

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

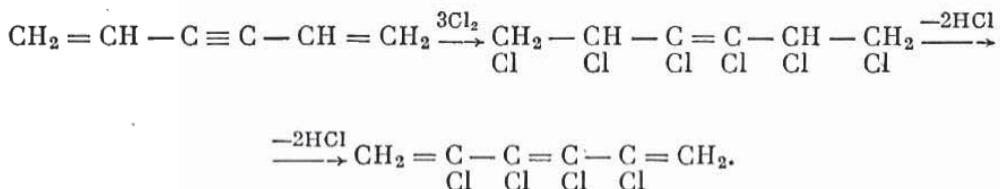
1963

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНА
И ЕГО ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ

VIII. ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*транс-2,3,4,5-Тетрахлоргексатриена-1,3,5 со стиролом,
акрилонитрилом и винилацетатом**A. H. Акопян, Г. Е. Крбекян*

В одном из предыдущих сообщений [1] был описан синтез *цикло-* и *транс-*2,3,4,5-тетрахлоргексатриенов-1,3,5 из дивинилацетилена хлорированием последнего и дегидрохлорированием образовавшихся 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексенов-3 по схеме:



Там же было отмечено, что 2,3,4,5-тетрахлоргексатриен-1,3,5 (ТХГТ), особенно его *транс*-изомер, проявляет большую склонность к радикальной полимеризации и, благодаря тому обстоятельству, что в образовавшемся политетрахлоргексатриене ($-\text{CH}_2\text{CCl} = \text{CClCCl} = \text{CClCH}_2-$)_n двойные связи с обеих сторон экранированы атомами хлора, спшивание линейных молекул в трехмерную структуру не происходит, в результате чего получается растворимый в органических растворителях (кроме спиртов, ацетона и петролейного эфира) термопластичный полимер, отличающийся, подобно поливинилхлориду, большой химической стойкостью.

Приведенные выше обстоятельства побудили нас более основательно изучить этот новый мономер. Следует отметить, что в то время, как полимеризация винильных и диеновых мономеров широко и всесторонне изучается, область полимеризации и сополимеризации триенов вообще, и в частности соединений, аналогичных ТХГТ, совершенно не затронута. Это, возможно, объясняется тем, что полимеризация изученных до настоящего времени триенов с сопряженными двойными связями приводит к полимерам трехмерной структуры, что затрудняет изучение процесса и продуктов их полимеризации.

Для изучения поведения *транс*-ТХГТ в реакциях сополимеризации мы исследовали его сополимеризацию со стиролом (С), акрилонитрилом (АН) и винилацетатом (ВА). Были определены скорости сополимеризации, константы относительных активностей (r_1 и r_2), а также состав и свойства полученных сополимеров.

Экспериментальная часть

Кристаллический транс-тетрахлоргексатриен высокой степени чистоты с т. пл. 17°; d_4^{20} 1,4176; n_D^{20} 1,5379, MR_D 47,975 получали из неочищенного продукта многократным замораживанием, частичным оттаиванием и декантацией.

Стирол: промышенный продукт подвергали двукратной фракционированной перегонке в вакууме в атмосфере азота и отбирали фракцию ст. кип. 60°/40 мм; n_D^{20} 1,5465.

Акрилонитрил: промышенный продукт очищали двукратной перегонкой и отбирали фракцию ст. кип. 73,5°/680 мм; n_D^{20} 1,3907.

Винилацетат: промышенный продукт подвергали двукратной перегонке и отбирали фракцию ст. кип. 69°/680 мм; n_D^{20} 1,3955.

Перекись бензоила ст. пл. 103° получали переосаждением из хлорформенного раствора добавлением двукратного количества метанола.

