

УДК 541.64:547.32

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИ- И ТРИХЛОРАЛКАДИЕНОВ

И. И. Воинцева, А. П. Супрун, Т. А. Соболева

Изучена реакционная способность в радикальной полимеризации ди- и трихлоралкадиенов двух типов: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}-\text{CYZ}$ (ХАД-I) и $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CYZ}$ (ХАД-II), где Y и Z – хлорсодержащие заместители. Показано, что в то время как ХАД-I легко полимеризуются с образованием высокомолекулярных полимеров, ХАД-II в обычных условиях практически не полимеризуются. Определены кинетические константы гомополимеризации хлоралкадиенов и их сополимеризации со стиролом. Изучены некоторые физические свойства мономеров и произведен квантовохимический расчет распределения π -электронной плотности в их молекулах. Предложен механизм полимеризации хлоралкадиенов.

Хлорсодержащие диеновые мономеры нашли широкое применение в промышленности для синтеза каучуков, покрытий и kleев, обладающих огнестойкостью, механической прочностью и хорошей адгезией.

Данная работа посвящена количественному изучению реакционной способности в радикальной полимеризации ряда новых ди- и трихлоралкадиенов. Мы будем рассматривать диеновую систему с атомом хлора при втором углеродном атоме как реакционный центр, а атомы и группы атомов при первом и четвертом углеродных атомах – как заместители. В соответствии с этим изучаемые хлоралкадиены (ХАД) делятся на два типа: к ХАД-I относятся 1- и 1,1-производные хлоропрена, к ХАД-II – его 1,4-производные (табл. 1).

Экспериментальная часть

Синтез и очистку мономеров осуществляли по методике [2].

Полимеризацию ХАД до глубоких конверсий проводили в блоке и эмульсии в запаянных вакуумированных ампулах. Полимеры переосаждали из бензола в метанол и сушили методом лиофильной сушки. Вязкость полимеров определяли при 25° в бензоле, молекулярный вес – методом светорассеяния или эбулиоскопически (в зависимости от величины молекулярного веса). Элементный состав полихлоралкадиенов (ПХАД) соответствует вычисленному.

ИК-спектры ПХАД содержат характеристические полосы при 1660 ($>\text{C}=\text{C}<$), 725 и 1450 ($-\text{CH}_2\text{Cl}$), 665 и 770 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CCl}-$) [3].

Кинетику начальной стадии полимеризации ХАД изучали в бензоле в инертной атмосфере в присутствии перекиси бензоила (ПБ) при 60–90° (для хлоропрена 40–60°); сополимеризацию ХАД со стиролом изучали при 70° в присутствии 0,5 мол.% ПБ и 10% бензола.

Кинетические исследования проводили методом ГЖХ [4] *.

В работе использовали хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, газоситель – азот. Хроматографический анализ мономеров вели при 100–130° на стеклянных насыпных колонках Хром-W+3% ПЭГС, $l=1,5 \text{ м}$ и Хром-W+2,5% SE-52, $l=3 \text{ м}$.

Площади хроматографических пиков вычисляли с помощью электронного интегратора.

* Авторы выражают глубокую благодарность К. А. Макарову за консультации по вопросу газохроматографической методики изучения кинетики полимеризации.

Таблица 1

Полимеризация ХАД в блоке и эмульсии в оптимальных условиях и кинетические константы ХАД в растворе
 $(60^\circ; [M]=7,58 \text{ и } [\text{ПБ}] = 0,037 \text{ моль/л})$

