

Сополимеризация некоторых замещенных аллильных соединений с винилацетатом и малеиновым ангидридом

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

Исследована радикальная сополимеризация винилацетата с 3-хлор-2-бутенил-ацетатом и с 3-хлор-2-бутенилфениловым эфиром, а также радикальная сополимеризация 1,3-дихлорбутена-2 с малеиновым ангидридом. Установлено, что при сополимеризации с винилацетатом 3-хлор-2-бутенилацетат и 3-хлор-2-бутенилфениловый эфир более активны, чем 1,3-дихлорбутен-2. Найдено, что 1,3-дихлорбутен-2 сополимеризуется с малеиновым ангидридом, с образованием сополимера почти постоянного состава, с эквимольным соотношением мономеров. Путем гидролиза этого сополимера получена полиоксиполилактонополикислота, взаимодействием с тиомочевниной и с аминами получены полиоксиполилактонополикислоты, содержащие меркапто- и аминогруппы.

Ранее нами исследовалась сополимеризация винилацетата с 1,3-дихлорбутеном-2 [1]. Для выяснения влияния структуры мономеров на их реакционную способность казалось интересным исследовать сополимеризацию винилацетата с 3-хлор-2-бутенилацетатом и 3-хлор-2-бутенилфениловым эфиром. Было интересно изучить также возможность сополимеризации 1,3-дихлорбутена-2 с малеиновым ангидридом, имеющим очень малое сродство к собственному радикалу.

Описание опытов

3-Хлор-2-бутенилацетат получен из 1,3-дихлорбутена-2 и ацетата калия в среде уксусной кислоты. Т. кип. 166—168°/680 мм, n_D^{20} 1,4430. 3-Хлор-2-бутенилфениловый эфир получен из 1,3-дихлорбутена-2, фенола и поташа в ацетоновом растворе, т. кип. 121—124°/680 мм, n_D^{20} 1,5340.

Малеиновый ангидрид марки „чистый“ использован после обычной перегонки. И использован винилацетат ректификат, т. кип. 59°/680 мм, n_D^{20} 1,3956. Сополимеризация проводилась в присутствии 2,5 мол. % инициатора перекиси бензоила при $70 \pm 0,2^\circ$ в запаянных ампулах.

Сополимеры винилацетата с 3-хлор-2-бутенилацетатом и 3-хлор-2-бутенилфениловым эфиром переосаждались из бензольных растворов очищенным бензином, а сополимеры 1,3-дихлорбутена-2 с малеиновым ангидридом переосаждались из ацетонового раствора водой, а затем, после осушки сополимера, последний переосаждался из ацетонового раствора бензином.

Гидролиз сополимера 1,3-дихлорбутена-2 и малеинового ангидрида. 33 г сополимера, содержащего 27% хлора, смешивалось с 20%-ным раствором едкого натра, содержащим 26 г NaOH; смесь нагревалась в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 20 часов. Раствор подкислялся соляной кислотой, отфильтровывался, осадок промывался дистиллированной водой. После сушки на воздухе продукт переосаждался из раствора в ацетоне очищенным бензином. Выход продукта, содержащего 3—5% хлора, 15,7 г.

Титрование сополимера 1,3-дихлорбутена-2 с малеиновым ангидридом и его гидролизата. 0,2 г сополимера (I) растворялось в 50 мл ацетона, разбавлялось 10 мл воды, оттитровывалось 0,1 н. водным раствором KOH (индикатор фенолфталеин) [2]. Эквивалентный вес кислоты найден 128, вычислен для эквимольного соотношения малеиновой кислоты и 1,3-дихлорбутена-2 120,7. При прямом титровании гидролизата сополимера 1,3-дихлорбутена-2 с малеиновым ангидридом (II) эквимольный вес кислоты найден 228, а при потенциометрическом титровании 231 ± 15.

Гидролизат (II) нагревался с избытком водного раствора KOH 3 часа, избыток оттитровывался серной кислотой (индикатор фенолфталеин). Эквивалентный вес кислоты найден 129—131, а при неводном титровании потенциометрическим методом избытка KOH гликоль-бутанольным раствором HCl — 113 ± 5 [3].

Реакция сополимера 1,3-дихлорбутена-2 и малеинового ангидрида с тиомочевинной. 6 г сополимера и 5,32 г тиомочевины растворялось в 30 мл метанола, раствор нагревался в колбе с обратным холодильником в течение 21 часа, затем добавлялось 10,8 г KOH, растворенных в 10 мл воды, смесь нагревалась в атмосфере азота в течение 2 часов. Раствор подкислялся соляной кислотой, растворители удалялись в вакууме водоструйного насоса, остаток промывался дистиллированной водой 3 раза, растворялся в спирте и осаждался эфиром. Выход 2,6 г. Найдено %: S 6,26—6,85, Cl 2,38—2,39.

