

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

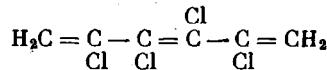
№ 5

1963

678.76

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНА
И ЕГО ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХIX. ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРАНС-2,3,4,5-ТЕТРАХЛОР-
ГЕКСАТРИЕНА-1,3,5 С МЕТИЛАКРИЛАТОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ*А. Н. Акопян, Г. Е. Крбекян, Э. Г. Синанян*

транс-2,3,4,5-Тетрахлоргексатриен-1,3,5 (TXGT) — новый мономер, синтезированный в нашей лаборатории из дивинилацетилена путем его хлорирования в 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексен-3 и дегидрохлорирования последнего спиртовым раствором едкого натра. По структуре



он по центру молекулы является вполне симметричным соединением, а заимещение у краевых двойных связей не является симметричным.

В предыдущих сообщениях были изложены синтез и некоторые свойства TXGT [1], а также результаты исследования реакции его сополимеризации со стиrolом (С), акрилонитрилом (АН) и винилацетатом (ВА) [2].

Для всесторонней характеристики нового мономера, изучения его поведения в реакциях сополимеризации с другими мономерами и определения его места в многочисленной семье мономеров мы продолжили исследование реакций его сополимеризации с метилакрилатом (МА) и метилметакрилатом (ММА).

На основании полученных данных были вычислены факторы активности *Q* (удельная активность) и *e* (полярность) мономерного TXGT.

Экспериментальная часть

Кристаллический *транс*-тетрахлоргексатриен высшей степени чистоты с т. пл. 17°, n_D^{20} 1,5379 [2] получали из неочищенного продукта путем его многократного замораживания, частичного оттаивания и декантации.

Метилакрилат — промышленный продукт подвергали двукратной фракционной перегонке и отбирали фракцию с т. кип. 76°/680 мм, n_D^{20} 1,4040.

Метилметакрилат — промышленный продукт очищали двукратной перегонкой; отбирали фракцию с т. кип. 96°/680 мм, n_D^{20} 1,4150.

Перекись бензоила с т. пл. 103° получали осаждением из раствора в хлороформе двукратным количеством метанола.

Для изучения сополимеризации смесь мономеров в различных молярных соотношениях, содержащую 0,1 мол. % перекиси бензоила, помещали в ампулы из стекла «Пирекс», из которых перед запайанием воздух эвакуировали и заменили азотом, свободным от кислорода.

Сополимеризацию проводили при 70° с обрывом процесса при достижении степени превращения, не превышающим 6%; необходимую продолжительность нагревания устанавливали предварительными опытами. Сополимеры осаждали из реакционной смеси спиртом, после чего очищали двукратным осаждением метиловым спиртом из бензольного раствора и высушивали в вакууме при 60° до постоянного веса.

В табл. 1—3 приведены результаты сополимеризации и определения относительных активностей по уравнению Майо и Льюиса [3] для низких конверсий графическим методом.

Таблица 1

Сополимеризация ТХГТ с МА

Опыт, №	Мол. доля ТХГТ в исходной смеси, M_1	Время сополимеризации, мин	Конверсия, %/час	Содержание Cl в сополимере, %	Мол. доля ТХГТ в сополимере, m_1
1	—	40	Нерастворим	—	[—]
2*	0,1003	77	2,86	32,18	0,279
3	0,1937	77	2,99	40,01	0,385
4*	0,3058	77	3,02	51,62	0,602
5*	0,4979	65	4,22	57,90	0,761
6	0,7023	65	5,17	62,21	0,895
7	0,8993	65	5,86	64,05	0,958
8	1,0	65	6,30	64,96	1,0

* Данные этих опытов использованы при составлении графиков относительных активностей.

Таблица 2

Сополимеризация ТХГТ с ММА
(Продолжительность сополимеризации 60 мин.)

Опыт, №	Мол. доля ТХГТ в исходной смеси, M_1	Конверсия, %/час	Содержание Cl в сополимере, %	Мол. доля ТХГТ в сополимере, m_1
9	—	9,60	—	—
10*	0,0984	8,12	21,24	0,182
11	0,1924	6,44	30,29	0,286
12	0,2908	5,53	39,62	0,417
13*	0,5061	5,19	53,0	0,668
14*	0,6988	4,87	58,93	0,815
15	0,8981	4,92	63,1	0,936
16	1,0	5,10	65,02	1,0

* См. сноску к табл. 1.

