбутена-2 и перекиси бензоила [3], четыреххлористого олова [6] и бензола [7].

Сополимеризация 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом под действием перекиси бензоила проведена в массе при $70 \pm 0,2^\circ\text{C}$ в закрытых ампулах под действием 1 мол. % перекиси бензоила. При очистке сополимера в качестве растворителя использован бензол, а в качестве осадителя — метанол. Сополимер переосажден трижды и высушен в вакуум-сушилке до постоянного веса.

Реакция 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом под действием четыреххлористого олова проведена и в массе (25°), и в бензольном растворе при $30 \pm 0,2^\circ$ в закрытых ампулах и в колбе с обратным холодильником. Конец холодильника через хлоркальциевую трубку был соединен с поглотителем хлористого водорода. Из реакционной смеси катализатор удален промыванием сперва разбавленной соляной кислотой, а потом два раза дистиллированной водой. После сушки продукт переосажден вышеуказанным образом.

Количество выделившегося хлористого водорода определено титрованием содержания поглотителя и водного раствора, полученного после промывания реакционной смеси.

Определение двойных связей окислением надбензойной кислотой. Смесь 0,25—0,52 г сополимера и 10—20 мл (0,3—0,43 моля) хлороформного раствора надбензойной кислоты оставлена при комнатной температуре на сутки, после чего йодометрически определен избыток надбензойной кислоты. Определение двойных связей методом бромирования проведено по описанному методу [8].

Обсуждение результатов

Исследовалась зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 под действием перекиси бензоила при малых процентах превращения. По полученным данным, используя дифференциальное уравнение состава сополимера [9], рассчитаны относительные активности мономеров ($r_1 = 15 \pm 3,7; r_2 = 0 \pm 0,03$). Экспериментальные точки и теоретически

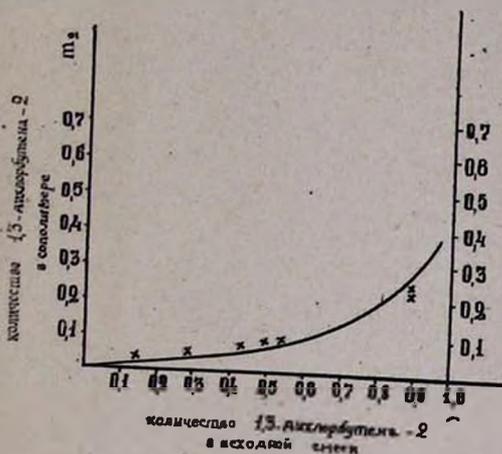


Рис. 1.

рассчитанная кривая приведены на рисунке 1. Эти данные подтверждают малую активность 1,3-дихлорбутена-2.

Определена скорость сополимеризации стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 ампульным методом. Как видно из данных рисунка 2, как и в случае сополимеризации 1,3-дихлорбутена-2 с винилацетатом, с повышением количества первого в смеси скорость сополимеризации уменьшается, что, по нашему мнению, обусловлено в основном меньшей

реакционной способностью молекулы 1,3-дихлорбутена-2 по сравнению с реакционной способностью радикала последнего.

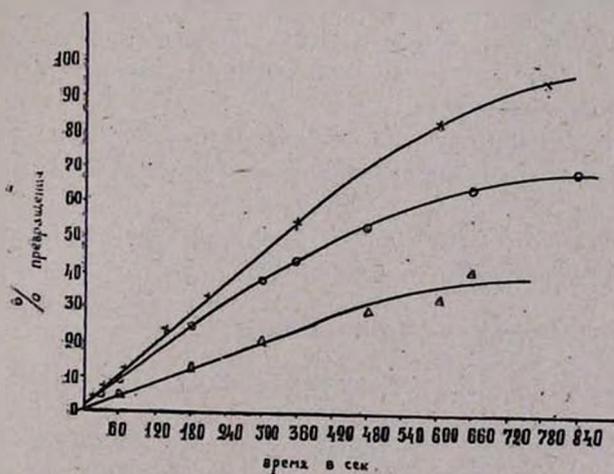


Рис. 2.

Молекулярные веса полученных сополимеров (см. табл. 1) подчиняются тем же закономерностям, что и в случае сополимеризации с винилацетатом, т. е. чем выше количество 1,3-дихлорбутена-2 в смеси, тем ниже молекулярный вес сополимера. Это можно объяс-

нить передачей цепи через молекулы 1,3-дихлорбутена-2, что подтверждается наличием прямолинейной зависимости между $[\eta]$ и $[M_1]/[M_2]$.

Интересно, что в данном случае очень большой избыток 1,3-дихлорбутена-2 (98 мол. %) не препятствует протеканию реакции, тогда как в случае сополимеризации 1,3-дихлорбутена-2 с винилацетатом при меньших содержаниях 1,3-дихлорбутена-2 полимеризация практически не протекала. Это можно объяснить тем, что при передаче цепи получаемый радикал аллилового типа может иницировать полимеризацию стирола легче, чем винилацетата, т. е. в случае стирола 1,3-дихлорбутен-2 является передатчиком цепи без ингибирования.

