

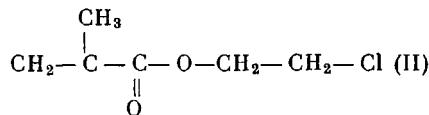
**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА СПОСОБНОСТЬ
К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

A. И. Волкова, М. М. Котон, М. Н. Савицкая

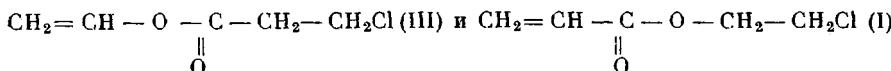
Несмотря на то, что литература, посвященная непредельным сложным эфирам, достаточно обширна, вместе с тем число исследований по изучению влияния их химического строения на способность к полимеризации недостаточно. С этой целью нами были получены некоторые алкилакрилаты и сложные виниловые эфиры и изучена кинетика полимеризации этих мономеров при 60, 70 и 80° дилатометрическим методом в присутствии перекиси бензоила (0,1 вес. %) в качестве инициатора полимеризации (рис. 1, а, б и в). При этом было показано, что по скорости полимеризации изученные соединения образуют следующий ряд: этилакрилат (VII) > *n*-пропилакрилат (VI) > *n*-бутилакрилат (V) > β-хлорэтилакрилат (I) > *n*-винилбутират (IV) > винил-β-хлорпропионат (III) > β-хлорэтилметакрилат (II).

Скорость полимеризации акрилатов уменьшается по мере удлинения алкильного радикала и особенно при введении атома хлора в β-положение в спиртовую группу, как, например, в случае β-хлорэтилакрилата (I). Особенно резкое снижение скорости полимеризации наблюдается при введении метильной группы в α-положение в винильную группу [1].

Как видно из рис. 1, а, β-хлорэтилметакрилат (II)

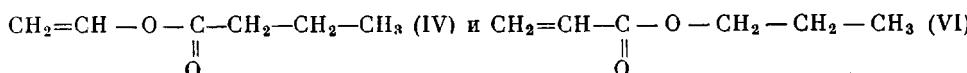


полимеризуется медленнее всех изученных непредельных сложных эфиров, по-видимому, благодаря возникновению пространственных препятствий процессу полимеризации. Сопоставление изомерных сложных виниловых эфиров и соответствующих акрилатов:



показывает, что по своему химическому строению они отличаются характером связи винильной группы с карбонильным кислородом.

Данные кинетики полимеризации (рис. 1, б) показывают, что эти непредельные сложные эфиры, а также другие два изомерных сложных эфира



имеют различную скорость полимеризации.

Виниловые сложные эфиры (III, IV) полимеризуются с меньшей скоростью, чем изомерные им акриловые эфиры (I, VI), что, по-видимому,

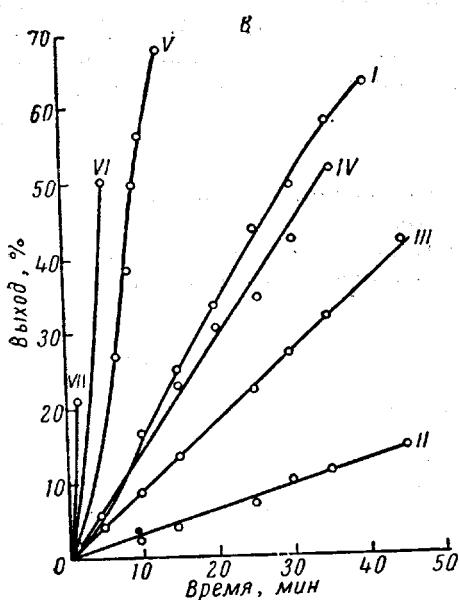
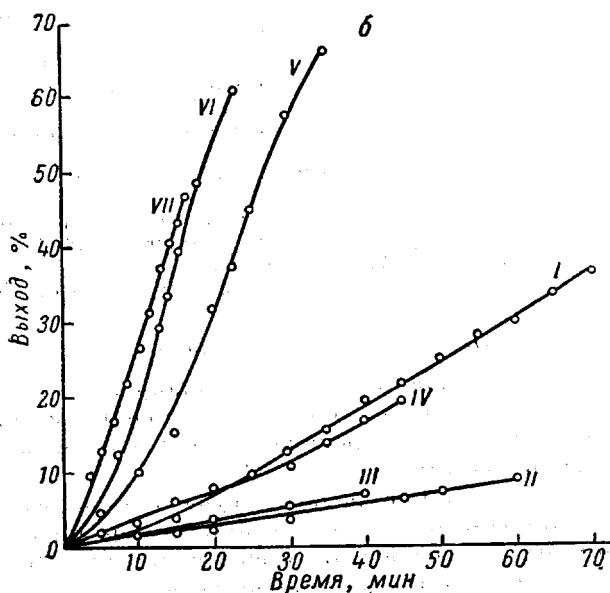
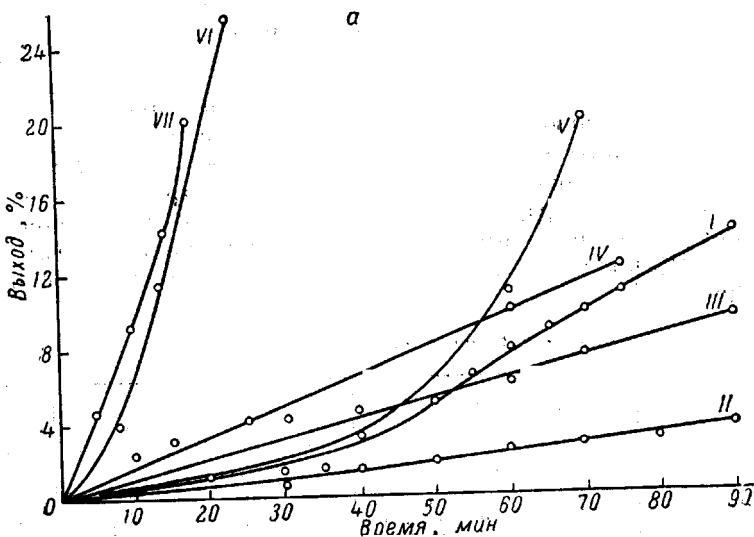


