ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXV, № 2, 1972

УДК 542.962.6+547.391.1

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ γ-ХЛОРКРОТИЛАКРИЛАТОВ

Э. Ц. ГЕВОРКЯН, А. Г. САЯДЯН и С. Г. МАЦОЯН

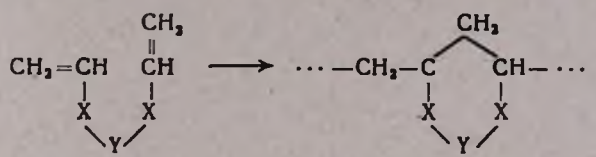
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 4 VI 1971

Изучены полимеризация γ-хлоркротилакрилатов и свойства полученных полимеров. Найдено, что в условиях радикальной полимеризации образуются линейно-циклические растворимые полимеры.

Рис. 3, табл. 3, библ. ссылок 6.

Как известно, полимеризация диеновых систем с изолированными двойными связями в положениях 1, 6 протекает по меж- и внутримолекулярному механизму с образованием циклических линейных полимеров по общей схеме [1]:



Циклическая полимеризация несопряженных диенов широко изучена. Получены полимеры, обладающие ценными техническими свойствами [2], в частности, из аллилакрилатов получены термостойкие полимеры, размягчающиеся при 400—450° [3].

С целью получения новых типов хлорсодержащих акриловых полимеров в настоящей работе изучена способность к циклической полимеризации γ-хлоркротилакрилата и γ-хлоркротилметакрилата. Синтез этих мономеров осуществлен [4] на основе 1,3-дихлорбутена-2—отхода производства хлоропренового каучука.

Можно было ожидать, что γ-хлоркротилакрилаты, как соединения с двумя несопряженными двойными связями, при полимеризации могут образовать как линейно-циклические, так и разветвленно-сшитые полимеры. Наши исследования показали, что полимеризация хлоркротилакрилатов в массе в присутствии катализаторов типа Фриделя-Крафтса ($TiCl_4$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$) протекает очень быстро и приводит к образованию трехмерного полимера, нерастворимого в обычных органических растворителях, а полимеризация в присутствии радикальных инициаторов, например перекиси бензоила, направлена в сторону образования линейных растворимых полимеров.

Результаты исследования оптимальных условий радикальной полимеризации хлоркротилакрилатов в массе и растворе (бензол, толуол),

влияние температуры и инициатора на выход полимера приведены на рисунках 1—3. Как и следовало ожидать, полимеризация этих мономеров в массе протекает с намного большей скоростью, чем в растворе. При этом кинетические кривые до максимального значения глубины превращения имеют плавный ход, т. е. не наблюдается ускорения полимеризации образования полимера (гель-эффект).

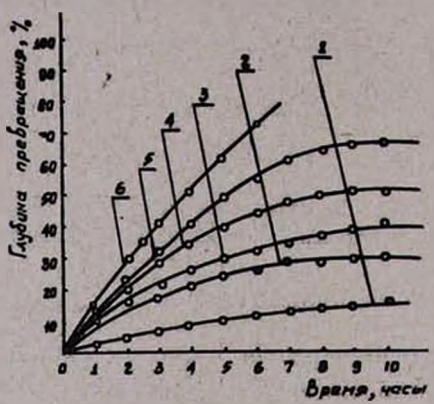


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации γ-хлоркротилакрилата в толуольном растворе при 80°, $[M]=0{,}5972$ *моль/л*, концентрация ПБ: 1—0,5; 2 — 1,0; 3—1,5; 4 — 2,0; 5 — 2,5; 6 — 3,0 моль. % (от мономера).

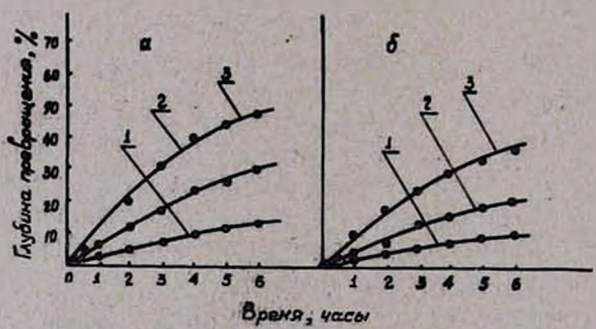


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации в толуольном растворе; а) γ-хлоркротилакрилата при: 1—40; 2—60; 3—80° и б) γ-хлоркротилметилакрилата при: 1 — 40; 2 — 60; 3 — 80°; $[M]=0{,}5972$ *моль/л*; $[J]=0.01192$ *моль/л*.

Для уточнения порядка реакции относительно мономера и инициатора были поставлены опыты при различных начальных концентрациях хлоркротилакрилатов ([M]) и перекиси бензоила ([J], ПБ) в строго определенных условиях и определены скорости полимеризации (V).