Реакция сополимера 1,3-дихлорбутена-2 и малеинового ангидрида с триметиламином и диизобутиламином. Смесь 9,5 г сополимера и 34 г 20%-ного раствора триметиламина оставлялась при комнатной температуре на 3 суток, после чего нагревалась в колбе с обратным холодильником на водяной бане 17 часов. После удаления спирта остаток растворялся в 20%-ном растворе KOH и осаждался соляной кислотой. Остаток промывался дистиллированной водой, сушился. Выход 6,2 г. Найдено %: N 2,67.

Таким образом, из 9,5 г сополимера и 22,7 г диизобутиламина получено 7,6 г продукта, содержащего 2,5% азота и 10,2% хлора.

Результаты опытов и их обсуждение

Данные о зависимости состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации винилацетата с 3-хлор-2-бутенилацетатом и с 3-хлор-2-бутенилфениловым эфиром сведены в таблицы 1 и 2.

Состав сополимеров определен по данным анализа на хлор.

Таблица 1

Зависимость состава сополимера винилацетата и 3-хлор-2-бутенилацетата от состава исходной смеси

Молярные доли 3-хлорбутенилацетата в исходной смеси	Время в часах	% превращения	% Cl в сополимере	Молярные доли 3-хлор-2-бутенилацетата в сополимере
0,133	0,25	6,28	3,20	0,08
0,27	0,4	3,2	3,82	0,10
0,40	1,0	5,0	6,66	0,18
0,42	—	—	6,12	0,17
0,53	3,0	6,8	7,95	0,23
0,56	—	—	9,40	0,27
0,73	17,5	5,3	12,6	0,37

Таблица 2:

Зависимость состава сополимера винилацетата и 3-хлор-2-бутенилфенилового эфира от состава исходной смеси

Молярные доли 3-хлорбутенилфенилового эфира в исходной смеси	Время в часах	% превращения	% Cl в сополимере	Молярные доли 3-хлор-2-бутенилфенилового эфира в сополимере
0,15	0,5	8,6	2,40	0,05
0,26	6,0	9,3	3,60	0,09
0,30	20	10,2	4,66	0,13
0,40	30	2,1	7,09	0,19
0,50	32	1,9	7,10	0,20
0,53	21	1,6	9,00	0,28
0,60	32	2,0	7,7	0,24

По данным таблиц 1 и 2, определены [4] относительные активности мономеров, значения которых приведены в таблице 3.

Таблица 3

Константы сополимеризации винилацетата (M_1) с приведенными мономерами (M_2) при 70°C

M_2	r_1	r_2
3-хлор-2-бутенилацетат	$2,6 \pm 0,7$	$0,03 \pm 0,03$
3-хлор-2-бутенилфениловый эфир	$2,8 \pm 0,8$	$-0,02 \pm 0,03$
1,3-дихлорбутен-2*	$4,8 \pm 0,9$	0,0

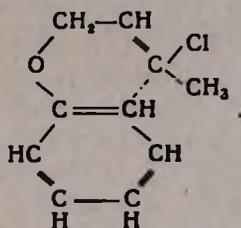
* Температура сополимеризации 80°

Для сравнения в таблице 3 приведены также константы сополимеризации винилацетата с 1,3-дихлорбутеном-2. Хотя в последнем случае сополимеризация проведена при 80°, сравнение констант со-

полимеризации, приведенных в таблице 3, имеет смысл, поскольку состав этого сополимера почти не изменяется при изменении температуры от 50 до 80° [1].

Из данных таблицы 3 следует, что 1,3-дихлорбутен-2 при соединении с радикалом винилацетата менее активен, чем 3-хлор-2-бутинилацетат и 3-хлор-2-бутенилфениловый эфир.

Разницу активностей этих соединений объяснить индукционными влияниями хлор-, ацетат- и фенокси групп трудно, так как индукционные влияния этих групп должны изменять реакционную способность в обратном направлении (хлорметильная группа более электроотрицательна, чем фенокси- и ацетоксиметильная группы [5]). Разница активностей может быть обусловлена особым пространственным расположением фенокси- (или ацетатной) группы и двойной связи 3-хлорбутенильной группы 3-хлор-2-бутенилфенилового эфира и 3-хлор-2-бутинилацетата, в случае которых возможна стабилизация полученного радикала и облегчение реакции с радикалом вследствие взаимодействия следующего типа:



Как показали наши опыты, 1,3-дихлорбутен-2 сополимеризуется с малеиновым ангидридом. Данные о зависимости состава этого сополимера от состава исходной смеси мономеров приведены в таблице 4.

Таблица 4

Зависимость состава сополимера малеинового ангидрида и 1,3-дихлорбутена-2 от состава исходной смеси

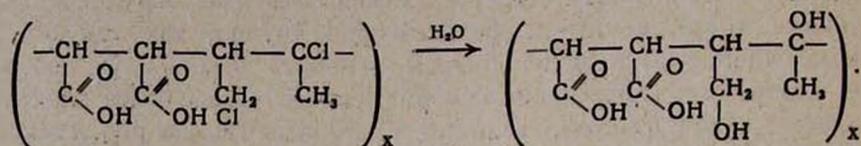
Молярные доли 1,3-дихлорбутена-2 в исходной смеси	Время в часах	% превращения	% Cl в сополимере	Молярные доли 1,3-дихлорбутена-2 в сополимере
0,14	18	8,4	22,6	0,39
0,20	11	27,0	27,0	0,46
0,33	29	48,0	24,0	0,41
0,50	25	54,0	27,42 ± 1,72	0,47 ± 0,03
0,67	24	12,0	26,7	0,40

* В сополимере рассчитаны молярные доли не малеинового ангидрида, а малеиновой кислоты, так как ангидрид при обработке водой гидролизуется.