Таблица 3

Константы относительных активностей мономеров

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
TXGT	MA	$3,17 \pm 0,27$	$0,27 \pm 0,04$	0,855
TXGT	MMA	$1,82 \pm 0,075$	$0,465 \pm 0,05$	0,845

Таблица 4

Факторы активности Q и e

M_1	M_2	r_1	r_2	Факторы активности				Ссылка на литературу
				Q_1	e_2	Q_2	e_1	
TXGT	C	0,84	0,21	1,0	-0,8	1,66	0,52	[1,5]
TXGT	AH	4,05	0,21	0,5	1,2	1,48	0,74	[1,5,6]
TXGT	BA	32,0	0,013	0,023	-0,3	1,50	0,56	[1,5,6]
TXGT	MA	3,17	0,27	0,42	0,6	1,97	1,00	[5,6]
TXGT	MMA	1,82	0,47	0,72	0,4	1,86	0,8	[5,6]

На основании этих и ранее [1] полученных значений констант сополимеризации для систем ТХГТ — С, ТХГТ — АН, ТХГТ — ВА, ТХГТ — МА и ТХГТ — ММА мы вычислили факторы активности Q и e , характеризующие мономер ТХГТ, графическим решением системы уравнений Алфрея и Прайса [4].

$$\lg Q_1 = \lg Q_2 + \lg r_1 + (e_1^2 - e_1 e_2) \cdot 0,4343 \quad (1)$$

$$\lg Q_1 = \lg Q_2 - \lg r_2 - (e_2^2 - e_1 e_2) \cdot 0,4343$$

В табл. 4 приведены результаты подсчета величин Q и e .

Значения для АН и ВА являются средними величинами, подсчитанными нами из литературных данных [1, 5, 6]. Расчеты в статью не включены. Средние значения факторов активности АН и ВА были определены путем сопоставления всех кривых, полученных при графическом решении системы уравнений (1), и выбором той области, где угол пересечения кривых наиболее близок к прямому.

Обсуждение результатов

При рассмотрении реакций сополимеризации МА и ММА с различными мономерами замечается большая активность мономера ММА по сравнению с МА (например, в реакциях со стиролом и винилацетатом [5]). Аналогично ведут себя эти мономеры при сополимеризации с ТХГТ. Как видно из табл. 1 и 2, в случае системы ТХГТ — ММА состав сополимеров ближе к составу исходной смеси мономеров, чем в случае системы ТХГТ — МА.

Как показывают значения относительных активностей мономерных пар ТХГТ — МА ($r_1 = 3,17$; $r_2 = 0,27$) и ТХГТ — ММА ($r_1 = 1,82$; $r_2 = -0,46$; табл. 3), ТХГТ является более активным компонентом при сополимеризации, чем МА и ММА, и сополимеры обогащаются всегда ТХГТ при любом исходном соотношении мономеров. Как было показано ранее [2], активность ТХГТ превышала активность таких мономеров, как С, АН и ВА.

Относительные активности всех этих мономеров к радикалу ТХГТ ($1/r_1$) располагаются в следующем порядке: С > ТХГТ > ММА > МА > > АН > ВА (табл. 5).

Таблица 5

Относительные активности мономеров к радикалу
ТХГТ $1/r_1$ и произведения констант сополимеризации

M_1	M_2	$1/r_1$	$r_1 \cdot r_2$
ТХГТ	С	1,2	0,176
ТХГТ	МА	0,55	0,855
ТХГТ	ММА	0,32	0,845
ТХГТ	АН	0,25	0,810
ТХГТ	ВА	0,03	0,415

Чередуемость мономеров в сополимерах убывает в ряду: ТХГТ — С > > ТХГТ — ВА > ТХГТ — АН > ТХГТ — ММА > ТХГТ — МА > (табл. 5).

Как при сополимеризации с АН и ВА, так и с МА малые количества ТХГТ сильно ингибируют скорость сополимеризации. Замедляющее действие ТХГТ при совместной полимеризации с ММА заметно до исходной молярной доли его, равной 0,3. При больших же значениях скорость сополимеризации остается постоянной и приблизительно равна скорости раздельной полимеризации ТХГТ (табл. 1 и 2).

На рис. 1 сопоставлены кривые зависимости скоростей сополимеризации от исходных молярных соотношений мономеров для всех изученных нами систем. Эти кривые располагаются по тому же порядку, что и кривые состава сополимеров (рис. 2), что свидетельствует о существовании органической связи между общими скоростями сополимеризации и элементарными актами роста цепи при сополимеризации, определяющими состав сополимеров.