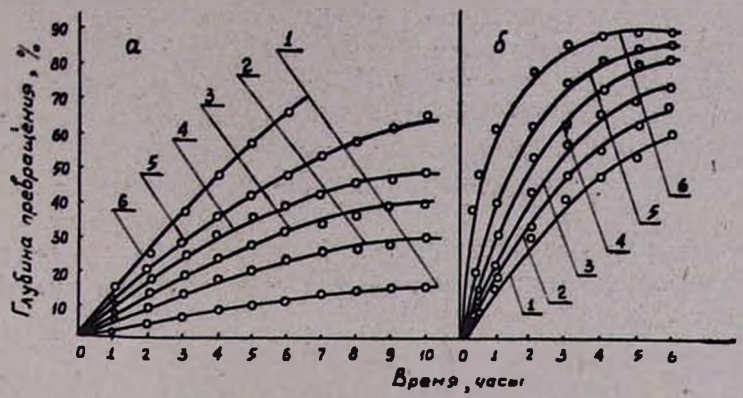


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации γ-хлоркротилметакрилата при 80°: а) в толуольном растворе, [*M*]=0,5359; б) в массе, концентрация ПБ: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5; 4 — 2,0; 5 — 2,5; 6 — 3,0 моль. % (от мономера).

Таблица 1

Полимеризация γ-хлоркротилакрилата в бензольном растворе при концентрации перекиси бензоила 0,0206 *моль/л* (0,5 вес. % от смеси раствора), температура 80°

[*M*], *моль/л* (%)	Глубина превращения, % (время, *мин*)				$v \cdot 10^{-4}$, *моль/л·сек*
	10	20	30	40	
1,37 (20)	3,6	7,2	10,8	14,56	0,84
2,0 (30)	4,0	8,15	12,0	15,1	1,03
3,43 (50)	4,5	8,77	9,90	15,6	2,22

По данным таблицы 1 построен график зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации мономера. Найдено, что наклон прямой, соответствующий порядку реакции, практически равен единице.

Таблица 2

Полимеризация γ-хлоркротилакрилата в бензольном растворе при 80°, концентрация мономера 0,5972 *моль*, продолжительность полимеризации 1 час

$[J] \cdot 10^{-2}$, *моль/л*	0,59	0,89	1,19	1,49	1,791
$V \cdot 10^{-4}$, *моль/л·сек*	1,666	1,871	2,133	2,39	2,62

На основании данных таблицы 2 построен график зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации инициатора. Оказалось, что наклон прямой равен 0,51, и в пределах точности из-

мерений совпадает с теоретической величиной 0,5 при обрыве реакционных цепей путем взаимодействия полимерных радикалов.

Таким образом, найдено, что скорость полимеризации (в растворе) описывается уравнением первого порядка по мономеру и пропорциональна концентрации инициатора в степени 1/2, что является следствием бимолекулярного обрыва реакционных цепей.

Полученные полимеры—белые стекловидные гранулы, хорошо растворимые в бензоле, толуоле, но не растворимые в петролейном эфире, метаноле. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ (в бензоле при 20°) полимеров при различных условиях полимеризации приведены в таблице 3.

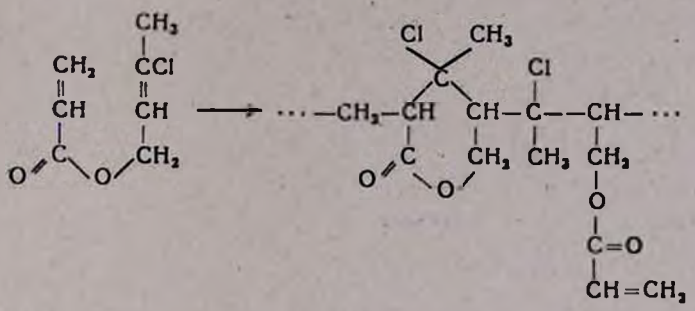
Таблица 3

Влияние условий полимеризации на характеристическую вязкость ($[\eta]$) и степень ненасыщенности образующихся полимеров

Мономер	Условия полимеризации	Продолжительность полимеризации, час	Глубина превращения, %	$[\eta]$ полимера	Степень ненасыщенности полимера, %
γ-Хлоркротилакрилат	в блоке при 80°, $[J]$=0,1 моль. % ПБ	с ш и в а е т с я			
	в бензольном растворе, $[M]$=10%, $[J]$=2 моль. % ПБ при 40°	3	7,25	0,45	13,60
	то же	6	12,60	0,45	13,55
	при 60°	3	17,50	0,42	13,78
	то же	6	30,00	0,43	13,25
	при 80°	3	27,50	0,35	13,22
	то же	10	50,50	0,32	13,05
γ-Хлоркротилметакрилат	в блоке $[J]$=0,2 моль. % ПБ при 40°	3	31,80	0,75	16,95
	то же	6	50,20	0,76	16,50
	при 60°	3	45,20	0,70	16,32
	то же	6	64,80	0,72	16,75
	при 80°	3	82,20	0,63	16,88
	то же	6	84,00	0,62	16,15
	в бензольном растворе $[M]$=10%, $[J]$=2 моль. % ПБ при 80°	3	52,60	0,48	14,00
		6	84,50	0,45	14,10

