

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XXVI. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА-1,3<sup>1</sup>

Г. С. Колесников, А. П. Супрун, Т. А. Соболева,  
В. А. Ершова

1,1,2-Трихлорбутadiен-1,3 образуется в результате дегидрохлорирования продукта присоединения этилена к тетрахлорэтилену [1]. Полимеризация 1,1,2-трихлорбутadiена-1,3 и его сополимеризация с другими ненасыщенными соединениями не изучены.

Нами было установлено, что 1,1,2-трихлорбутadiен-1,3 легко полимеризуется по радикальному механизму как в блоке, так и в эмульсии. В качестве инициаторов блочной полимеризации были применены перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты, перекись третичного

бутила, трипропилбор; полимеризация легко протекает и в отсутствие инициаторов при нагревании. Выход полимера во всех случаях составлял ~70%. При полимеризации в эмульсии в присутствии перекиси бензоила (эмульгатор — мер-золят) выход полимера достигал 90%. В присутствии катализаторов катионной полимеризации (фтористый бор, четыреххлористый титан) в хлористом метиле были получены только следы полимера. Полимер 1,1,2-трихлорбутadiена-1,3, полученный в присутствии инициаторов, очищали осадением метанолом из растворов в дихлорэтane.

Политрихлорбутadiен представляет собой продукт, хорошо

растворимый в большинстве органических растворителей и стойкий к действию кислот на холоду. На рис. 1 приведены термомеханические свойства образцов политрихлорбутadiена, полученных в присутствии различных инициаторов. Из этого рисунка видно, что политрихлорбутadiен размягчается при 45—50°. Термомеханические свойства политрихлорбутadiена, полученного в присутствии перекиси третичного бутила, несколько отличаются от термомеханических свойств других образцов политрихлорбутadiена. Это может быть объяснено большим молекулярным весом

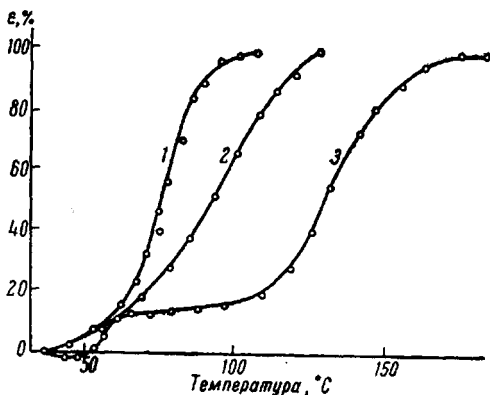


Рис. 1. Термомеханические свойства полтрихлорбутadiена, полученного в присутствии различных инициаторов:

1 — 0,5 мол. % перекиси бензоила; 2 — 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты; 3 — 0,5 мол. % перекиси третичного бутила

<sup>1</sup> 1,1,2-Трихлорбутadiен-1,3 был любезно предоставлен Р. Х. Фрейдлиной и А. Б. Белявским, которым авторы приносят искреннюю благодарность.

или большей разветвленностью политрихлорбутадиена, полученного в присутствии перекиси третичного бутила; удельная вязкость 0,5%-ного раствора этого образца политрихлорбутадиена в бензоле равна 0,29, в то время как для остальных образцов она составляет 0,1. Образование полимера большего молекулярного веса или более разветвленного при инициировании полимеризации перекисью третичного бутила объясняется, по-видимому, природой инициатора и скоростью его распада в условиях полимеризации. Подтверждение этому предположению мы видим в том, что в результате полимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 в одних и тех же условиях и в присутствии равных концентраций (0,1 мол. %) перекиси бензоила и перекиси третичного бутила образуются полимеры, удельные вязкости 0,5%-ных растворов которых в бензоле равны 0,31 и 0,46 соответственно.

Для выяснения влияния молекулярного веса политрихлорбутадиена на его термомеханические свойства были получены полимеры 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 различного молекулярного веса, для чего полимеризацию проводили в различных условиях. Полученные результаты приведены в табл. 1.