Рис. 1. Кинетика полимеризации: а — при 60° ; б — при 70° ; в — при 80°
I — β -хлорэтилакрилат; II — β -хлорэтиметилакрилат; III — винил- β -хлорпропионат; IV — n -винилбутират; V — n -бутилакрилат; VI — n -пропилакрилат; VII — этилакрилат

объясняется уменьшением сопряжения винильной группы с карбонильной, благодаря наличию между ними эфирного кислорода — O .

Из двух изученных сложных виниловых эфиров винил- β -хлорпропионат (III) полимеризуется медленнее, чем винилбутират (IV), благодаря наличию в алкильном радикале атома хлора вместо метильной группы. Аналогичная зависимость имеет место у алкилакрилатов. Так, β -хлорэтилакрилат (I) полимеризуется медленнее, чем n -пропилакрилат (VI) и n -бутилакрилат (V).

Свойства непредельных сложных эфиров

Мономер	Т. кип., °C/м.m		d_4^{20}		n_D^{20}		$R M_D$	
	найдено	по литературным данным	найдено	по литературным данным	найдено	по литературным данным	найдено	вычислено
β -Хлорэтилакрилат	64—65/18	64—66/20	1,1433	—	1,4450	1,4490	31,31	31,34
β -Хлорэтилметакрилат	70,5—71,0/ 12—13	60/7,5	1,098	1,106	1,4470	1,4517	36,05	35,96
Винил- β -хлорпропионат	52/12	47—48/9	1,1352	—	1,4430	—	31,41	31,34
n -Винилбутират	115	112—113	0,8999	0,9121	1,4065	1,4057	31,19	31,09
n -Бутилакрилат	54/25	35/8	0,9065	0,8998	1,4180	1,4190	35,57	35,71
n -Пропилакрилат	49/45	44/40	0,9034	0,9078	1,4100	1,4130	31,26	31,09
Этилакрилат	40/20	103	0,932	0,9234	1,4064	1,4068	26,38	26,48

Экспериментальная часть¹

β -Хлорэтилакрилат, этилакрилат, n -пропилакрилат и n -бутилакрилат получали переэтерификацией метилакрилата [1] соответствующими спиртами. Виниловые эфиры β -хлорпропионовой и масляной кислот получали ацидозом винилацетата [2].

Получение β -хлортиламетакрилата осуществляли взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с этиленхлоргидрином [3]. Свойства синтезированных мономеров приведены в таблице. Кинетику полимеризации мономеров непредельных сложных эфиров изучали дилатометрическим методом в стеклянных ампулах (после замораживания в твердой углекислоте, многократной откачки и заполнения азотом). Выход полимеров определяли переосаждением из бензольного раствора в метанол. После переосаждения полимеры высушивали до постоянного веса при 60°.

Выводы

1. Установлено, что эфиры акриловой кислоты полимеризуются быстрее, чем изомерные им виниловые эфиры.

2. Введение в алкильную группу непредельного сложного эфира атома хлора, а также удлинение алкильного радикала замедляют процесс полимеризации.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Rehberg, C. Fischer, J. Org. Chem., 12, 266, 1947.
2. R. Adelman, J. Org. Chem., 14, 1057, 1949.
3. Е. Н. Ростовский, С. Н. Ушаков, А. Н. Баринова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 59.

¹ При участии Г. Л. Коган.

THE EFFECT OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF SOME UNSATURATED
ESTERS UPON THEIR POLYMERIZATION CAPACITY

A. I. Volkova, M. M. Koton, M. N. Savitskaya

S u m m a r y

It has been found that the esters of acrylic acid polymerize more rapidly than their isomeric vinylesters. The incorporation of a chlorine atom into the alkyl group of the unsaturated ester as well as lengthening of the radical slows down the polymerization process.