

Изучение совместной полимеризации 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3 со стиролом, метилметакрилатом и хлоропреном

Г. Е. Крбекия, Э. Г. Синянян и А. Н. Акопян

Исследована совместная полимеризация 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3 со стиролом, метилметакрилатом и хлоропреном. Изучена скорость сополимеризации мономеров при различных молярных соотношениях и определены константы относительных активностей мономеров. Установлено, что в реакциях сополимеризации с указанными мономерами тетрахлорбутадиен является неактивным компонентом ($r_1=0$).

Отмечено сильное ингибирующее действие тетрахлорбутадиена на скорость полимеризации стирола, метилметакрилата и — в меньшей степени — хлоропрена.

1,1,2,3-Тетрахлорбутадиен-1,3 (ТХБ) был синтезирован, независимо друг от друга, Акопяном с сотрудниками [1] и Стюартом [2] дегидрохлорированием 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана. Это соединение оказалось неспособным к отдельной полимеризации. После длительного нагревания мономер превращается в димер как в присутствии, так и в отсутствии инициатора [1]. Однако, наши работы показали, что он может участвовать в реакциях сополимеризации с другими мономерами. В запатентованной работе Стюарта сообщается о получении сополимеров этого вещества со стиролом и хлоропреном, обладающих высокой прочностью и морозостойкостью.

Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей сополимеризации ТХБ со стиролом (С), хлоропреном (Х) и метилметакрилатом (ММА).

Экспериментальная часть

1,1,2,3-Тетрахлорбутадиен-1,3 получен по разработанной в лаборатории методике [1]. Продукт подвергали двукратной перегонке в вакууме и отбирали фракцию с т. кип. $64^\circ/19$ мм; n_D^{20} 1,5255.

Стирол—промышленный продукт—очищали двукратной перегонкой и отбирали фракцию с т. кип. $60^\circ/40$ мм; n_D^{20} 1,5462.

Метилметакрилат—промышленный продукт—подвергали двукратной перегонке и отбирали фракцию с т. кип. $96^\circ/680$ мм; n_D^{20} 1,4150.

Хлоропрен—промышленный продукт—очищали двукратной перегонкой и отбирали фракцию с т. кип. $55,5^\circ/680$ мм; n_D^{20} 1,4588.

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

Для изучения совместной полимеризации смеси мономеров, взятых в различных молярных соотношениях, содержащие 0,1 мол. % перекиси бензоила, помещали в ампулы из стекла пирекс, из которых перед запаиванием эвакуировали воздух и заменяли азотом, свободным от кислорода. Сополимеризацию проводили в термостате при температуре 80°. Образовавшиеся сополимеры осаждали из реакционной смеси спиртом, после чего очищали двукратным осаждением спиртом из бензольного раствора и высушивали в вакууме при 45—50° до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по результатам элементарного анализа на хлор и углерод. Результаты опытов приведены в таблицах 1, 2, 3.

Таблица 1

Сополимеризация тетрахлорбутадиена (M_1) со стиролом
(время сополимеризации 25 час.)

№№ оп.	Состав исходной смеси			Конверсия, %/час	Содержание хлора в со- полимере, %	Мол. доля ТХБ в со- полимере, m_1
	ТХБ, г	С, г	мол. доля ТХБ, (M_1)			
1	0,8605	4,0458	0,106	0,38	14,64	0,118
2	1,5156	3,5222	0,189	0,319	20,24	0,169
3	2,4371	3,0433	0,303	0,37	27,70	0,2555
4	3,1792	2,5604	0,402	0,374	31,00	0,281
5	3,9519	2,1408	0,500	0,389	36,00	0,344
6	5,3770	1,2539	0,698	0,260	41,66	0,412
7	6,9683	0,4161	0,9008	0,016	53,26	0,582