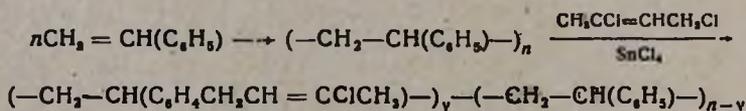
Таблица 1
Зависимость характеристической вязкости от состава исходной смеси при сополимеризации стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 под действием перекиси бензоила

Молярные доли 1,3-дихлорбутена-2		$[\eta]$ 100 мл/г (в бензоле при 30°)
в исходной смеси	в сополимере	
0,13	0,05	0,23
0,25	0,06	0,185
0,50	0,09	0,108

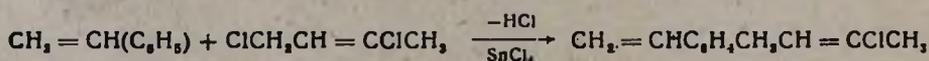
Заранее можно было ожидать, что взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом под действием катализаторов Фриделя—Крафтса будет сложным, так как возможны реакции теломеризации, сополимеризации и конденсации.

1. При протекании только теломеризации 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом на каждую двойную связь продукт содержал бы два атома хлора.

2. Если бы протекала только полимеризация стирола и конденсация 1,3-дихлорбутена-2 с полистиролом



или после конденсации стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 по реакции



имела бы место сополимеризация стирола с 3-хлор-2-бутенилстиролом, то каждому атому хлора соответствовало бы не менее одной двойной связи и имело бы место выделение эквивалентного количества хлористого водорода.

3. Если бы протекала только сополимеризация, то вышеприведенные зависимости между количеством двойных связей и содержанием хлора в продукте не соблюдались бы и реакция протекала бы без выделения хлористого водорода.

Возможно также одновременное протекание этих реакций.

Таблица 2

Зависимость содержания хлора у двойных связей в продукте реакции и количества выделившегося хлористого водорода от состава исходной смеси (полимеризация в массе при 25°, 1 мол. % SnCl₄)

Молярные доли 1,3-дихлорбутена-2 в исходной смеси	Содержание хлора в сополимере в %	Эквивалентный вес на два атома хлора	Эквивалентный вес на одну двойную связь		Количество дихлорбутена, вошедшего в сополимер в результате поликонденсации в %	Выход сополимера в %
			бромирование	окисление надбензойной кислотой		
0,95	47,00	151	581	—	0,38	18,3
0,80	35,00	203	620	602	0,12	53,7
0,67	26,69	264	800	833	—	51,0
0,50	22,40	317	893	763	2,3	59,1
0,50	—	—	769	869	0,8	64,9
0,33	5,60	1268	743	730	—	51,1

В полученном продукте определены количества хлора, а также двойных связей методами бромирования и окисления надбензойной кислотой. Одновременно определено количество выделившегося при реакции хлористого водорода (см. табл. 2). Установлена также зависимость характеристической вязкости сополимеров от состава исходной смеси мономеров (см. табл. 3).

Таблица 3

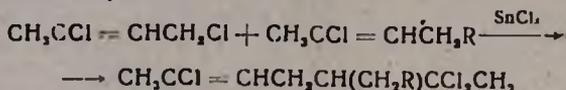
Зависимость характеристической вязкости сополимера от состава исходной смеси (полимеризация в массе при 25°, 1 мол. % SnCl₄, процент превращения ~95)

Молярные доли 1,3-дихлорбутена-2		[η] 100 мл/г (в бензоле при 30°)
в исходной смеси	в сополимере	
0,50	0,09	0,038
0,54	0,12	0,046
0,66	0,17	0,040

Данные таблиц 2 и 3 показывают, что теломеризация 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом не имеет места и что передача цепи через молекулы 1,3-дихлорбутена-2, если она имеет место, не лимитирует

молекулярного веса продукта. Данные таблицы 2 показывают, что реакция конденсации тоже является побочной: количество 1,3-дихлорбутена-2, вошедшее в состав сополимера вследствие конденсации, не превышает 2,3% от общего количества 1,3-дихлорбутена-2, содержащегося в полимере.

Таким образом, основной реакцией является сополимеризация стирола с 1,3-дихлорбутеном-2. Но при очень больших избытках 1,3-дихлорбутена-2 возможна и поликонденсация 1,3-дихлорбутена-2 с остатками 1,3-дихлорбутена-2 или с другими двойными связями сополимера согласно реакции:



Нам казалось невозможным по имеющимся у нас данным оценить вероятность протекания последней реакции. Знание структуры полученного полимера позволило бы выяснить этот вопрос. Однако, на основании ИК-спектров сополимера, этого сделать не удалось (продукт, содержащий 47% хлора, имеет три области поглощения, вероятно С—Сl-связи при 637,5; 665,6 и 668 см^{-1} и область поглощения двойной связи при 1665 см^{-1}).

