

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1962

## КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XXXIX. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА-1,3 С ДРУГИМИ  
НЕНАСЫЩЕННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

*Г. С. Колесников, А. Н. Супрун, Т. А. Соболева,  
В. А. Ершова, В. Б. Бондарев*

Ранее нами было установлено, что 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 полимеризуется с хорошими выходами по радикальному механизму как в блоке, так и в эмульсии, а также показано, что он сополимеризуется со стиролом, метилметакрилатом и рядом других мономеров [1].

В настоящей работе было проведено определение относительных активностей 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и стирола на основании данных о составе их сополимеров при малых степенях превращения (5—7%).

Опыты для определения относительных активностей проводили в ампулах, куда помещали перекись бензола (ПБ), добавляли рассчитанные количества мономеров при молярных соотношениях трихлорбутадиен: стирол 10 : 90, 25 : 75, 50 : 50, 75 : 25 и 90 : 10. Полимеризацию проводили при  $60^\circ \pm 0,05^\circ$ . Ампулы вскрывали через 1, 2, 4, 6 и 8 часов. Образовавшийся сополимер высаживали из реакционной смеси метанолом, качественно переносили на фильтр из пористого стекла, высушивали до постоянного веса при  $50^\circ$  в вакууме и определяли содержание хлора.

Таблица 1

Исходные данные о сополимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 со стиролом при  $60^\circ$  для расчета относительных активностей

| Состав исходной смеси мономеров, мол. % | Продолжительность, часы | Выход сополимера, вес. % | Содержание хлора в сополимере (среднее), % | Состав сополимера, мол. % |        |
|---|-------------------------|--------------------------|--|---------------------------|--------|
|   |                         |                          |  | трихлорбутадиен           | стирол |
| трихлорбутадиен                         | стирол                  |                          |  |                           |        |
| 10                                      | 90                      | 1                        | 1,3  | 41,77                     | 51,6   |
| 10                                      | 90                      | 2                        | 2,3  | 39,89                     | 48,8   |
| 10                                      | 90                      | 4                        | 4,6  | 38,53                     | 47,0   |
| 10                                      | 90                      | 6                        | 8,7  | 36,88                     | 44,3   |
| 10                                      | 90                      | 8                        | 7,2  | 37,97                     | 46,0   |
| 50                                      | 50                      | 1                        | 0,7  | 47,12                     | 60,4   |
| 50                                      | 50                      | 2                        | 2,1  | 51,75                     | 68,5   |
| 50                                      | 50                      | 4                        | 4,5  | 52,82                     | 70,4   |
| 50                                      | 50                      | 6                        | 8,0  | 49,24                     | 64,0   |
| 50                                      | 50                      | 8                        | 11,5                                       | 49,24                     | 65,5   |
| 75                                      | 25                      | 1                        | 1,5  | 59,20                     | 82,4   |
| 75                                      | 25                      | 2                        | 2,3  | 58,66                     | 81,3   |
| 75                                      | 25                      | 4                        | 5,2  | 59,68                     | 81,65  |
| 75                                      | 25                      | 6                        | 10,0                                       | 51,00                     | 67,1   |
| 75                                      | 25                      | 8                        | 15,9                                       | 50,70                     | 65,5   |

Расчет относительных активностей проводили графическим методом по Майо и Льюису [2]. Исходные данные для расчета относительных активностей приведены в табл. 1. Найденные значения относительных актив-

ностей оказались равными:  $r_1 = 0,07 \pm 0,03$  (стирол);  $r_2 = 1,18 \pm 0,08$  (трихлорбутадиен).

На основании полученных значений  $r_1$  и  $r_2$  была построена кривая зависимости состава сополимера от состава смеси мономеров. Как видно из рис. 1, экспериментальные точки хорошо укладываются на кривую, вычисленную по найденным значениям относительных активностей.