Очищенные образцы полученных растворимых полимеров содержали от 13 до 17% двойных связей из возможных 50%, вычисленных для полимеров в случае полимеризации по винильному механизму. Количественное содержание двойных связей определяли бромид-броматным способом. Полученные данные (табл. 3) указывают, что при радикальной полимеризации хлоркротилакрилатов в массе и растворах степень циклизации полимерных звеньев значительна (66—74%). Как и следовало ожидать, степень циклизации в растворе больше, чем в массе. Со-

держание двойных связей в полимерах отражается на ИК спектрах. Полосы поглощения при 1610, 974 и 988 $см^{-1}$ (соответственно для C=C— и —C—H— в >C=CH) отчетливо указывают на присутствие двойных связей. Совокупность этих данных, а также отсутствие в полимерах полос поглощения при 1665 и 890 $см^{-1}$, характерных для структуры $-\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{Cl}{\underset{|}{C}}-CH_3$ мономеров, говорят в пользу частичного протекания полимеризации по винилиденовой, а не по винильной двойной связи. Вероятность такой альтернативы увеличивается также при учете большой полярности хлорвинилиденовой двойной связи, легко вступающей в кажущуюся сополимеризацию. Таким образом, радикальная полимеризации γ-хлоркротилакрилатов протекает главным образом по циклическому механизму, что можно представить схемой:



Экспериментальная часть

γ-Хлоркротилакрилат (т. кип. 56—58°/3 *мм*; n_D^{20} 1,4668; d_4^{20} 1,1023) и γ-хлоркротилметакрилат (т. кип. 68—70°/3 *мм*; n_D^{20} 1,4672; d_4^{20} 1,0756) очищали двукратной перегонкой [4].

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах, как описано раньше [5—6].

Образовавшийся полимер освобождали от непрореагировавшего мономера переосаждением или перегонкой с водяным паром и сушили при 30—50° в вакууме (5—10 *мм*) до постоянного веса.

Исследование кинетики проводили в дилатометрах с калиброванными капиллярами. Мономеры, содержащие соответствующее количество инициатора, предварительно освобождали от растворенных газов методом замораживания и оттаивания в глубоком вакууме. Заполненные дилатометры помещали в проточный термостат, в котором поддерживалась желаемая температура с точностью ±0,1°. Нулевую отметку в капиллярах устанавливали с момента движения мениска в обратном направлении (уменьшение объема). Пересчетный коэффициент при данной температуре вычисляли определением (методом осаждения) количества полимера, образовавшегося в двух параллельных опытах. Характеристическую вязкость полимеров определяли, используя бензольные

растворы (20°); степень ненасыщенности полимеров определяли бромированием в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, одновременно являющейся растворителем.

γ-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼԱԿՐԻԼԱՏՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Է. Ց. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է զանգվածում և լուծույթում γ-քլորկրոտիլակրիլատի և γ-քլորկրոտիլմեթակրիլատի պոլիմերացման ընդունակությունը իոնային կատալիզատորների և ռադիկալային հարուցիչի ներկայությամբ։

Յույց է տրված, որ պոլիմերացումն ընթանում է անլուծելի տարածական պոլիմերների առաջացմամբ, մինչդեռ ռադիկալային հարուցիչների ներկայությամբ՝ պոլիմերացումը հանգեցնում է լուծելի գծային-ցիկլիկ պոլիմերների առաջացման։ Գտնված է, որ ռադիկալային պոլիմերացման դեպքում պոլիմերացման ընդհանուր արագությունն ուղիղ համեմատական է մոնոմերի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին և հարուցիչի կոնցենտրացիայի քառակուսի արմատին։ Քիմիական և սպեկտրալ եղանակով որոշված է առաջացած պոլիմերների կառուցվածքը։

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. Г. Мацоян*, Усп. хим., 35, 70 (1966).
2. *М. М. Котон*, Усп. хим., 31, 153 (1962).
3. *С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. А. Чолакян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 2, 178 (1965).
4. *Э. Ц. Геворкян, А. Г. Саядян, С. Г. Мацоян*—в печати.
5. *С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян, М. Г. Аветисян*, Высокомол., соед., 3, 562 (1961).
6. *С. Г. Мацоян, Л. М. Акопян*, Высокомол. соед., 3, 1311 (1961).