Нами исследована также зависимость скорости реакции 1,3-дихлорбутена-2 со стиролом под действием четыреххлористого олова от концентрации этих реагентов в исходной смеси. Реакции проведены в ампулах при 30° в бензольном растворе. Данные рисунка 3 показывают, что с повышением концентрации катализатора (SnCl_4) реакция ускоряется (кривые 2 и 1) и индукционный период уменьшается. С увеличением концентрации 1,3-дихлорбутена-2 или уменьшением концентрации стирола индукционный период увеличивается (кривые 2—4). Согласно кривым 3 и 4, после индукционного периода скорости сополимеризации почти равны при равных концентрациях стирола и при избытке 1,3-дихлорбутена-2.

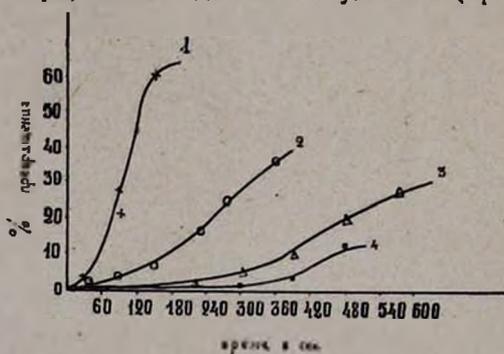


Рис. 3.

В ы в о д ы

Определением относительных активностей стирола и 1,3-дихлорбутена-2 при их сополимеризации под действием перекиси бензоила показано, что первый намного активнее второго. С повышением количества 1,3-дихлорбутена-2 в смеси характеристическая вязкость сополимера и скорость сополимеризации уменьшается.

При взаимодействии стирола с 1,3-дихлорбутеном-2 под действием четыреххлористого олова при 25—30° реакция теломеризации не имеет места, а реакция конденсации с выделением хлористого водорода имеет второстепенное значение. По всей вероятности, эта реакция является реакцией сополимеризации, но при очень больших избытках 1,3-дихлорбутена-2 может протекать и конденсация его с двойными связями сополимера без выделения хлористого водорода.

Ереванский государственный университет
Проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступило 6 XI 1963

Ս. Հ. Գուրգարյան և Ս. Հ. Սդումյան

ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ԱՆԱԳԻ ՏԵՏՐԱՔԼՈՐԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒՅՅԱՆ ՏԱԿ ՍՏԻՐՈՒԼԻ ՈՒ 1,3-ԴԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-Ի ՄԻՋԵՎ ՏԵՂԻ ՈՒՆԵՑՈՂ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՅՑՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է բենզոպերօքսիդի ազդեցության տակ ստիրոլի հետ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի ռեակցիան 70 ± 0,2°-ում: Որոշվել են նրանց հարաբերական ակտիվությունները, իբրև M_2 մոնոմեր ընդունելով 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը: Գտնված է, որ $r_1 = 15 \pm 3,7$, $r_2 = 0 \pm 0,03$: Գտնվել է, որ ռեակցիայի մեջ մտնող խառնուրդում 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի քանակն ավելացնելիս համատեղ պոլիմերացման ռեակցիայի արագությունը և համատեղ պոլիմերի մոլեկուլային կշիռը իջնում են: Եղած տվյալներից հետևում է, որ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը շղթայի փոխանցող է, սակայն ինհիբիտորային հատկություն չի ցուցաբերում:

Ուսումնասիրվել է 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի ռեակցիան ստիրոլի հետ նաև անադի տետրաքլորիդի ազդեցության տակ 25—30°-ում, մասսայում և բենզոլային լուծույթում: Միաժամանակ որոշվել են ռեակցիայի ժամանակ անջատված քլորաջրածնի քանակը, համատեղ պոլիմերի մեջ հալոգենի և կրկնակի կապերի քանակները և համատեղ պոլիմերների բնութագրական մածուցիկությունները:

Ստացված տվյալներից արված է եզրակացություն, որ 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը հիմնականում պոլիմերացվում է ստիրոլի հետ անադի տետրաքլորիդի ազդեցության տակ: Նշված ջերմաստիճաններում, տեղմերացման ռեակցիա տեղի չի ունենում, իսկ կոնդենսման ռեակցիան քլորաջրածնի անջատումով երկրորդական ռեակցիա է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Клебанский, А. Г. Саядян, М. Г. Бархударян, ЖОХ 28, 881 (1958).
2. А. Л. Клебанский, А. Г. Саядян, М. Г. Бархударян, ЖОХ 28, 569 (1958).
3. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 455 (1962).
4. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН 18 (1965), в печати.
5. Мономеры (сб. статей). ИЛ, Москва, 1951, 158.
6. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Высокотемп. хим. 5, 28 (1963).
7. Препаративная органическая химия. ГНТИХЛ, Москва, 1959, 159.
8. С. Вайбель, Идентификация органических соединений. ИЛ, Москва, 1957, 286.
9. К. Маю, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944).