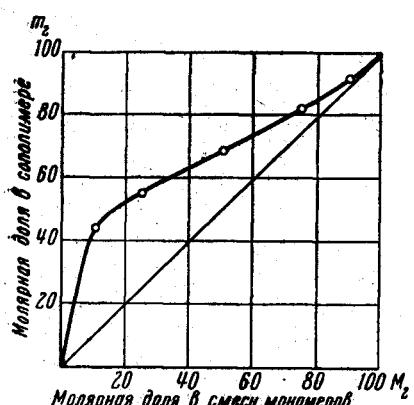


Рис. 1. Кривая состава сополимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 ( $M_2$ ) и стирола

— теоретическая кривая, ○ — экспериментальные данные

Таким образом, в реакции сополимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 со стиролом первый обладает значительно большей относительной активностью.

Для сравнения приводим данные об относительных активностях других диенов ( $r_2$ ) при сополимеризации со стиролом ( $r_1$ ).

Как видно из ниже приведенных данных, все перечисленные диены обладают большей относительной активностью, чем стирол.

Ранее сообщалось, что политрихлорбутадиен обладает низкой температурой размягчения (~ 50°). С целью модификации свойств политрихлорбутадиена была изучена сополимеризация 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с такими мономерами, как акрилонитрил, винилхлорид и бицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5.

Сополимеризацию 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с акрилонитрилом в блоке проводили в запаянных вакуумированных ампулах. Сополимеры выделяли осаждением метацолом или изобутиловым спиртом из растворов в толуоле. В табл. 2 (стр. 745) приведены данные о сополимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и акрилонитрила в блоке при постепенном повышении температуры.

|                           | $r_1$           | $r_2$           | Temperatura, °C |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Бутадиен [3]              | $0,78 \pm 0,01$ | $1,39 \pm 0,03$ | 60              |
| Бутадиен [4]              | $0,5 \pm 0,1$   | $1,4 \pm 0,2$   | 50              |
| Хлоропрен [5]             | $0,05 \pm 0,02$ | $7 \pm 2$       | 70              |
| Изопрен [6]               | $1,38 \pm 0,34$ | $2,05 \pm 0,45$ | 50              |
| 1,1,2-Трихлорбутадиен-1,3 | $0,07 \pm 0,03$ | $1,18 \pm 0,08$ | 60              |

Как видно из табл. 2, при соотношении трихлорбутадиен : акрилонитрил 20 : 80 полимеризация не идет совсем, а при обратном соотношении происходит гомополимеризация 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3. По-видимому, последний обладает большей относительной активностью, чем акрилонитрил при совместной полимеризации в блоке, ибо даже при молярном соотношении трихлорбутадиен : акрилонитрил, равном 50 : 50, удается ввести в сополимер только 10 мол. % остатков акрилонитрила.

Представляло интерес изучить сополимеризацию этой пары мономеров в эмульсии, так как оба они полимеризуются отдельно в эмульсии с очень хорошими выходами. Сополимеризацию в эмульсии проводили при различных соотношениях исходных компонентов при соотношении фаз вода : масло, равном 1,8 : 1 (по весу). В качестве эмульгатора применяли мерзоляйт (4 вес. % от водной фазы), инициаторами служили перекись бензоила (ПБ) и персульфат аммония (ПА) (1 вес. % от масляной фазы) [7].

В табл. 3 представлены данные о сополимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и акрилонитрила в эмульсии в присутствии персульфата аммония и перекиси бензоила.

Таблица 2

Сополимеры 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и акрилонитрила, полученные в блоке

| Состав исходной смеси мономеров, мол. % |              | Условия полимеризации           | Выход продукта полимеризации, вес. % | Содержание трихлорбутадиена в сополимере, мол. % | Характеристика сополимера |
|---|--------------|---------------------------------|--------------------------------------|--|---------------------------|
| трихлорбутадиен                         | акрилонитрил |                                 |                                      |  |                           |
| 20                                      | 80           | 0,1 мол. % ПБ, 60—100°, 50 час. | Не полимеризуется                    |  |                           |
| 50                                      | 50           | 0,1 мол. % ПБ, 70—100°, 46 час. | 40                                   | 90,1   | Оранжевый порошок         |
| 80                                      | 20           | 0,1 мол. % ПБ, 60—100°, 28 час. | 39                                   | 100  | Светло-желтый порошок     |