Таблица 2

Сополимеризация тетрахлорбутадиена (M_1) с метилметакрилатом

№№ оп.	Состав исходной смеси			Время сополи- мериза- ции, час.	Конверсия, %/час	Содержа- ние хлора в сополи- мере, %	Мол. доля ТХБ в сополи- мере, m_1
	ТХБ, г	ММА, г	Мол. доля ТХБ, (M_1)				
1	0,9279	4,1883	0,103	40	0,41	8,7	0,065
2	1,7402	3,6853	0,197	40	0,183	14,73	0,1133
3	2,5178	3,0792	0,297	40	0,123	22,2	0,182
4	3,2642	2,5875	0,396	40	0,036	26,46	0,225
5	4,0553	2,1645	0,494	175	0,00954	29,34	0,255
6	5,4497	1,2201	0,703	175	с л е д ы		
7	6,800	0,3718	0,905	175	с л е д ы		

Сополимеризация тетрахлорбутадиена (M_1) с хлоропреном

№№ оп.	Состав исходной смеси			Время сополимеризации, час.	Конверсия, %/час.	Содержание хлора в сополимере, %	Мол. доля ТХБ в сополимере, m_1
	ТХБ, г	Х, г	Мол. доля ТХБ, (M_1)				
1	1,0268	4,1367	0,103	0,5	36,2	43,62	0,0462
2	2,7888	2,9528	0,303	0,5	28,2	45,18	0,075
3	4,3121	2,4611	0,447	0,5	17,38	48,03	0,123
4	4,9579	1,5320	0,602	0,5	8,52	—	—
5	5,7659	1,1778	0,700	0,5	5,62	52,50	0,210
6	6,2101	0,7378	0,802	2,0	2,5	56,97	0,314
7	6,9201	0,3729	0,895	28	0,103	60,49	0,411

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

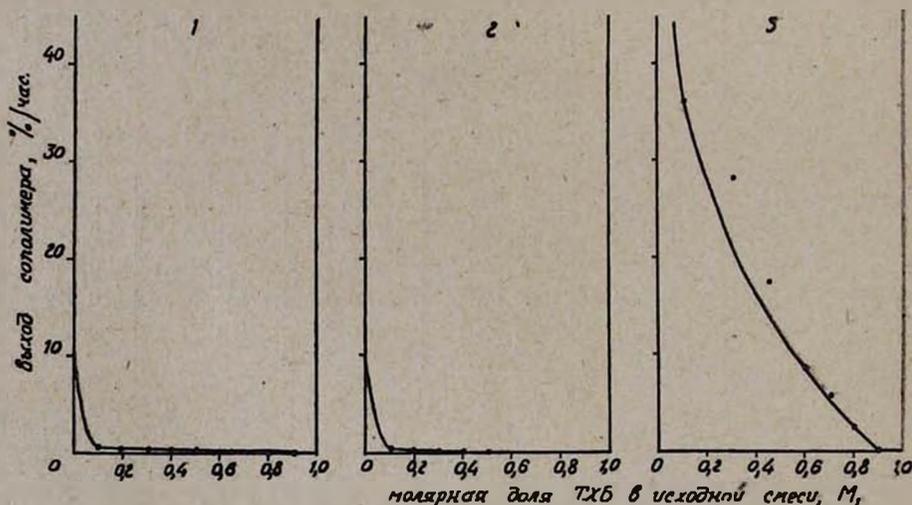


Рис. 1. Кривые зависимости скорости сополимеризации от состава исходной смеси мономеров для систем: ТХБ—С (1), ТХБ—ММА (2) и ТХБ—Х (3).

Константы относительных активностей мономеров r_1 и r_2 определяли графическим решением известного уравнения Майо и Льюнса [3]:

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

а также методом Файнмана и Росса. Результаты приведены в таблице 4.

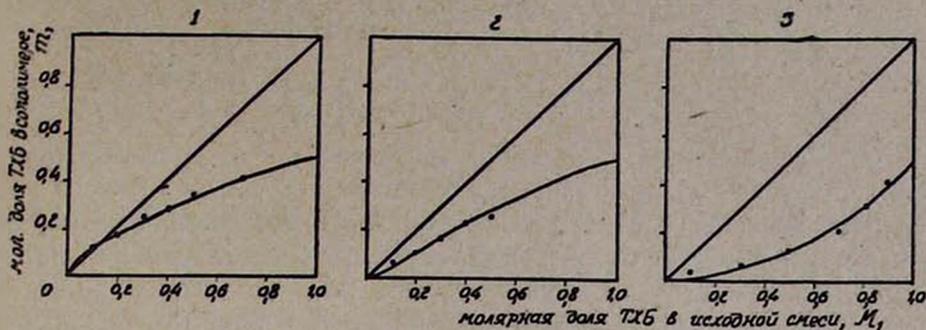


Рис. 2. Кривые зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси для систем: (ТХБ—С (1), ТХБ—ММА (2) и ТХБ—Х (3).