Факторы активности ТХГТ Q и e являются функциями от входящих в его состав трех сопряженных двойных связей и расположения атомов хлора по отношению к этим связям.

Как известно, мономеры с сопряженными двойными связями имеют более высокое значение удельной активности, чем винильные мономеры.

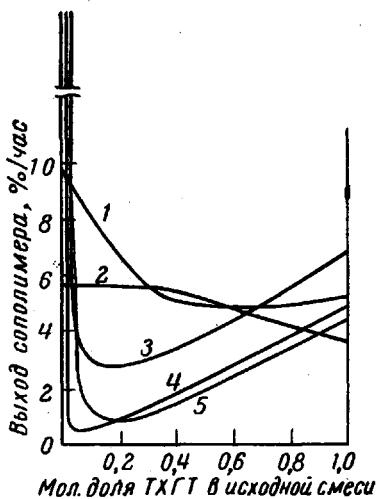


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скоростей сополимеризации от состава исходной смеси мономеров:
1 — ТХГТ — ММА; 2 — ТХГТ — С; 3 — ТХГТ — МА; 4 — ТХГТ — ВА; 5 — ТХГТ — АН

Рис. 2. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров.
Обозначения см. рис. 1

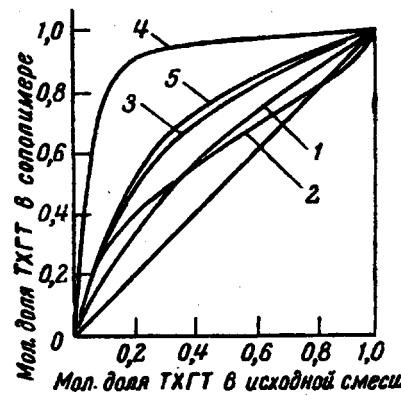


Рис. 2

Кроме того, замещение атома водорода на хлор приводит к повышению значения Q . В соответствии с этим удельная активность ТХГТ равна 1,52 (табл. 6), что значительно превышает удельные активности винильных мономеров.

Что касается полярности, она определяется конкурирующим влиянием двух противодействующих сил — электронодонорных групп в 1,3,5-положениях и электроноакцепторных атомов хлора в 2,3,4,5-положениях. В результате полярность ТХГТ выражается величиной + 0,6.

Эти две величины дают нам возможность сравнить новый мономер с другими мономерами. Как показывает табл. 6, удельная активность ТХГТ ($Q = 1,52$) занимает среднее положение между значениями Q очень

Таблица 6

Удельные активности Q некоторых мономеров

Мономер	Q	Мономер	Q
2,3-Дихлорбутадиен-1,3 *	10	Акрилонитрил	0,5
Хлоропрен **	8	Метилакрилат	0,44
Тетрахлоргексатриен	1,52	Винилиденхлорид	0,2
Бутадиен	1,33	Винилхлорид	0,074
Стирол	1,0	Винилацетат	0,023
Метилметакрилат	0,74		

* Факторы активности 2,3-дихлорбутадиена были вычислены нами из данных о его сополимеризации со стиролом ($r_1 = 0,04 \pm 0,01$; $r_2 = 10,8 \pm 1,2$) и ММА ($r_1 = 0,075 \pm 0,025$; $r_2 = 10,3 \pm 1,5$). Были найдены средние значения $Q = 10$ и $e = + 0,15$ [5,6].

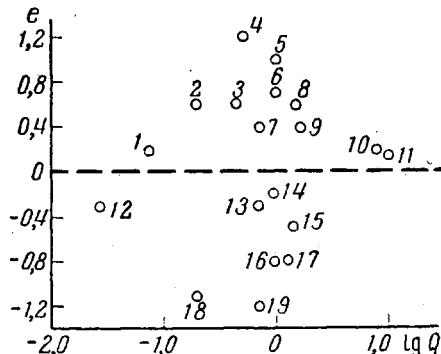
** Значения Q и e для хлоропрена вычислены из данных о его сополимеризации со стиролом ($r_1 = 0,05 \pm 0,02$; $r_2 = 7 \pm 2$).

активных сопряженных диенов (2,3-дихлорбутадиен с $Q = 10$ и хлоропрен с $Q = 8$) и малоактивных винильных мономеров (винилхлорид с $Q = -0,074$ и винилацетат с $Q = 0,023$).