Таблица 3

Сополимеры 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и акрилотирила, полученные в эмульсии

| Состав исходной смеси мономеров, мол. % |              | Условия полимеризации | Выход сополимера, вес. % | Содержание трихлорбутадиена в сополимере, мол. % | Характеристика сополимера                     |
|---|--------------|-----------------------|--------------------------|--|---|
| трихлорбутадиен                         | акрилонитрил |                       |                          |  |   |
| 10                                      | 90           | ПА, 50°, 20 час.      | 10,0                     | 55,6   | Белый порошок, частично растворимый в толуоле |
| 20                                      | 80           | ПА, 50°, 20 час.      | 49,5                     | 65,6   | Белый порошок, растворимый в толуоле          |
| 50                                      | 50           | ПА, 50°, 20 час.      | 98,0                     | 55,5   | Белый порошок, частично растворимый в толуоле |
| 80                                      | 20           | ПА, 50°, 0 час.       | 85,0                     | 85,0   | Белый порошок, растворимый в толуоле          |
| 20                                      | 80           | ПБ, 50°, 20 час.      | 50,0                     | 31,0   | Белый порошок, растворимый в диметилформамиде |
| 50                                      | 50           | ПБ, 50°, 20 час.      | 75,6                     | 86,0   | —   |
| 80                                      | 20           | ПБ, 50°, 20 час.      | 92,0                     | 100  | Политрихлорбутадиен                           |

Таблица 4

Сополимеры 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и винилхлорида  
(Инициатор — перекись бензоила, температура 50°, продолжительность 20 час.)

| Состав исходной смеси мономеров, мол. % |             | Выход сополимера, вес. % | Содержание трихлорбутадиена в сополимере, мол. % |                          |
|---|-------------|--------------------------|--|--------------------------|
| трихлорбутадиен                         | вичилхлорид |                          | сополимер в виде комка                           | сополимер в виде латекса |
| 20                                      | 80          | 28,7                     | 72,2   | 75,0                     |
| 30                                      | 70          | 46,7                     | 86,3   | 78,7                     |
| 50                                      | 50          | 63,6                     | 79,0   | 61,5                     |
| 70                                      | 30          | 73,0                     | —  | 70,5                     |
| 80                                      | 20          | 82,3                     | —  | 64,2                     |

Из анализа данных, приведенных в табл. 3, следует, что персульфат аммония является лучшим инициатором сополимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и акрилонитрила в эмульсии, чем перекись бензоила, так как в его присутствии образуются сополимеры из смесей, содержащих от 10 до 80 мол. % трихлорбутадиена, в то время как в присутствии перекиси бензоила при полимеризации смеси, содержащей 80 мол. % трихлорбутадиена, образуется только политрихлорбутадиен.

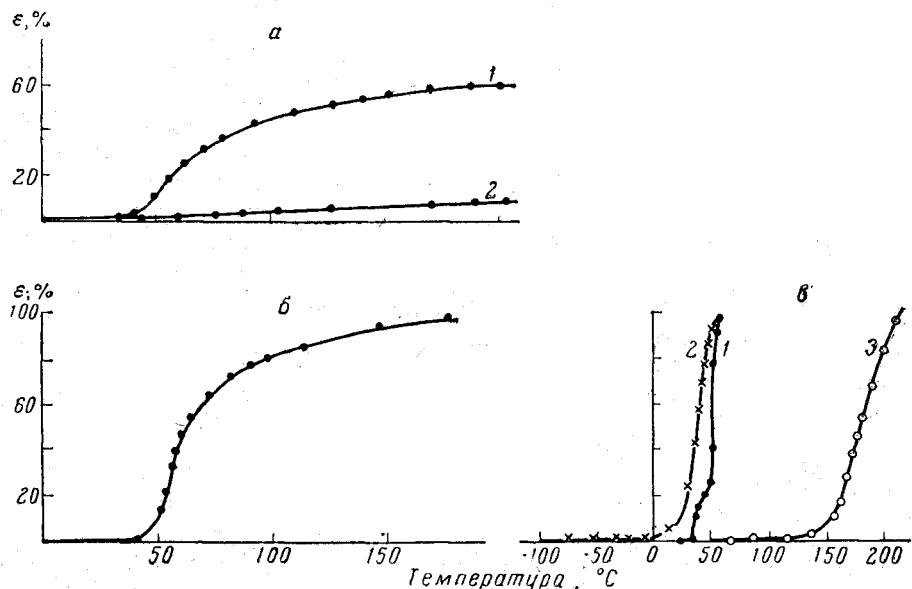


Рис. 2. Термомеханические свойства: *а* — сополимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и акрилонитрила; *б* — сополимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и винилхлорида; *в* — сополимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (I) и бицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5 (II)

