

УДК 541.64+66.095.26+678.743

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3,3,3-ТРИХЛОРПРОПЕНА
ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

A. П. Супрун, Т. А. Соболева, Г. Н. Лопатина

Ранее нами была изучена радикальная полимеризация и сополимеризация 3,3,3-трихлорпропена (ТХП) в блоке [1, 2]. Было установлено, что ТХП полимеризуется в присутствии инициатора свободных радикалов с очень небольшой скоростью и через 300 час. превращение в полимер составляет лишь 17 %. В связи с этим представлялось интересным изучить полимеризацию ТХП под давлением.

В настоящей работе было проведено исследование влияния давления на полимеризацию ТХП в присутствии инициатора (перекись бензоила).

Полимеризацию проводили в специальных свинцовых ампулах, которые помещали в реактор высокого давления. Продукты реакции очищали осаждением метанолом из растворов их в бензоле и сушили до постоянного веса в вакууме при комнатной температуре.

В табл. 1 приведены результаты, полученные при исследовании влияния величины давления на скорость полимеризации ТХП. Из приведенных данных видно, что повышение давления в значительной степени уве-

личивает скорость полимеризации ТХП. Повышение давления с 3000 до 6000 *at* увеличивает выход полимера примерно в 4 раза (при постоянной продолжительности реакции).

Политрихлорпропен, полученный полимеризацией под давлением, представляет собой белый однородный порошок, полностью растворяющийся в большинстве органических растворителей [2].

На рис. 1 приведены результаты исследования влияния концентрации инициатора на выход политрихлорпропена. Полимеризацию проводили под давлением 6000 *at*, при 50° и продолжительности реакции 12 час. Из рисунка видно, что введение инициатора способствует повышению выхода полимера. Без инициатора выход полимера через 12 час. полимеризации под давлением составляет всего лишь 4%; при концентрации инициатора в 1 мол.% выход значительно повышается и достигает 50%.

В табл. 2 приведены результаты, полученные при исследовании влияния продолжительности реакции на выход политрихлорпропена, получаемого при различных концентрациях инициатора.

Таблица 2

Влияние продолжительности реакции на полимеризацию
3,3,3-трихлорпропена

(Температура реакции 50°, давление — 6000 ат)

Продолжительность реакции, часы	Выход полимера, %	Продолжительность реакции, часы	Выход полимера, %
1,5 мол. % инициатора		3 мол. % инициатора	
6	36,0	6	25
12	40,5	12	75
24	62,0	18	82
		24	97

Из приведенных данных видно, что с увеличением времени полимеризации растет выход полимера. Через 24 часа выход полимера достигает значительной величины: при концентрации инициатора 1,5 мол. % он составляет 62%, а при увеличении этой концентрации до 3 мол. % выход достигает 97% (табл. 2).

Таким образом, при применении давления в 6000 ат в присутствии инициатора в течение 24 час. удается

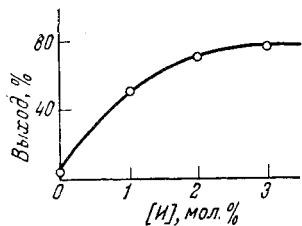


Рис. 1

Рис. 1. Влияние концентрации инициатора ([И]) на полимеризацию 3,3,3-трихлорпропена под давлением

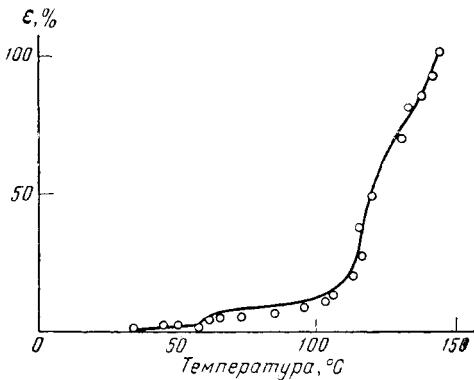


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханические свойства полигексахлорпропена

достичь почти 100%-ного превращения ТХП в полимер. В указанных условиях нами был получен полигексахлорпропен, свойства которого приведены ниже.

На рис. 2 показаны термомеханические свойства полигексахлорпропена *.

Свойства полигексахлорпропена, полученного под давлением. Элементарный анализ полимера:

Найдено, %: С 25,31; 25,57; Н 2,14; 2,29; Cl 73,10; 72,92
Вычислено, %: С 24,79; Н 2,07; Cl 73,14;

Характеристическая вязкость в бензole при 25° 0,105 дЛ/г
Молекулярный вес (методом эбулиоскопии) 3500
Коэффициент полимеризации 24

Растворимость: бензол, толуол, ксиол, нитробензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, анизол.

* Для снятия термомеханической кривой использовали переосажденный полимер в виде порошка. Вид деформации — сжатие при нагрузке 0,8 кг/см² и повышении температуры 1,2°/мин.

Рентгеноструктурный анализ: структура образца аморфная, с небольшими включениями кристаллической части.

Огнестойкость: горение прекращается по удалении из пламени.

Из рис. 2 видно, что политрихлорпропен, полученный под давлением, имеет температуру размягчения порядка 50° и по своим термомеханическим свойствам ничем не отличается от полимера, описанного нами ранее.

В результате применения давления удалось значительно увеличить скорость полимеризации ТХП и несколько повысить молекулярный вес образующихся полимеров.

В присутствии перекиси бензоила без применения давления получаемый политрихлорпропен имел молекулярный вес порядка 1200. Часть полимера (~ 15%) имела значительно больший молекулярный вес (16 000) и по своим свойствам (в особенности по растворимости) отличалась от основной массы полимера. Политрихлорпропен, полученный под давлением, имеет молекулярный вес 3500 и представляет собой однородный продукт, не разделяющийся на две фракции по растворимости.

Выводы

1. Показано, что при применении давления в 6000 at 3,3,3-трихлорпропен полимеризуется по радикальному механизму в блоке с выходом 97%.

2. Описаны свойства политрихлорпропена, полученного под давлением.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 V 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х. Фрейдлина, Г. С. Колесников, Г. Л. Слонимский, А. П. Супрун, Т. А. Соболева, А. Б. Беляевский, В. А. Ершова, Сб.: Труды XII конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1964.
2. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Г. П. Лопатина, Сб.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 128.

POLYMERIZATION OF 3,3,3-TRICHLOROPRENE UNDER PRESSURE

A. P. Suprun, T. A. Soboleva, G. P. Lopatina

Summary

The effect of initiator concentration and the reaction time on the yield of polytrichloroprene produced under 6000 at pressure has been investigated. The properties of the polymer have been described.