

## КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XX. О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ФТОР-1,1-ДИХЛОР-  
И 1,1-ДИФТОР-1-ХЛОРПРОПИЛЕНОВ-2*Г. С. Колесников, Н. Г. Матвеева*

Синтез фторпроизводных пропилена является предметом многочисленных исследований. В литературе описан ряд фторгалогидпропиленов: трифторпропилен [1—5], 1,1-дифтор-1-хлорпропилен [1—3], 1,1,1-трифтор-2-хлор- и 1,1,1-трифтор-2-бромпропилен [1—4,6], 1,1,3,3,3-пентафтор-2-хлорпропилен [7], 1,1,1,2-тетрафторпропилен [7] и ряд других. Однако полимеризация таких фторпроизводных пропилена изучена мало. Известно, что 1,1,1-трифторпропилен-2 и 2-метилтрифторпропилен-2 полимеризуются в присутствии перекиси бензоила [8,9] и сополимеризуются с другими ненасыщенными соединениями [9, 10], 1,1,1-трифтор-2-хлор- и 1,1,1-трифтор-2-бромпропилены образуют сополимеры с метилметакрилатом, 1,1,1-трифтор-2,3,3-трихлорпропилен сополимеризуется с виниловыми эфирами, стиролом, хлористым винилом, метилметакрилатом и акрилонитрилом [11].

Целью данной работы явился синтез, полимеризация и сополимеризация 1-фтор-1,1-дихлор- и 1,1-дифтор-1-хлорпропиленов-2, полученных дегидрохлорированием из 1-фтор-1,1,3-трихлорпропана и 1,1-дифтор-1,3-дихлорпропана, соответственно. 1-Фтор-1,1,3-трихлорпропан [3] получают взаимодействием 1,1,1,3-тетрахлорпропана с трехфтористой сурьмой в присутствии пятихлористой сурьмы в качестве катализатора. Реакцию ведут сначала при комнатной температуре, затем при 70°. Продукты реакции отгоняют под вакуумом; в процессе отгонки наблюдается сильное газовыделение, связанное с разложением продуктов реакции и вследствие этого выход чрезвычайно низок (5—15%); в единичных опытах он достигает 30% от теоретического. Для получения 1,1-дифтор-1,3-дихлорпропана 1,1,1,3-тетрахлорпропан и трехфтористую сурьму берут в молярном отношении 3:2 и реакцию ведут так же, как для синтеза 1-фтор-1,1,3-трихлорпропана; продукты реакции отгоняют при атмосферном давлении. Выход 1,1-дихлор-1,3-дифторпропана составляет 17% от теоретического. Дегидрохлорирование фторхлорпропанов осуществляют 10%-ным спиртовым раствором щелочи при температуре — 5÷—10°. Выход 1-фтор-1,1-дихлорпропиленов составляет 23%, а 1,1-дифторхлорпропиленов — 73% от теоретического.

Было найдено, что фтордихлорпропилен и дифторхлорпропилен полимеризуются при 50° в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила. Полифтордихлорпропилен, переосажденный из толуольного раствора метиловым спиртом, имеет температуру стеклования ( $T_c$ ) 47°, хорошо растворим в ароматических углеводородах и галогенированных углеводородах и нерастворим в эфире, спирте, петролейном эфире. Полидифторхлорпропилен хорошо растворяется в большинстве органических растворителей, и поэтому полимер освобождают от летучих продуктов перегонкой с водяным паром.  $T_c$  полидифторхлорпропиленов равна 25°.

Фтордихлорпропилен и дифторхлорпропилен при 50° в присутствии 0,25 мол. % перекиси бензоила сополимеризуются с метилметакрилатом

и стиролом, причем с метилметакрилатом образуют сополимеры с  $T_c$  ниже  $T_c$  полиметилметакрилата ( $125^\circ$ ), в то время как со стиролом образуются сополимеры,  $T_c$  которых выше  $T_c$  гомополимеров и равны  $102$  и  $98^\circ$ , соответственно.

Аналогичное явление — повышение  $T_c$  сополимеров стирола и некоторых его производных с 1-фтор-2-хлор-, 1-фтор-2,2-дихлор- и 1-фтор-2-бромэтиленами по сравнению с гомополимерами — наблюдал один из нас вместе с Аветяном [13]. Такое повышение  $T_c$  сополимеров фторолефинов со стиролом можно, по-видимому, объяснить возникновением фторводородных связей между атомами фтора одной цепи и атомами водорода ароматического ядра другой полимерной цепи. В таблице приведены результаты сополимеризации при эквимолекулярном соотношении мономеров в исходной смеси. Состав сополимеров вычислен на основании результатов элементарного анализа (по содержанию хлора).

Сополимеры 1-фтор-1,1-дихлор- и 1,1-дифтор-1-хлорпропиленов

$M_1$	$M_2$	$T_c$ сополимера, $^\circ\text{C}$	Вязкость 0,5%-ного раствора в толуоле	Содержание, %				$M_1/M_2$
				С	Н	F	Cl	
Метилметакрилат	1-Фтор-1,1-дихлорпропилен	112	0,165	47,55	5,87	5,32	24,62	1,6 : 1
				47,37	5,87	5,57	25,68	
То же	1,1-Дифтор-1-хлорпропилен	117	0,254	57,83	7,09	3,31	2,64	12,6 : 1
				57,79	7,34	2,90	2,51	
Стирол	1-Фтор-1,1-дихлорпропилен	102	0,092	82,49	6,81	3,81	7,00	8,4 : 1
				82,55	6,87	3,63	7,11	
То же	1,1-Дифтор-1-хлорпропилен	98	0,055	81,87	6,98	7,06	5,24	5,6 : 1
				81,79	6,87	7,22	5,02	