Мономер №	Формула мономера	Способ полимеризации	Выход, %	$[\eta]$, дл/г	$M \cdot 10^3$	$w \cdot 10^6$, моль/л·сек	$k \cdot 10^6$, л/моль·сек	$k_p/k_0^{0,5} \cdot 10^2$	E , ккал/моль	$A \cdot 10^{12}$, см ³ /сек
1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	Блок Эмульсия	60 93	0,4 0,7	250 400	13,70	9,21	2,08	18,7	0,05
2	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	—	—	—	—	9,35	6,39	1,44	21,2	5,6
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CHCl}_2$	Блок Блок	97 89	0,24 0,5	200 300	6,57	4,50	1,02	21,2	3,5
4	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	Эмульсия	92	1,5	700	6,10	4,17	0,94	20,0	0,15
5	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$ *	—	—	—	—	4,13	2,83	0,64	22,6	4,4
6	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	Блок Эмульсия	14 3	0,1 0,08	2 —	0,28	—	—	—	—
7	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	Блок	3	0,07	6,5	0,10	—	—	—	—

* Полимеризация мономера 5 описана ранее [1].
 Примечание. Мономеры 1–5 – ХАД-I, 6, 7 – ХАД-II.

Константы сополимеризации ХАД со стиролом рассчитывали по кинетическим данным, полученным в результате газохроматографического исследования сополимеризации с последующей обработкой данных на ЭВМ «ОДРА-1013» по программе, представляющей собой модифицированный метод Файнемана — Росса [5].

УФ-спектры ХАД сняты при 25° в изооктане. Дипольные моменты определены при 20° в бензole, за что авторы приносят глубокую благодарность К. С. Мингалевой.

Результаты и их обсуждение

Полимеризацию ХАД изучали в присутствии радикальных инициаторов (динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), ПБ и персульфата калия) с изменением их концентрации от 0 до 2 мол. %, варьированием температуры от 40 до 90° и продолжительности полимеризации от 3 до 25 час. [6].

Исследование показало, что ХАД-І как в блоке, так и в эмульсии легко полимеризуются с количественным выходом и образованием высокомолекулярных полимеров, а ХАД-ІІ в обычных условиях радикальной полиме-

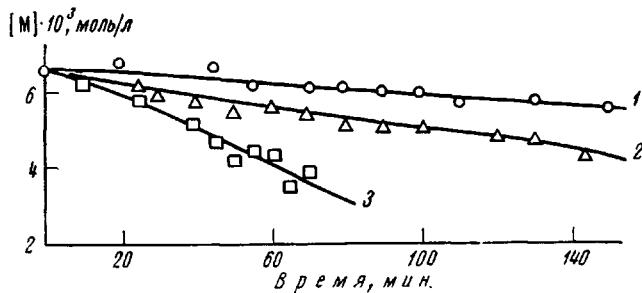


Рис. 1. Изменение концентрации мономера 1 при полимеризации в растворе при 60 (1), 70 (2) и 80° (3); $[M]=7,58$; $[ПБ]=0,037$ моль/л

ризации образуют полимеры с выходом от 3 до 15% и молекулярным весом до 10 000 (табл. 1). Только применение высоких давлений (6000–14 000 кГ/см²) в сочетании с радикальными инициаторами позволило нам получить полимер с высоким молекулярным весом из ХАД-І [7].

При изучении влияния реакции на полимеризацию ХАД-І установлено, что увеличение концентрации инициатора выше 0,1 мол. %, а также повышение температуры реакции способствует образованию разветвленных макромолекул. Образование спицовых полимеров, подобных μ -полихлорпрену для большинства ХАД не наблюдалось (за исключением мономера 1).

Мономер 3 в условиях эмульсионной полимеризации не образует полимеров, так как уже при непродолжительном нагревании в водной среде он гидролизуется с выделением большого количества хлористого водорода, разрушающего эмульсию.

На основании проведенного исследования найдены оптимальные условия синтеза ПХАД-І: в блоке – 10–20 час. при 60–80°, 0,1 мол. % ПБ; в эмульсии – 10 час. при 40°, 0,17 мол. % персульфата калия, 5 вес. ч. меркозолята, мономер : вода = 1 : 1,8.

ПХАД являются эластичными или твердыми белыми продуктами, хорошо растворимыми во многих органических растворителях (ароматические и хлорированные углеводороды, ацетон, ТГФ).