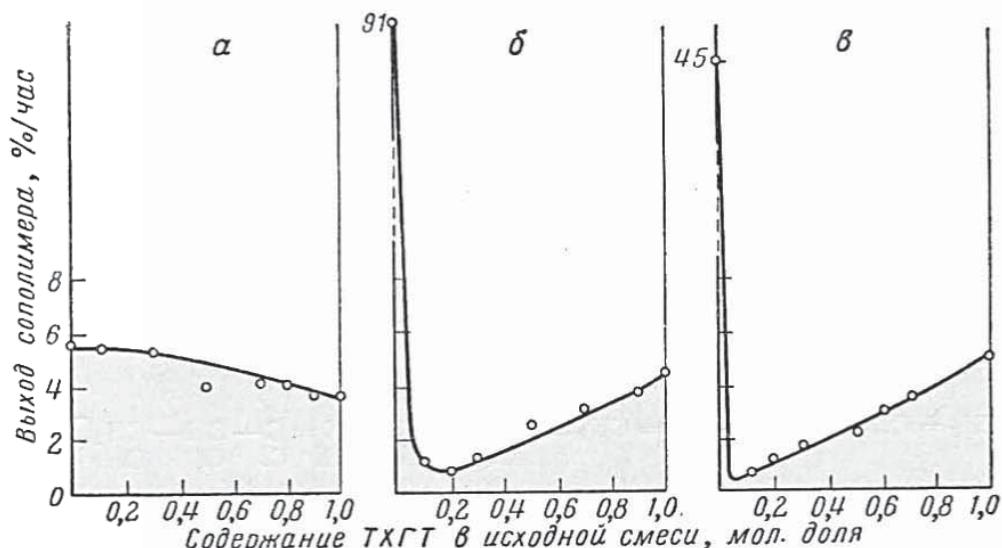


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации ТХГТ от состава исходной смеси мономеров:
α — со стиролом; *β* — с акрилонитрилом; *γ* — с винилацетатом

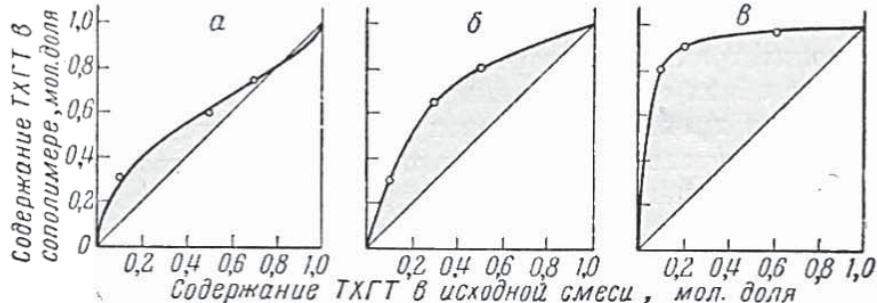


Рис. 2. Влияние состава исходной смеси мономеров на состав сополимеров:

α — ТХГТ — стирол; *β* — ТХГТ — акрилонитрил; *γ* — ТХГТ — винилацетат

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 запайванием воздух эвакуировали и заменяли азотом, свободным от кислорода.

Сополимеризацию проводили в термостате при 70°; процесс прерывали при достижении степени превращения, не превышающей 6%; необходимую продолжительность нагревания устанавливали предварительными опытами. Образовавшийся сополимер осаждали из реакционной смеси спиртом,

после чего сополимеры со стиролом и винилацетатом очищали двукратным осаждением метиловым спиртом из раствора в бензole, а сополимер с акрилонитрилом осаждали из раствора в смеси бензола с диметилформамидом. Выделенные сополимеры высушивали в вакууме при 60° до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по результатам элементарного анализа на хлор. Результаты опытов приведены в табл. 1, 2 и 3 и на рис. 1 и 2.

Таблица 1

Сополимеризация тетрахлоргексатриена со стиролом

(Температура 70°, 0,1 мол. % перекиси бензоила, продолжительность сополимеризации 60 мин.)

Состав исходной смеси			Конверсия, %/час.	Содержание Cl в сополимере, %	Молярная доля TXGT в сополимере (m_1)
TXGT, г	стирол, г	молярная доля TXGT (M_1)			
—	5,2202	—	5,60	—	—
1,0908	5,0803	0,0929	5,50 *	33,63	0,3370
3,2526	3,6539	0,296	5,33	44,09	0,4997
5,4639	2,5802	0,503	4,02 *	49,40	0,5994
7,6160	1,5688	0,697	4,24 *	55,82	0,7405
8,7101	1,0208	0,803	4,17	59,15	0,8248
9,8080	0,5334	0,900	3,78	63,63	0,9521
—	—	1,0	3,70	—	1,0

* Результаты этих опытов использованы для определения относительных активностей.