### Экспериментальная часть

**1-Фтор-1,1,3-трихлорпропан.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и дефлегматором, соединенным с прямым холодильником, помещают 90 г тетрахлорпропана, 40 г трехфтористой сурьмы и 5 г пятихлористой сурьмы. Реакционную массу энергично перемешивают в течение часа при комнатной температуре, а затем еще час при  $70^\circ$  и отгоняют продукты реакции в вакууме, создаваемом водоструйным насосом. При нагревании и перегонке наблюдается очень сильное газовыделение. Дестиллат промывают разбавленной соляной кислотой, водой, сушат и перегоняют еще раз. Собирают фракцию, кипящую при  $113-120^\circ$ ; получают 22,8 г 1-фтор-1,1,3-трихлорпропана, что составляет 31% от теоретического выхода. 1-Фтор-1,1,3-трихлорпропан — бесцветная жидкость, кипящая при  $117^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4370,  $M_{R\text{найд}}$  30,125,  $M_{R\text{выч}}$  30,55. Одновременно с монофторидом образуется небольшое количество дифторида.

**1,1-Дифтор-1,3-дихлорпропан.** Получение дифтордихлорпропана проводят в приборе, описанном выше. Смесь 182 г тетрахлорпропана, 120 г треххлористой сурьмы и 12 г пятихлористой сурьмы 2 часа энергично перемешивают при комнатной температуре, затем нагревают 0,5 часа при  $60-70^\circ$  и отгоняют продукты реакции; при перегонке происходит очень сильное газовыделение. Дестиллат промывают соляной кислотой, водой, сушат и перегоняют; получают 16,4 г дифтордихлорпропана. Т. кип.  $80^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,3774, что соответствует литературным данным [12].

**1-Фтор-1,1-дихлорпропилен-2.** Раствор 80 г фтортрихлорпропана в 50 мл этанола охлаждают до  $-5-10^\circ$  и к охлажденному раствору прикапывают при перемешивании 380 мл 10%-ного спиртового рас-

твора едкого кали. Перемешивание продолжают еще 1—1,5 часа, затем реакционную массу нейтрализуют разбавленной соляной кислотой, сушат и перегоняют. Получают 14,4 г фтордихлорпропилена, что соответствует 23,3% от теории. 1-Фтор-1,1-дихлорпропилен — бесцветная, легко подвижная жидкость, т. кип. 61°,  $n_D^{20}$  1,4080,  $d_{20}^{20}$  1,2464.

Найдено %: С 27,72; 27,79; Н 2,39; 2,51.  
 $C_3H_3FCl_2$ . Вычислено %: С 27,90; Н 2,33.

1,1-Д и ф т о р-1-х л о р п р о п и л е н-2. Синтез проводят аналогично синтезу фтордихлорпропилена. Выход вещества составляет 73% от теоретического, т. кип. 19—20°, по литературным данным т. кип. 17,5° [1—3].

П о л и м е р и з а ц и я. Полимеризацию фтордихлорпропилена и дифторхлорпропилена осуществляют нагреванием мономеров при 50° в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила. Полифтордихлорпропилен освобождают от мономера переосаждением из раствора в толуоле метанолом. Полидифторхлорпропилен освобождают от летучих продуктов перегонкой с водяным паром.

Сополимеризацию дифторхлорпропилена и фтордихлорпропилена с метилметакрилатом и стиролом проводят нагреванием эквимолекулярной смеси мономеров при 50° в присутствии 0,25 мол. % перекиси бензоила. Сополимеры очищают переосаждением из растворов в толуоле метанолом.

### Выводы

1. Синтезированы 1-фтор-1,1-дихлор- и 1,1-дифтор-1-хлорпропилены; фтордихлорпропилен не описан в литературе.

2. Получены полимеры 1-фтор-1,1-дихлорпропилена и 1,1-дифтор-1-хлорпропилена и их сополимеры с метилметакрилатом и стиролом.

3. Сополимеры 1-фтор-1,1-дихлор- и 1,1-дифтор-1-хлорпропиленов со стиролом имеют температуру стеклования выше температур стеклования гомополимеров, что объясняется, по-видимому, возникновением фторводородных связей между полимерными цепями.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
7 X 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ненне, А. Whaley, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1157, 1942.
2. А. Ненне, М. Nager, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1042, 1951.
3. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1953, 3371.
4. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1951, 2495.
5. R. N. Haszeldine, Nature, 165, 152, 1950.
6. А. Ненне, Д. Hubbard, J. Amer. Chem. Soc., 58, 404, 1936.
7. А. Ненне, А. Whaley, J. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3478, 1941.
8. А. Goldschmidt, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2940, 1951.
9. Ам. пат. 2549580; Chem. Abstrs., 45, 7378, 1951.
10. Ам. пат. 2484530; Chem. Abstrs., 44, 2283, 1950.
11. М. Провер, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1036, 1950.
12. Е. МсВее, Н. Наси др., J. Amer. Chem. Soc., 69, 944, 1947.
13. Г. С. Колесников, М. Г. Аветян, Изв. АН АрмССР, серия хим., 1958, 201.

### CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XX. ON THE POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF 1-FLUORO-1,1-DICHLORO- AND 1,1-DIFLUORO-1-CHLORO-PROPYLENES 2

*H. S. Kolesnikov, N. G. Matveeva*

#### Summary

1-Fluoro-1,1-dichloro- and 1,1-dichloro-1-fluoro-propylenes have been synthesized and their polymers and copolymers with methylmethacrylate and styrene have been obtained. The styrene copolymer has been found to have a glass temperature of ~ 100°, i. e., higher than that for the homopolymers. The elevated glass temperature may be explained by formation of hydrogen fluoride bonds between the polymer chains.