При кинетических исследованиях полимеризации в растворе изучали зависимость скорости полимеризации w ХАД-І от концентрации мономера $[M]$, концентрации инициатора $[I]$ и от температуры.

Из рис. 1 видно, что подобно хлоропрену w ХАД-І возрастает с увеличением глубины полимеризации. При небольшой глубине превращения (5–10%) скорость полимеризации описывается обычным для радикальной

полимеризации уравнением

$$w = k[M][I]^{0.5}, \quad (1)$$

где k — константа скорости полимеризации.

При одинаковых скоростях инициирования скорость полимеризации ХАД-І пропорциональна отношению констант скорости роста k_p и скорости обрыва k_o

$$w = k_a^{0.5} \cdot k_p / k_o^{0.5} \cdot [M][I]^{0.5},$$

где $k_a = 2fk_{\text{расп}}$ ($k_{\text{расп}}$ — константа скорости распада инициатора, которая для ПБ в бензole при 60° равна $6.76 \cdot 10^{-2}$ сек $^{-1}$ [8]; f — принимали равным 0,8 [9]).

Хотя интервал температур, при которых определяли константы скорости полимеризации, невелик, мы попытались оценить величину энергии активации E и предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса.

Так как скорость полимеризации ХАД-ІІ очень мала, определение порядков реакции в уравнении (1) для этих мономеров затруднено, поэтому для характеристики их реакционной способности мы ограничились значением скорости полимеризации. ХАД расположены в табл. 1 в порядке убывания их реакционной способности в гомополимеризации.

Скорость полимеризации ХАД-І соизмерима со скоростью полимеризации хлоропрена; энергия активации имеет тот же порядок (~ 20 ккал/моль). Скорость полимеризации ХАД-ІІ в десятки раз ниже, чем у хлоропрена и ХАД-І.

Была изучена также реакционная способность ХАД в сополимеризации со стандартным мономером (стиролом) (рис. 2, табл. 2).

Таблица 2

Константы сополимеризации ХАД со стиролом

Мономер, №	r_1	r_2	$1/r_2$	Q_1	e_1
2 [10]	7 ± 2	0.05 ± 0.02	19,0	7,26	-0,02
1	2.38 ± 0.01	0.12 ± 0.01	8,3	3,46	0,32
5	1.10 ± 0.05	0.12 ± 0.04	8,3	2,66	0,63
3	0.65 ± 0.10	0.24 ± 0.02	4,2	1,42	0,56
4	1.86 ± 0.20	0.62 ± 0.05	1,6	—	—
6	0.68 ± 0.08	0.77 ± 0.06	1,3	0,68	0,06
7	0.09 ± 0.03	0.98 ± 0.02	1,0	0,29	0,77

Для характеристики реакционной способности ХАД в сополимеризации мы использовали величину $1/r_2$ [11]. В этом случае, так же, как и при гомополимеризации, ХАД-І более активны, чем ХАД-ІІ.

Суммируя результаты кинетических исследований, можно утверждать, что атом хлора при четвертом углеродном атоме резко снижает активность ХАД как в гомополимеризации, так и в сополимеризации со стандартным мономером. Замещение водорода при первом углеродном атоме на атомы хлора или хлоралкильные заместители снижает реакционную способность мономеров не более, чем в 1,5–2,0 раза по сравнению с хлоропреном, а

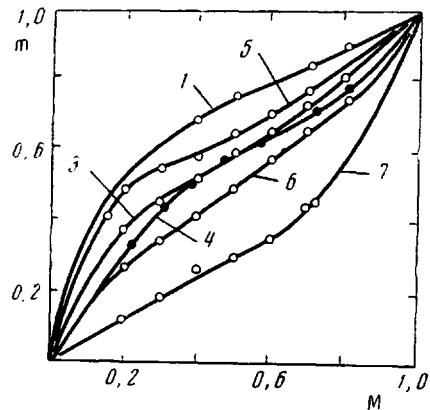


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси при сополимеризации ХАД (M_1) со стиролом (M_2). Цифры у кривых — номера мономеров в табл. 1

хлорметильная группа при первом углеродном атоме способствует даже некоторому увеличению активности мономера в гомополимеризации.