Таблица 2

Сополимеризация тетрахлоргексатриена с акрилонитрилом

(Температура 70°, 0,1 мол.% перекиси бензоила, продолжительность сополимеризации 90 мин.)

Состав исходной смеси			Конверсия, %/час.	Содержание Cl в сополимере, %	Молярная доля TXGT в сополимере (m_1)
TXGT, г	акрилонитрил, г	молярная доля TXGT (M_1)			
—	5,3107	—	—	—	—
1,9720	4,8470	0,090	1,64 *	40,85	0,2904
3,2692	3,2334	0,197	1,208	51,70	0,4832
4,3720	2,5271	0,296	0,925 *	57,54	0,6500
5,4541	1,3255	0,500	3,605 *	63,10	0,7950
7,6352	0,8130	0,695	4,494	—	—
9,8240	0,2892	0,895	4,64	—	—
10,9202	—	1,0	6,6	—	1,0

* См. сноска к табл. 1.

Таблица 3

Сополимеризация тетрахлоргексатриена с винилацетатом

(Температура 70°, 0,1 мол. % перекиси бензоила)

Состав исходной смеси			Время, мин.	Конверсия, %/час.	Содержание Cl в сополимере, %	Молярная доля TXGT в сополимере (m_1)
TXGT, г	винилацетат, г	мол. доля TXGT (M_1)				
—	4,3200	—	60	45,0	—	—
1,1014	3,8757	0,1004	225	0,33 *	59,01	0,2081
2,1828	3,4407	0,200	225	1,13 *	62,29	0,1029
3,3348	3,0184	0,302	120	1,62	63,72	0,0526
5,4618	2,1495	0,500	110	2,23	64,33	0,0304
6,5498	1,7225	0,603	100	2,86 *	64,55	0,0226
8,7300	0,8580	0,286	70	3,42	—	—
7,2667	—	1,0	60	4,83	—	1,0

* См. сноска к табл. 1.

Константы относительных активностей мономеров r_1 и r_2 определяли графическим решением известного уравнения Майо и Льюиса [2]

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

результаты которого суммированы в табл. 4.

Таблица 4
Константы относительных активностей мономеров

Мономер M_1	Мономер M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
TXGT	Стирол	$0,84 \pm 0,13$	$0,21 \pm 0,08$	0,176
То же	Акрилонитрил	$4,05 \pm 0,45$	$0,20 \pm 0,05$	0,810
» »	Винилацетат	32 ± 2	$0,013 \pm 0,013$	0,416

Относительные активности мономеров к радикалу тетрахлоргексатриена ($1/r_1$) выражаются следующими величинами:

Мономеры	Радикал TXGT
TXGT	1
Стирол	1,2
Акрилонитрил	0,25
Винилацетат	0,03

Данные, приведенные в таблицах и на рисунках, показывают следующее. В системах сополимеризации TXGT — АН и TXGT — ВА, где по значениям $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$, образования азеотропного полимера не наблюдается. Полимерные радикалы, оканчивающиеся акрилонитрильным и винилацетатным звеном, быстрее реагируют с мономерным TXGT, чем со своим мономером, вследствие чего эти сополимеры при любом исходном соотношении мономеров всегда обогащены тетрахлоргексатриеном. Что касается системы TXGT-С, то здесь как r_1 , так и r_2 меньше 1. Полимерный радикал, оканчивающийся звеном тетрахлоргексатриена, в 1,2 раза быстрее реагирует с мономерным стиролом, чем со своим мономером, а радикал, оканчивающийся стирольным звеном, в 4,5 раза быстрее реагирует с мономерным TXGT, вследствие чего в конечном итоге сополимер в широком интервале соотношений исходных мономеров обогащен TXGT. Однако эта система, как и можно было ожидать, образует азеотроп, содержащий 83% TXGT; при более высоком содержании TXGT сополимер обогащается стиролом.

Согласно приведенным выше данным, по относительной активности к радикалу TXGT мономеры располагаются в следующем порядке: стирол $>$ TXGT $>$ акрилонитрил $>$ винилацетат.