*а:* 1 — фракция, растворимая в толуоле; 2 — фракция, растворимая в диметилформамиде, *в:* 1 — 74,6 мол. % I и 25,4 мол. % II; 2 — 76,4 мол. % I и 23,6 мол. % II; 3 — 36,5 мол. % I и 63,5 мол. % II

Изучение свойств полученных сополимеров акрилонитрила и трихлорбутадиена показало, что если сополимер содержит меньше 40 мол. % остатков акрилонитрила, то он полностью растворим в толуоле. При большем среднем содержании остатков акрилонитрила сополимер лишь частично растворяется в толуоле, что объясняется неоднородностью сополимера по составу. В таком сополимере содержатся полимерные молекулы, растворимые в толуоле (с меньшим содержанием остатков акрилонитрила) и нерастворимые в нем (с большим содержанием остатков акрилонитрила).

Экстрагированием такого сополимера толуолом были выделены две фракции. Одна из них (88 вес. %) представляла собой белый порошок, растворимый в толуоле и содержащий 39 мол. % остатков акрилонитрила; вторая фракция — порошок желтого цвета, растворимый только в диметилформамиде и содержащий 65 мол. % остатков акрилонитрила.

На рис. 2, *а* приведены термомеханические свойства обеих фракций. Из рисунка видно, что обе фракции имеют низкую температуру размягчения, хотя их термомеханические кривые сильно отличаются по своему характеру.

Сополимеризацию 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с винилхлоридом проводили в эмульсии при различных соотношениях исходных компонентов по вышеописанной методике. При сополимеризации 1,1,2-трихлорбу-

диена-1,3 с винилхлоридом в эмульсии в большинстве случаев наблюдается одновременное образование полимера и в виде твердого комка, и в виде латекса. Раздельная их обработка показала, что они несколько отличаются друг от друга по составу. В табл. 4 проведены данные о сополимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с винилхлоридом.

На рис. 2, б приведены термомеханические свойства одного из сополимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с винилхлоридом. Как видно из рисунка, температура размягчения сополимера составляет  $50^{\circ}$ ; аналогичная картина наблюдается для всех остальных сополимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с винилхлоридом. После переосаждения метанолом из растворов в толуоле все сополимеры представляют собой белые порошки, растворимые в толуоле и дихлорэтане.

Таким образом, на основании изучения сополимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с акрилонитрилом и винилхлоридом можно прийти к выводу, что в изученных нами условиях не удается получить сополимеров с улучшенными термомеханическими свойствами по сравнению с полигексадиеном.

Сополимеризацию 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с бицикло-(2,2,1)-гептадиеном-2,5 проводили в блоке и в эмульсии. В блоке полимеризацию вели в вакуумированных ампулах при постепенном повышении температуры, в присутствии 0,1 мол. % ПБ. Полученные сополимеры выделяли осаждением изобутиловым спиртом из растворов в толуоле. Сополимеризацию в эмульсии проводили непрерывно в течение 25 час., из них 15 час. при комнатной температуре и 10 час. при  $50^{\circ}$ ; в остальном условия полимеризации были аналогичны описанным выше. Результаты опытов представлены в табл. 5 и на рис. 2, в.