Нами изучены некоторые физические свойства мономеров, связанные со степенью сопряжения и полярностью их молекул, а именно: значения дипольных моментов μ , показателя преломления n_D^{20} и экзальтации молекулярной рефракции EM_D , интенсивности полосы поглощения двойных связей в спектре комбинационного рассеяния I и положения максимума полосы поглощения соединений в УФ-спектре λ_{\max} (табл. 3).

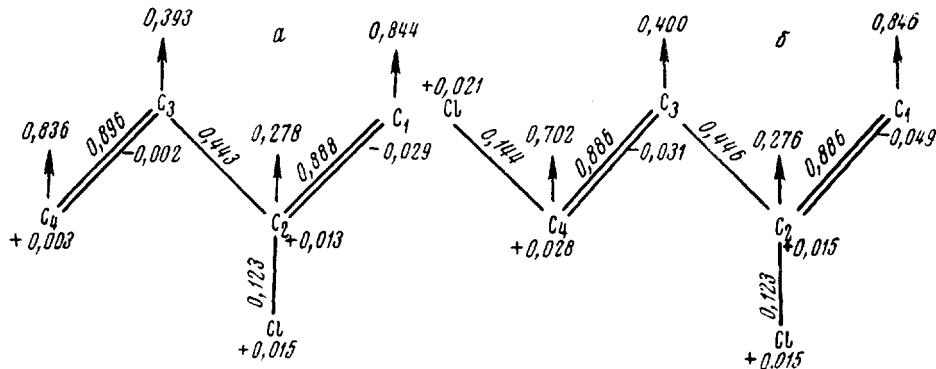


Рис. 3. Молекулярные диаграммы ХАД-І (а) и ХАД-ІІ (б)

Характер изменения физических свойств ХАД, связанных с поляризостью их π -электронного облака (n_D^{20} , EM_D , I , λ_{\max}), свидетельствует об увеличении степени сопряжения электронов в молекуле диена по мере накопления атомов хлора. Это подтверждается и квантовохимическим расчетом распределения π -электронной плотности в молекулах ХАД, который позволил оценить реакционную способность отдельных атомов. Из молекуляр-

Таблица 3
Физические свойства мономеров

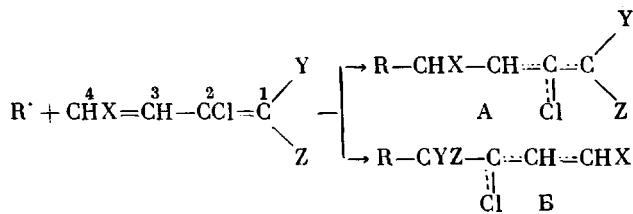
Мономер	I_{1640} , см $^{-1}$	λ_{\max}	n_D^{20}	EM_D	μ , D
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ [12]	5100	223	1,4583	0,60	1,42
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	6200	231	1,5100	1,02	2,18
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	—	234	1,5215	1,40	2,01
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CHCl}_2$	—	237	1,5300	1,85	2,05
$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	—	240	1,5320	1,12	2,13
$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	—	244	1,5499	1,59	1,79
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$	8300	251	1,5355	1,06	1,44
$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CHCl}$ [12]	—	248	1,5438	1,27	—
$\text{CHCl}=\text{CCl}=\text{CH}=\text{CCl}_2$ [12]	—	258	1,5604	1,61	—
$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$ [12]	—	260	1,5725	2,03	—
$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CCl}_2$ [12]	—	264,5	1,5669	2,31	—
$\text{CCl}_2=\text{CCl}=\text{CH}=\text{CCl}_2$ [12]	—	264	1,5627	1,40	—
$\text{CCl}_2=\text{CCl}=\text{CCl}=\text{CCl}_2$ [12]	—	253	1,5560	0,93	—

ных диаграмм * ХАД-І и ХАД-ІІ (рис. 3) видно, что наибольшие значения индексов свободной валентности соответствуют наиболее реакционноспособным первому и четвертому углеродным атомам, причем первый атом несет отрицательный, а четвертый — положительный заряды.