На рис. 2 приведены термомеханические свойства политрихлорбутадиена различного молекулярного веса. Из этого рисунка видно, что температура размягчения политрихлорбутадиена не зависит от молекулярного веса; в то же время молекулярный вес полимера оказывает влияние на поведение политрихлорбутадиена выше температуры размягчения и повышение молекулярного веса сдвигает температуру текучести в область более высоких температур.

С целью выяснения возможности модификации свойств политрихлорбутадиена нами были получены сополимеры 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с метилметакрилатом и стиролом. Сополимеризацию проводили в блоке

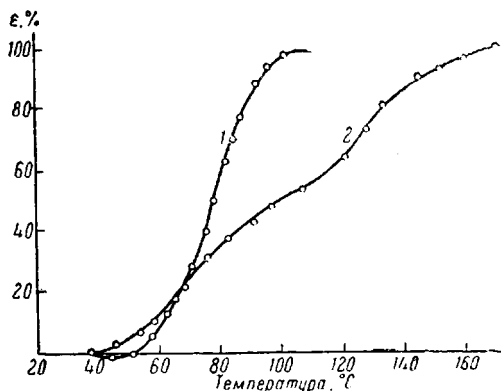


Рис. 2. Зависимость термомеханических свойств политрихлорбутадиена от молекулярного веса:

1 — мол. вес 2600; 2 — мол. вес 175 000

Т а б л и ц а 1

Полимеры 1, 1, 2-трихлорбутадиена-1,3

Условия полимеризации	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора полимера в бензоле при 20°	Молекулярный вес
В блоке, 0,5 мол. % перекиси бензоила, 100°, продолжительность 1,5 часа	0,1	2 600 <sup>1</sup>
В блоке, 0,5 мол. % перекиси бензоила, 40°, продолжительность 90 час.	0,5	175 000 <sup>2</sup>
В эмульсии, 1 мол. % перекиси бензоила, 50°, продолжительность 20 час.	0,76	
В блоке, 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты, 18—20°, продолжительность 2 месяца	0,8	200 000 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Эбулиоскопическим методом. <sup>2</sup> Методом светорассеяния.

Таблица 2

## Сополимеризация 1, 1, 2-трихлорбутадиена-1,3 со стиролом и метилметакрилатом

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Условия полимеризации	Выход, вес. %	Элементарный состав, %			Содержание трихлорбутадиена в сополимере, мол. %
				С	Н	Cl	
Трихлорбутадиен 90	Стирол 10	60—100°, 17 час.	70	35,05	2,34	62,73	91,0
				35,00	2,25	62,87	
	50	60—100°, 21 час.	74	53,38 53,41	4,12 4,11	42,30 42,54	52,5
10	90	60—80°, 15 час.	70	83,28 83,26 83,35	7,00 6,98 7,03	9,27 8,94 9,66	10,1
Трихлорбутадиен 90	Метилметакрилат 10	60—80°, 15 час.	89,4	31,90	2,29	64,24	97,1
				31,91	2,29	64,29	
		50	60—80°, 17 час.	71,2	41,78 41,60	4,31 4,18	42,26 41,99
10	90	60—80°, 15 час.	82,6	55,03 54,88	7,12 7,30	11,34 10,95	11,0

в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензола при постепенном повышении температуры. В табл. 2 приведены условия сополимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 со стиролом и полученные результаты. Сополимеры выделяли осаждением метанолом из растворов в толуоле или дихлорэтаноле. Сополимеры 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 со стиролом представляют собой белые порошки, растворимые в дихлорэтаноле, бензоле, толуоле и метилэтилкетоне. Состав сополимеров определяли по содержанию в них хлора.