Таблица 4

Значение относительных активностей

Мономерная пара M_1 M_2	Метод Майо и Льюиса		Метод Файнмана и Росса	
	r_1	r_2	r_1	r_2
ТХБ—С	0	0,70	0	0,68
ТХБ—ММА	0	1,65	0	1,70
ТХБ—Х	0	5	0	5

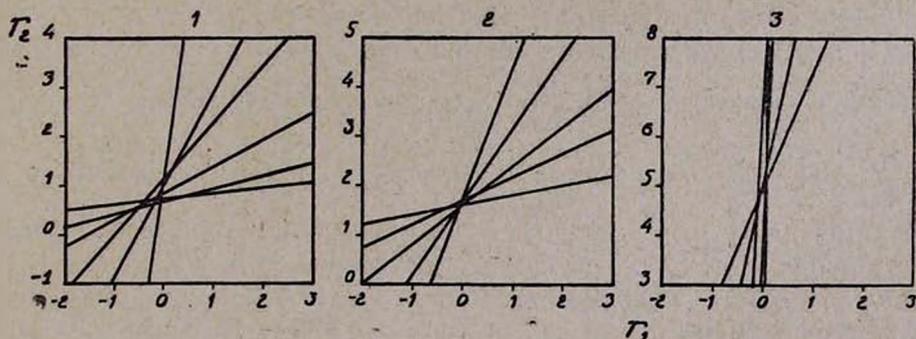
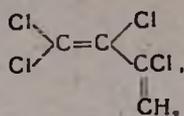


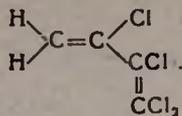
Рис. 3. Определение относительных активностей мономерных пар ТХБ—С (1), ТХБ—ММА (2) и ТХБ—Х (3).

Обсуждение результатов

Неспособность к полимеризации 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3 легко объяснить, исходя из его структуры. ТХБ является ненасыщенным соединением с двумя сопряженными двойными связями; в одном конце имеет свободную метиленовую группу, в другом — водороды метиленовой группы замещены атомами хлора. Если рассмотреть каждую двойную связь в отдельности, то мономер принимает вид четырехзамещенного (I) и двузамещенного (II) этиленов:



I



II

Соединения указанных типов неспособны к раздельной полимеризации по механизму 1,2 и 3,4 из-за стерических затруднений [4], вследствие большого объема заместителей. Полимеризация не может происходить и в 1,4 положении, так как двойная связь становится очень устойчивой ввиду экранирующего действия атомов хлора, и сопряженность не играет почти никакой роли в процессе раздельной полимеризации.

Однако, ТХБ, как показывают наши опыты, способен к совместной полимеризации. При 80° в присутствии 0,1 мол. % перекиси бензоила образуются сополимеры со стиролом и метилметакрилатом, но скорость сополимеризации резко уменьшается по сравнению со скоростями раздельной полимеризации этих мономеров.

При 0,1 молярной доле ТХБ в исходной смеси выход сополимера со стиролом составляет 0,38%/час и с ММА—0,41%/час. При молярной доле ТХБ в исходной смеси, равной 0,5 и более, смесь желтеет с заметным выделением хлористого водорода. Получение лучших выходов при сополимеризации с хлоропреном объясняется очень высокой скоростью раздельной полимеризации хлоропрена, хотя и в этом случае сильно сказывается замедляющее действие ТХБ, и кривая зависимости скорости от состава исходной смеси сильно падает.

Константы относительных активностей показывают, что скорость присоединения мономера ТХБ к своему радикалу равна 0 ($r_1 =$

$= \frac{k_{11}}{k_{12}} = 0$) у всех изученных систем, что свидетельствует о неспособности мономера к раздельной полимеризации. Из анализа состава сополимеров (рис. 2) и значений относительных активностей (табл. 4) видно, что все эти мономеры являются гораздо более активными, чем ТХБ, и сополимеры обогащаются вторым компонентом при всех соотношениях исходных смесей для систем ТХБ—ММА и ТХБ—Х. При сополимеризации со стиролом имеется момент азеотропии при молярной доле ТХБ, равной 0,17.