При полимеризации ХАД первичный радикал R' , образовавшийся при распаде инициатора, может присоединяться к первому или четвертому углеродному атому молекулы мономера с образованием аллильных радикалов

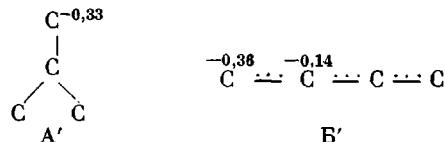
* Расчет производили методом МО ЛКАО в π -электронном приближении Хюкеля. Параметры для атомов хлора взяты по Стрейтвизеру [13]. Авторы приносят благодарность Е. Г. Гальперин, выполнившей расчет.

R_1^\cdot типа А или Б

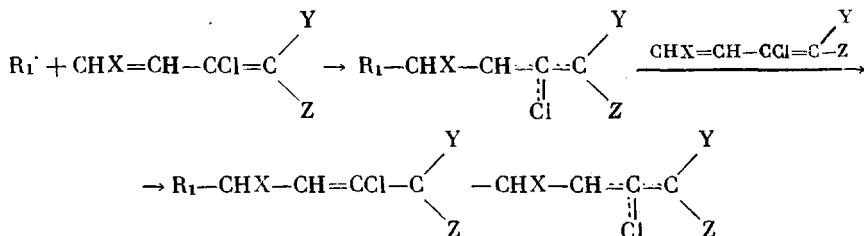


где $X=H, Cl; Y=H, Cl; Z=-Cl, -CH_2Cl, -CHCl_2, -(CH_2)_3Cl$.

π -Электронные системы этих радикалов можно рассматривать как подобные π -электронным системам анион-радикалов триметиленметила (A') и бутадиена (B')



Распределение π -электронной плотности в A' и B' указывает на то, что на концевых атомах любого из радикалов (А или Б) должен сосредоточиваться отрицательный заряд. Естественно поэтому ожидать, что рост цепи идет в результате радикальной атаки нуклеофильного характера, т. е. в результате атаки нуклеофильных радикалов А и Б по четвертому углеродному атому мономера. Далее цепь ведет радикал R_1^\cdot типа А



При таком механизме роста цепи понятна особая чувствительность реакционной способности производных хлоропрена к замещению именно у четвертого атома углерода. Действительно, резкое снижение реакционной способности ХАД-II ($X=Cl$) можно объяснить резонансным эффектом хлора при четвертом атоме углерода: за счет сопряжения π -электронов атома хлора с π -электронами двойных связей связь $C-Cl$ приобретает характер частичной двоесвязности, в результате чего уменьшается ненасыщенность четвертого углеродного атома. Это проявляется в значительном уменьшении индекса свободной валентности четвертого углеродного атома, связанного с хлором (0,702), по сравнению с таким же углеродным атомом, связанным с водородом (0,836).

Значительно меньше влияет на реакционную способность производных хлоропрена введение заместителей к первому углеродному атому, который, согласно предложенной схеме, удален от реакционного центра мономера. Кинетические исследования показали, что введение двух атомов хлора к первому углеродному атому приводит к снижению реакционной способности мономера всего лишь в два раза по сравнению с хлоропреном. Такое снижение реакционной способности, очевидно, вызывается стабилизацией растущего радикала R_1^\cdot [14].