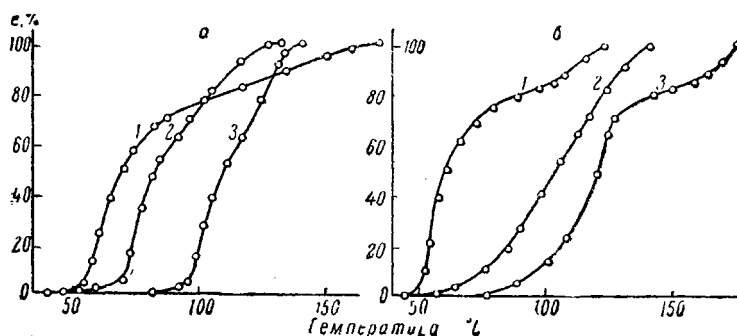


Рис. 3. Термомеханические свойства сополимеров трихлорбутадиена: а — со стиролом, б — с метилметакрилатом

а: сополимер содержит трихлорбутадиена: 1 — 91,0; 2 — 52,5; 3 — 10,1 мол. %; б: сополимер содержит трихлорбутадиена: 1 — 97,1; 2 — 50,3; 3 — 11,0 мол. %

Из табл. 2 видно, что состав образующихся сополимеров мало отличается от состава исходной смеси мономеров. Это указывает на небольшое различие в относительных активностях 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и стирола; однако такая оценка является только качественной, и величины относительных активностей должны быть определены на основании состава сополимеров, полученных при малых степенях превращения. На рис. 3, а приведены термомеханические свойства сополимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и стирола и из этого рисунка видно, что по мере увеличения

содержания остатков стирола в сополимере термомеханические свойства сополимера приближаются к термомеханическим свойствам полистирола.

Сополимеризацию 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с метилметакрилатом также проводили в блоке в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила при постепенном повышении температуры. Полученные сополимеры выделяли осаждением метанолом из растворов в дихлорэтане; сополимеры представляют собой белые порошки, растворимые в бензоле, толуоле, дихлорэтане. Состав сополимеров определяли по содержанию в них хлора. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что состав сополимеров мало отличается от состава исходной смеси мономеров, так же как это наблюдалось при сополимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 со стиролом.

Термомеханические свойства сополимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с метилметакрилатом приведены на рис. 3, б. Из этого рисунка видно, что по мере увеличения содержания остатков метилметакрилата в сополимере термомеханические свойства сополимера приближаются к термомеханическим свойствам полиметилметакрилата.

1,1,2-Трихлорбутадие-1,3 легко сополимеризуется не только со стиролом и метилметакрилатом, но и с другими ненасыщенными соединениями. Нами получены сополимеры трихлорбутадиена с акрилонитрилом, хлористым винилом, винилацетатом, изопреном и бицикло-[2,2,1]-гептадиеном-2,5, свойства которых изучаются.

Авторы приносят свою благодарность С. Р. Рафикову и его сотрудникам за определение молекулярных весов политрихлорбутадиена.

### Выводы

1. Получены полимеры 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и определена зависимость термомеханических свойств политрихлорбутадиена от молекулярного веса.

2. Изучена сополимеризация 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 со стиролом и метилметакрилатом и определена зависимость термомеханических свойств сополимеров от их состава.

3. Показано, что 1,1,2-трихлорбутадие-1,3 сополимеризуется с акрилонитрилом, хлористым винилом, винилацетатом, изопреном и бицикло-[2,2,1]-гептадиеном-2,5.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
12 IV 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Белявский, Докл. АН СССР, 122, 821, 1958.

### CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XXVI. POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF 1,1,2-TRICHLOROBUTADIENE-1,3

*H. S. Kolesnikov, A. P. Suprun, T. A. Soboleva*

#### S u m m a r y

It has been shown that 1,1,2-trichlorobutadiene-1,3 polymerizes according to a radical mechanism and a study has been made of the effect of the molecular weight of the polymer on its thermomechanical properties. Copolymers of 1,1,2-trichlorobutadiene-1,3 with methylmethacrylate and with styrene have been obtained of various composition and their thermomechanical properties have been determined. 1,1,2-Trichlorobutadiene-1,3 has been found to copolymerize also with acrylonitrile, vinyl chloride, vinyl acetate, isoprene and bicyclo-(2,2,1)-heptadiene-2,5.