Данные таблицы 4 показывают, что состав полученного сополимера почти не зависит от состава исходной смеси мономеров, и соотношение мономеров в сополимере приблизительно равно 1:1. Вследствие легкой гидролизваемости хлора в сополимере при обработке

последнего водой часть хлора, вероятно, удаляется, и количество хлорсодержащего компонента в сополимере оказывается немного ниже молярного соотношения.

Так как при сополимеризации двойная связь 1,3-дихлорбутена-2 переходит в одинарную связь, то оба его атома хлора становятся активными и могут легко гидролизываться:



Поскольку в гидролизате имеются благоприятные структурные условия для образования лактонных циклов, то интересно было проверить это предположение. С этой целью гидролизат подвергнут как прямому титрованию, так и титрованию после трехчасового нагревания со щелочью. При прямом титровании найден эквивалентный вес кислоты 228 (индикатор фенолфталеин), при потенциометрическом титровании — 231 ± 15 . Другая проба гидролизата нагрета с избытком водного раствора гидроокиси калия, и избыток щелочи оттитрован серной кислотой (индикатор фенолфталеин). Эквивалентный вес кислоты найден 129—131. При неводном титровании [3] избытка щелочи потенциометрическим методом гликоль-бутанольным раствором хлористого водорода найден эквивалентный вес 113 ± 5 .

Из этих данных следует, что в сополимерном гидролизате около половины карбоксильных групп находятся в связанном виде, т. е. что они внутримолекулярно прореагировали со спиртовыми группами с образованием лактонных циклов.

Сополимер малеинового ангидрида и 1,3-дихлорбутена-2 реагирует с тиомочевинной, дибутил- и триметиламинами с образованием (после соответствующей обработки) сополимеров, содержащих тиоловые аминокгруппы. При этом часть хлора гидролизуется.

Ереванский государственный университет

Проблемная лаборатория кинетики
полимеризационных процессов

Поступило 23 VI 1965

**ՎԻՆԻԼԱՑԵՏՍԻ ԵՎ ՄԱԼԵՆԱԹՔՎԻ ԱՆԶԻԴԻԴԻ ՀԵՏ
ՄԻ ՔԱՆԻ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱԼԼԻԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ**

Ս. Հ. Դուրգարյան, Ս. Ս. Գրիգորյան և Հ. Հ. Զալիկյան

Ա մ փ ո փ ո մ

Հետազոտված է վինիլացետատի համատեղ պոլիմերացումը 3-քլոր-2-բուտենիլացետատի և 3-քլոր-2-բուտենիլֆենիլթերի հետ ու 1,3-դիքլորբու-

տեն-2-ի համատեղ պոլիմերումը մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ բնագործի պերօքսիդի ազդեցութեան տակ 70°C -ում, մասսայում: Վինիլացետատը 3-քլոր-2-բուտենիլացետատի (M_2) հետ համատեղ պոլիմերացվելիս $r_1 = 2,6 \pm 0,7$, $r_2 = 0,0$, իսկ 3-քլոր-2-բուտենիլֆենիլեթերի (M_2) դեպքում՝ $r_1 = 2,8 \pm 0,8$, $r_2 = 0,0$: 1,3-Դիքլորբուտեն-2-ը մալեինաթթվի հետ առաջացնում է համարյա կալուն բաղադրութեամբ պոլիմեր, որը պարունակում է այդ մոնոմերները համարյա էկվիմոլարին քանակութեամբ: Ստացված պոլիմերը ենթարկված է սապոնացման և ստացված է պոլիօքսիպոլիթթու, որի մոլեկուլում առաջանում են ներմոլեկուլային լակտոնային օղակներ: Կապված և ազատ կարբօքսիլ խմբերի քանակը որոշված է անջուր տիտրումով: 1,3-Դիքլորբուտեն-2-ի և մալեինաթթվի անհիդրիդի համատեղ պոլիմերը ռեակցիայի մեջ է մտնում նաև թիոմիզանլութի և ամինների հետ, տալով միացութիւններ, որոնք պարունակում են մերկապտա- և ամինախմբեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 455 (1962).
2. С. Вайбель, «Идентификация органических соединений». ИЛ, Москва, 1957, 161.
3. III. Р. Палит, М. Н. Дас, Р. Г. Момоя-джулу, «Неводное титрование», Госхимиздат, Москва, 1958, 80.
4. F. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1594 (1944).
5. А. А. Дургарян, С. А. Титанян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 263 (1960).