Переходя к рассмотрению роли стерического фактора при полимеризации ХАД, следует отметить, что пространственные влияния заместителей часто учитывают при помощи стерических констант E_s . Однако значения E_s , определены для ограниченного числа заместителей, кроме того они не универсальны и не аддитивны. Поэтому нами сделана попытка оценить прост-

пространственные влияния заместителей непосредственно по величине их вандерваальсовых объемов.

Зависимость между E_s (по данным Тафта [15]) и объемами этих заместителей, рассчитанными по методике [16], позволяет использовать объем алкильных и хлоралкильных заместителей для характеристики их пространственного влияния, а также показывает величину объема, начиная с которой заместители создают стерические затруднения. Из рис. 4 видно, что заместители с объемом менее $\sim 50 \text{ \AA}^3$ не создают заметных стерических препятствий (значения E_s близки к нулю); при увеличении объема заместителей выше этой величины стерические препятствия начинают расти.

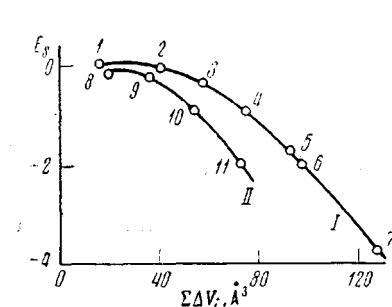


Рис. 4. Зависимость E_s от объема алкильных (I) и хлоралкильных заместителей (II)

I: 1 - CH_3 ; 2 - C_2H_5 ; 3 - $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$; 4 - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 5 - $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 6 - $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; 7 - $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; II: 8 - Cl ; 9 - CH_2Cl ; 10 - $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$; 11 - CCl_3

мономеров убывает в 1,5–2,0 раза по сравнению с хлоропреном (табл. 1).

Значения дипольных моментов ХАД, приведенные в табл. 3, указывают на высокую полярность молекул ХАД по сравнению с хлоропреном. При отсутствии прочих влияний заместителей увеличение полярности способствует повышению реакционной способности ХАД, как это имеет место в случае мономера 1 (табл. 1).

Из изложенного следует, что введение атома хлора к четвертому углеродному атому диеновой системы резко снижает реакционную способность хлоропрена и его производных в полимеризации и сополимеризации. Несколько снижается реакционная способность хлоропрена при введении атомов хлора и к первому углеродному атому, а реакционная способность производных хлоропрена, содержащих хлоралкильные заместители при первом углеродном атоме, определяется их полярным и пространственным влиянием.

Авторы приносят глубокую благодарность Н. П. Гамбарян за помощь при обсуждении результатов работы.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соболева, Диссертация, 1963.
2. Т. Т. Васильева, П. В. Петровский, Е. Ц. Чуковская. Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2512.
3. Р. Г. Гасанов, Диссертация, 1967.
4. К. А. Макаров, Л. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев, Е. Сюда, Высокомолек. соед., Б10, 757, 1968.
5. К. А. Макаров, Г. М. Томашевская, Е. М. Дынькин, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., А13, 2739, 1971.
6. И. И. Воинцева, Диссертация, 1973
7. А. П. Супрун, В. М. Жулин, И. И. Воинцева, Т. А. Соболева, Т. Т. Васильева, Авт. свид. 325235, Бюлл. изобретений, 1972, № 3.
8. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
9. Т. К. Соловьева, Диссертация, 1972.
10. Т. Alfrey, A. J. Goldberg, W. J. Hohenstein, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2464, 1946.
11. Г. П. Гладышев, Полимеризация виниловых мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
12. A. Roedig, R. Kloss, Liebigs Ann. Chem., 5, 612, 1958.
13. А. Стрейтвайзер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. «Мир», 1965.
14. Р. Х. Фрейдлина, В. М. Кост, М. Я. Хорлина, Успехи химии, 31, 1, 1962.
15. Пространственные эффекты в органической химии, под. ред. А. Н. Несмиянова, Изд-во иностр. лит., 1960.
16. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.