

О ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

С. Л. ЭНФИАДЖЯН, Л. А. САРКИСЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН,
 А. А. СААКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 II 1977

Как известно, гексахлорбутadiен-1,3 не способен к полимеризации [1]. С другой стороны 2-хлорбутadiен-1,3 легко полимеризуется по обоводно-радикальному механизму, но не сополимеризуется с винилацетатом из-за сильного различия реакционной способности обоих мономеров и их радикалов. Известно также, что гексахлорбутadiен не сополимеризуется со стиролом [2], в этой системе получается практически чистый гомополимерный полистирол.

В настоящей работе приведены результаты радикальной сополимеризации гексахлорбутadiена (ГХБ) с винилацетатом (ВА).

ВА и ГХБ предварительно очищали 2-кратной перегонкой: мономеры обладали следующими показателями: ВА, т. кип. 72,6—72,7°/760 мм, d_4^{20} 0,9342, n_D^{20} 1,3956; ГХБ, т. кип. 90—91°/12 мм, d_4^{20} 1,6820, n_D^{20} 1,5557.

Изучение сополимеризации ВА с ГХБ проводили в массе, в запаянных стеклянных ампулах, в среде азота, в присутствии перекиси бензоила (0,5 мол. % от общего количества мономеров), при 80°. Полученные продукты освобождали от непрореагировавших мономеров либо перегонкой с водяным паром, либо растворением в ацетоне и осаждением петролейным эфиром с дальнейшей сушкой осадков в вакууме при 45—50° до постоянного веса.

Исходное соотношение концентраций мономеров варьировали в пределах от 99:1 до 1:99 мол. %. Состав продуктов сополимеризации определяли по данным элементного анализа на содержание хлора.

Исходя из малого содержания звеньев ГХБ, средневязкостные молекулярные массы определяли из значений характеристических вязкостей бензолных растворов с применением уравнения для поливинилацетата: $[\eta] = 5,63 \cdot 10^{-4} M_v^{0,62}$ [3].

Как видно из данных таблицы, с увеличением содержания ГХБ в исходной смеси до 10 мол. % его содержание в сополимере увеличивается до 6—7 мол. %; при дальнейшем увеличении доли ГХБ его содержание в продукте не меняется.

Результаты сополимеризации ГХБ с ВА в массе

Содержание ГХБ в исходной смеси, мол. %	Средняя скорость сополимеризации, %/час	Содержание в продукте		[η], в бензоле при 30°, ол/г	Среднегеометрическая мол. масса, \bar{M}_v
		хлора, вес. %	звеньев ГХБ, мол. %		
0	100 за 0,5 часа	—	—	0,547	65880
1	43,2	8,67	3,77	0,324	28290
3	25,7	9,40	4,12	0,230	16280
5	21,1	12,44	5,61	0,185	11460
10	9,3	14,25	6,53	0,122	5846
20	6,9	14,25	6,53	0,060	1864
30	6,1	14,78	6,81	0,055	1614
40	2,3	14,80	6,89	0,028	—
50	1,4	15,15	7,00	0,022	—
60	0,74	15,80	7,35	0,020	—
70	0,26	15,00	6,93	*	—
80	0,10	15,65	7,30	*	—
90	0,02	15,65	7,22	*	—

* [η] не удалось определить из-за низкой вязкости продукта.

Однако во всем интервале исследованных составов увеличение доли ГХБ в исходной смеси мономеров приводит к сильному уменьшению как молекулярной массы продукта, так и скорости процесса. При содержании ГХБ в смеси более 90 мол. % полимерный продукт выделить не удастся.

Таким образом, при взаимодействии ГХБ с ВА в массе в условиях радикальной сополимеризации имеет место ингибирование с передачей цепи и образованием низкомолекулярных сополимеров, содержащих до 16—19 вес. % (6—7 мол. %) гексахлорбутADIеновых звеньев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Коган, Усп. хим., 33, 396 (1964).
2. T. Alfrey, Jr., J. Bohrer, H. Haas, J. Polymer. Sci., 5, 719 (1950).
3. Накадзима Акио, Кобунси Кагаку, 11, 142 (1954).