Рис. 3 представляет собой схему $Q - e$ Алфрея и Прайса для некоторых мономеров, наглядно показывающую взаимное расположение мономеров.

Рис. 3. Значения Q и e некоторых мономеров:

1 — винилхлорид; 2 — винилиденхлорид; 3 — метилакрилат; 4 — акрилонитрил; 5 — метилакрилонитрил; 6 — метилакрилонитрилкетон; 7 — метилметакрилат; 8 — тетрахлоргексатриен; 9 — 4,5-дихлорстирол; 10 — хлоропрен; 11 — 2,3-дихлорбутадиен; 12 — винилацетат; 13 — о-хлорстирол; 14 — п-хлорстирол; 15 — 2,5-дихлорстирол; 16 — стирол; 17 — бутадиен; 18 — изобутилен; 19 — α -метилстирол



Такая схема может применяться для грубого определения относительных активностей мономеров при сополимеризации без предварительных экспериментальных исследований.

Исходя из этих данных, мы подсчитали относительные активности r_1 и r_2 при сополимеризации ТХГТ с некоторыми хлорсодержащими мономерами (винилхлорид, винилиденхлорид, хлоропрен, 2,3-дихлорбутадиен-1,3) и бутадиеном (табл. 7).

Таблица 7
Вычисленные значения относительных активностей некоторых мономерных пар
(М₁—ТХГТ с $Q = 1,52$; $e = 0,6$)

Мономер M ₂	Q_2	e_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
2,3-Дихлорбутадиен-1,3	10	+0,15	0,11	7	0,77
Хлоропрен	8	+0,2	0,15	4,8	0,75
Бутадиен	1,33	-0,8	0,50	0,28	0,14
Винилиденхлорид	0,2	+0,6	7,5	0,13	0,97
Винилхлорид	0,074	+0,4	18	0,05	0,90

Из этих данных можно сделать вывод о том, что ТХГТ должен быть более активным мономером, чем винилхлорид, винилиденхлорид и бутадиен, и сополимеры будут всегда обогащены ТХГТ. В случае системы ТХГТ — 2,3-дихлорбутадиен и ТХГТ — хлоропрен должно иметь место обратное явление. Чередуемость будет преобладать в сополимерах ТХГТ — бутадиен, а в остальных случаях сополимеры будут построены нерегулярно.

Выводы

- Изучена совместная полимеризация *транс*-2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 (ТХГТ) с метилакрилатом (МА) и метилметакрилатом (ММА) и определены относительные активности мономеров r_1 и r_2 .
- Подсчитаны удельная активность ТХГТ ($Q = 1,52$) и его полярность ($e = +0,6$) из данных о системах ТХГТ — стирол, ТХГТ — акрилонитрил, ТХГТ — винилацетат, ТХГТ — МА и ТХГТ — ММА.
- Предсказано возможное поведение ТХГТ при сополимеризации с бутадиеном и некоторыми хлорсодержащими мономерами без предварительного эксперимента по схеме $Q - e$ Алфрея и Прайса.

Институт органической химии АН АрмССР

Поступила в редакцию
16 X 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, Изв. АН АрмССР, Сер. хим., 13, 155, 1960.
 2. А. Н. Акопян, Г. Е. Крбекян, Высокомолек. соед., 5, 201, 1963.
 3. F. M. Lewis, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
 4. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
 5. T. Alfrey, J. Bohrer, H. Mark, Copolymerization, N. Y., 1952.
 6. G. M. Burnett, Mechanism of polymer reactions, N. Y., 1954.
-

COPOLYMERIZATION OF *trans*-2,3,4,5-TETRACHLOROHEXA-1,3,5-TRIENE WITH METHYL ACRYLATE AND METHYL METHACRYLATE

A. N. Akopyan, G. E. Krbekyan, E. G. Stnanyan

S u m m a r y

The copolymerization of *trans*-2,3,4,5-tetrachlorohexa-1,3,5-triene (TCHT) with methyl acrylate and methyl methacrylate has been investigated and reactivity ratios have been determined. The specific reactivity $Q = 1.52$ and the polarity value $e = +0.6$ of TCHT have been calculated from the data obtained for the following systems: TCHT-styrene, TCHT-acrylonitrile, TCHT-vinyl acetate, TCHT-methyl acrylate and TCHT-methyl methacrylate. The behavior of TCHT in the copolymerization reaction with butadiene and some chlorine-containing monomers has been predicted on the basis of Alfrey and Price's scheme.