Величины произведений констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2$ (табл. 4) свидетельствуют о том, что чередуемость мономеров в сополимерах растет в ряду TXGT—АН $<$ TXGT—ВА $<$ TXGT—С.

Как видно из табл. 1—3 и рис. 1, TXGT сополимеризуется со стиролом, акрилонитрилом и винилацетатом с различной скоростью. Со стиролом скорость сополимеризации повышается с увеличением молярной доли стирола в исходной смеси мономеров, а в системах TXGT — АН и TXGT — ВА наблюдается ингибирующее действие малых количеств TXGT на скорость раздельной полимеризации второго мономера, что особенно заметно в системе TXGT — ВА. Аналогичное явление описано в литературе [3—5] и свойственно таким системам мономеров, у которых константы относительных активностей сильно отличаются друг от друга ($r_1 \gg 1$ и $r_2 \ll 1$).

Как было показано, полимерные радикалы АН[·] и ВА[·] более склонны к присоединению к мономерному TXGT, чем к своим мономерам, и в слу-

чае небольшого содержания ТХГТ в исходной смеси мономеров вероятность встречи указанных радикалов с ним снижается, что вызывает замедление реакции. С увеличением содержания ТХГТ скорость сополимеризации возрастает, достигая в пределе скорости раздельной полимеризации ТХГТ.

Полученные сополимеры ТХГТ со стиролом, акрилонитрилом и винилакетатом хорошо растворяются в обычных органических растворителях, кроме спиртов, ацетона и петролейного эфира, что указывает на их линейное строение. Однако растворимость сополимера с акрилонитрилом в бензоле по мере повышения содержания в нем звеньев акрилонитрила понижается и для его растворения требуется добавление к бензолу диметилформамида.

Выводы

1. Исследована реакция сополимеризации *транс*-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 со стиролом, акрилонитрилом и винилацетатом.
2. Изучена скорость сополимеризации мономеров при различных молярных соотношениях и определены константы относительных активностей мономеров.
3. Установлено, что в реакциях сополимеризации с указанными мономерами тетрахлоргексатриен является более активным, чем стирол, акрилонитрил и винилацетат.
4. Показано, что по отношению к радикалу тетрахлоргексатриена по своей активности мономеры распределяются в следующем порядке: стирол > ТХГТ > акрилонитрил > винилацетат.
5. Отмечено ингибирующее действие тетрахлоргексатриена на скорость полимеризации акрилонитрила и, особенно, винилацетата, являющиеся функцией относительных активностей мономеров.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
28 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, Изв. АН АрмССР, **13**, 155, 1960.
2. F. M. Lewis, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
3. T. Alfrey, J. Bohr, H. Mark, Copolymerization, N.-Y., 1952, p. 206—9.
4. А. Д. Абкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд. АН СССР, 1955, стр. 338.
5. J. R. Tichy, J. Polymer. Sci., **33**, 353, 1958.

STUDIES IN THE CHEMISTRY OF DIVINYLAACETYLENE
AND ITS DERIVATIVES. VIII. COPOLYMERIZATION
OF *TRANS*-2,3,4,5-TETRACHLOROHEXA-1,3,5-TRIENE WITH STYRENE,
ACRYLONITRILE AND VINYL ACETATE

A. N. Akopyan, G. E. Krbekyan

Summary

The copolymerization of a new monomer containing three conjugated double bonds, *trans*-2,3,4,5-tetrachlorohexa-1,3,5-triene (TCHT) with styrene, acrylonitrile and vinyl acetate has been investigated. The following monomer reactivity ratios for the monomer pairs have been calculated: TCHT — styrene $r_1 = 0.84$, $r_2 = 0.21$; TCHT — acrylonitrile $r_1 = 4.5$, $r_2 = 0.20$; TCHT — vinyl acetate $r_1 = 32$, $r_2 = 0.013$. The monomer activity decreases in the following order: TCHT > styrene > acrylonitrile > vinyl acetate. The monomer activity towards the TCHT polymer radical diminishes in the following order: styrene > TCHT > acrylonitrile > vinyl acetate. It has been shown that in the copolymerization with acrylonitrile and vinyl acetate small amounts of tetrachlorohexatriene act as inhibitor. The resulting copolymers are readily soluble in common organic solvents, excepting alcohols, acetone and ligroin.