Известно [5], что мономеры с сопряженными двойными связями, а именно, хлорсодержащие соединения, являются очень активными компонентами в реакциях совместной полимеризации, а мономеры винилового типа — менее активными. Малая активность ТХБ указывает на то, что этот мономер в реакциях сополимеризации ведет себя как виниловое соединение. Колесников с сотрудниками [6] показали, что 1,1,2-трихлорбутadiен-1,3 также имеет низкую активность ($r_1 = 0,07$; $r_2 = 1,18$) при сополимеризации со стиролом. Структурное

сходство этого мономера с ТХБ очевидно, и значения относительных активностей для обоих мономеров хорошо согласуются.

Институт органической химии
АН АрмянССР

Поступило 1 VII 1965

1,1,2,3-ՏԵՏՐԱՔԼՈՐԲՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԱՏԻՐՈԼԻ, ՄԵԹԻԼՍԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ԵՎ ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՀԵՏ

Գ. Ե. Կրբեկյան, Է. Հ. Սիբաճյան և Ա. Ն. Հակոբյան

Ա մ փ ո փ ու մ

1,1,2,3-Տետրաքլորբուտադիեն-1,3-ը (ՏՔԲ) առանձին պոլիմերացման չի ենթարկվում, բայց դիտված է, որ ընդունակ է այլ մոնոմերների հետ համատեղ պոլիմերվելու: Այս աշխատանքում ուսումնասիրված են նրա համատեղ պոլիմերման օրինաչափությունները ստիրոլի, մեթիլմեթակրիլատի և քլորապրենի հետ 80°-ում, ընդհանուր, 0,1% բենզոլի պերքսիդի ներկայությամբ:

Դիտված է, որ քլորապրենի և մեթիլմեթակրիլատի հետ համատեղ պոլիմերիչս, ստացված պոլիմերները հարստանում են վերոհիշյալ կոմպոնենտներով՝ վերցրած ամեն մի սկզբնական հարաբերության նկատմամբ, իսկ ստիրոլով հարստանում է վերջինիս 16 մոլային տոկոսից բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում:

Որոշվել են հետազոտված սիստեմաներում մոնոմերների հարաբերական ակտիվության գործակիցները: Երեք դեպքում էլ տետրաքլորբուտադիենի հարաբերական ակտիվությունը հավասար է 0-ի, իսկ ստիրոլի, մեթիլմեթակրիլատի և քլորապրենի համար՝ համապատասխանորեն 0,7, 1,65 և 5-ի:

Այս տվյալներից երևում է, որ չնայած իր զուգորդված դիենային կապերին, տետրաքլորբուտադիենն իր ակտիվությամբ նման է վինիլային մոնոմերներին:

Ուսումնասիրված է նաև ՏՔԲ-ստիրոլ, ՏՔԲ-մեթիլմեթակրիլատ և ՏՔԲ-քլորապրեն մոնոմերային սիստեմների համատեղ պոլիմերման սկզբնական արագությունների կախվածությունը մոնոմերների սկզբնական կոնցենտրացիայից և դիտված է, որ ՏՔԲ-ն խիստ արգելակում է ստիրոլի և մեթիլմեթակրիլատի պոլիմերացումը, իսկ քլորապրենի պոլիմերման արագությունն աստիճանաբար նվազում է ՏՔԲ-ի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 33, 2965 (1963).
2. С. А. Stewart, Патент США, 3058, 960, (1962), С. А.: 58, 3583, (1963).
3. F. M. Lewis, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594, (1950).
4. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений. Москва, 1958, 178.
5. T. Alfrey, Y. Bohrer, H. Mark, Copolymerization, N. Y., 1952.
6. Г. С. Колесников, А. П. Сунрун, Т. А. Соболева, В. А. Ершова, В. А. Бондарева, Высокомоле. соед., 4, 743 (1962).