Таблица 5

## Сополимеры 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и бицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5

| Состав исходной смеси мономеров, мол. % |                  | Условия полимеризации                | Выход сополимера, вес. % | Содержание трихлорбутадиена в сополимере, мол. % | Характеристика сополимера                                       |
|---|------------------|--------------------------------------|--------------------------|--|---|
| трихлорбутадиен                         | бициклогептадиен |                                      |                          |  |   |
| 20                                      | 80               | В блоке, $60-120^{\circ}$ , 170 час. | 27,1                     | 36,5   | Светло-желтый порошок, растворимый в толуоле и дихлорэтане      |
| 50                                      | 50               | В блоке, $60-120^{\circ}$ , 51 час.  | 50,2                     | 74,6   | Темно-коричневый каучукоподобный продукт, растворимый в толуоле |
| 80                                      | 20               | В блоке, $60-120^{\circ}$ , 51 час.  | 54,1                     | 76,4   | Темно-коричневый липкий продукт, растворимый в толуоле          |
| 50                                      | 50               | В эмульсии $20-50^{\circ}$ , 25 час. | 58,3                     | 88,5   | Светло-желтый порошок, растворимый в толуоле                    |

При сополимеризации в блоке получены сополимеры при различных соотношениях исходных компонентов. Сополимер, полученный при молярном соотношении трихлорбутадиен : бициклогептадиен, равном 20 : 80, содержит 36,5 мол. % трихлорбутадиена и 63,5 мол. % бициклогептадиена; температура его размягчения составляет  $130-140^{\circ}$ . Сополимер представляет определенный интерес, так как, с одной стороны, это пока единственный сополимер 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3, температура размягчения которого достигает столь высокого значения, а с другой стороны, это сополимер бицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5, имеющий сравнительно высокую температуру размягчения и в то же время растворяющийся в толуоле и дихлорэтане.

Результаты сополимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и бицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5 показывают, что такая сополимеризация является одним из возможных путей модификации свойств полиглоробутадиена.

Было найдено, что при сополимеризации 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с винилсульфофтормидом, взятых в эквимолекулярном соотношении, в присутствии 0,1 мол. % ПБ в блоке при 50° и в присутствии 0,3 вес. частей персульфата аммония в эмульсии при 50°, образуется сополимер, содержащий 70 мол. % трихлорбутадиена и 30 мол. % винилсульфофтормида.

Выход блочного полимера составлял 19 вес. % от суммы исходных мономеров, а эмульсионного — 51,5 вес. %.

Авторы приносят искреннюю благодарность Р. Х. Фрейдлиной и А. Б. Беляевскому за предоставленный 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3, а также Э. Э. Гельман и сотрудникам лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений АН СССР за проведение анализа полученных нами сополимеров.

### Выводы

1. Определены относительные активности 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и стирола при их совместной полимеризации.

2. Изучена сополимеризация 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с акрилонитрилом, винилхлоридом и бицикло-(2,2,1)-гептадиеном-2,5 и определена зависимость термомеханических свойств сополимеров от их состава.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17 IV 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, А. П. Супрун, Т. А. Соболева, В. А. Ершова, Высокомолек. соед., 2, 1266, 1960.
2. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
3. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, W. J. Wenisch, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1527, 1948.
4. E. J. Mechan, J. Polymer. Sci., 1, 318, 1946.
5. T. Alfrey, A. J. Goldberg, W. P. Hohenstein, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2464, 1946.
6. R. Simha, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Standards, 41, 521, 1948.
7. F. A. Bovey, J. M. Kolthoft, A. J. Medalia, E. J. Mechan. Emulsion polymerisation, 1955.

### CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS.

#### XXXIX. COPOLYMERIZATION OF 1,1,2-TRICHLOROBUTA-1,3-DIENE WITH OTHER UNSATURATED COMPOUNDS

*H. S. Kolesnikov, A. P. Suprun, T. A. Soboleva, V. A. Ershova,  
V. B. Bondareva*

#### Summary

It has been shown that 1,1,2-trichlorobuta-1,3-diene undergoes emulsion copolymerization with acrylonitrile (I), vinyl chloride, bicyclo-(2,2,1)-hepta-2,5-diene (II) and vinylsulfofluoride (III). The block copolymerization of trichlorobutadiene with I, II and III was also carried out. The thermomechanical properties of the resultant copolymers were investigated. Determinations were made of the relative activities in the copolymerization of 1,1,2-trichlorobuta-1,3-diene with styrene, giving  $r_1$  (styrene) = 0.07 ± 0.03,  $r_2$  (1,1,2-trichlorobuta-1,3 diene) = 1.18 ± 0.08 at 60°.