

УДК 66.095.26+678—13+678.743

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИХЛОРЭТИЛЕНА С БУТАДИЕНОМ  
В БЛОКЕ \**Э. Гжива, З. Едлински*

В литературе имеются сведения о сополимеризации трихлорэтилена с винилацетатом [1, 2], винилхлоридом [3, 4], стиролом [5, 6], акрилонитрилом [5] и другими мономерами. Сополимеризация трихлорэтилена с бутадиеном в эмульсии проводилась [7] с целью получения маслостойкого продукта. Данные о кинетике сополимеризации этих мономеров в литературе отсутствуют.

В настоящей работе приведены результаты изучения радикальной сополимеризации трихлорэтилена с бутадиеном в блоке в присутствии перекиси бензоила.

## Экспериментальная часть

Бутадиен получен разложением продукта присоединения брома к бутадиену. Содержание мономера по хроматографическому анализу 99,9%, содержание бутена-1—0,1%.

Трихлорэтилен (TXЭ) с содержанием мономера 99,8%, 1,1-дихлорэтилена 0,03%, 1,1-дихлорэтана 0,01%, 1,2-дихлорэтилена 0,03%, 1,2-дихлорэтана 0,01%, 1,1,1-трихлорэтана — следы. Остальные примеси неидентифицированы. Анализ трихлорэтилена проводили на хроматографе типа «Вирус».

Перекись бензоила — квалификации «чистая».

Метанол — ч.д.а.

Неозон Д — технический продукт, дважды перекристаллизованный.

Для работы использовали толстостенные стеклянные ампулы емкостью 15 мл. Ампулы запаивали после дозировки мономеров и перекиси бензоила. Применяемый способ дозировки бутадиена исключал попадание кислорода в ампулу. Полимеризацию проводили в термостате, в котором заданная температура поддерживалась с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Сополимеризацию TXЭ с бутадиеном изучали для реакционных смесей, содержащих от 8,5 до 94,9 мол. % TXЭ в присутствии 0,1 мол. % перекиси бензоила. Конверсия мономеров не превышала 6—7%. После полимеризации ампулы быстро охлаждали и их содержимое количественно переносили в холодный метанол, содержащий 1% неозона Д. После двукратного переосаждения сополимера метанолом его сушили при остаточном давлении  $10^{-2}$  мм при  $40^\circ\text{C}$ . Состав сополимера определяли по содержанию хлора.

## Результаты и их обсуждение

На основании результатов опытов, проведенных на небольшую глубину полимеризации (до 7%), получена зависимость состава сополимера от состава исходной смеси (рис. 1). Во всех случаях сополимеры обогащены бутадиеном независимо от состава исходной смеси.

По дифференциальному уравнению состава сополимера, методом пересекающихся прямых [8] определены относительные активности мономе-

\* 1-е сообщение из серии «Изучение сополимеризации трихлорэтилена».

ров при полимеризации в блоке при  $80^\circ$ , которые оказались равными (средние значения):  $r_1$ (бутадиен) =  $12,32 \pm 0,31$ ,  $r_2$ (ТХЭ) =  $-0,007 \pm 0,022$ . Значение  $r_2$  можно принять равным нулю; это соответствует

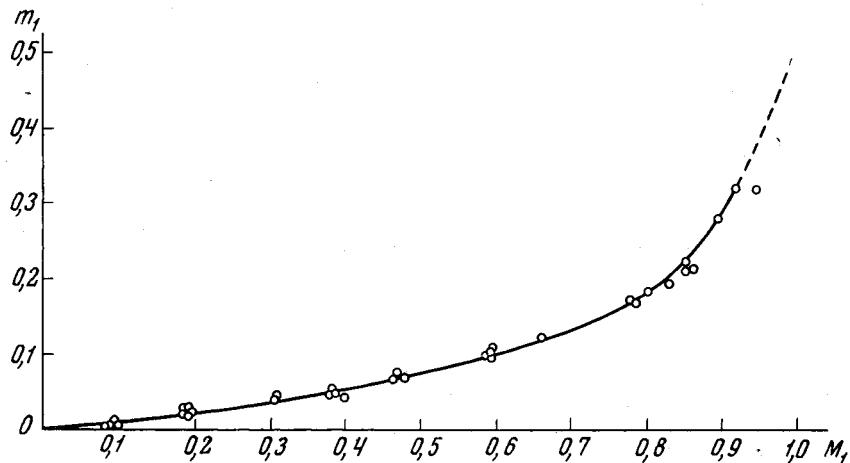


Рис. 1. Молярный состав полимера в зависимости от молярного состава мономеров

$M_1$  — молярная доля ТХЭ в смеси мономеров,  $m_1$  — молярная доля ТХЭ в сополимере

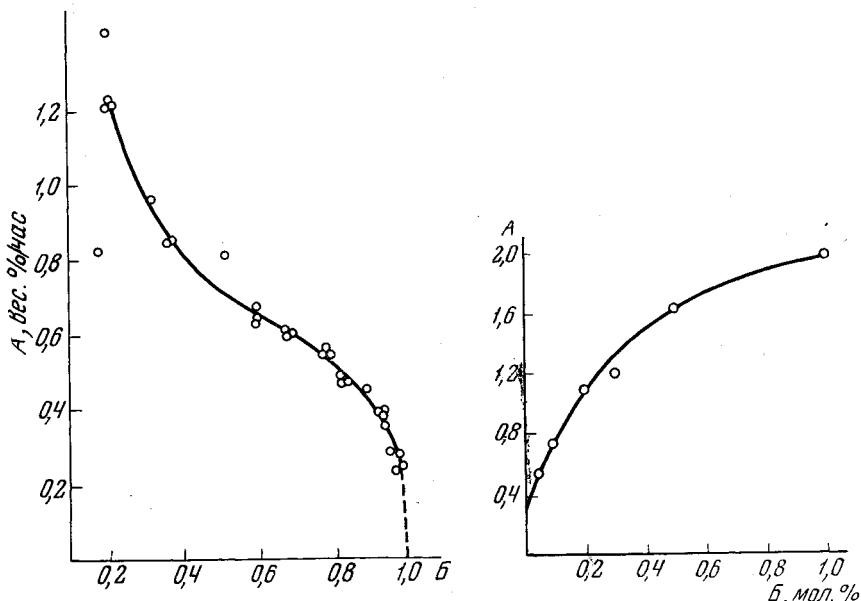


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Скорость превращения мономеров ( $A$ ) в зависимости от весовой доли ТХЭ в смеси мономеров ( $B$ ) в присутствии 0,1 мол. % перекиси бензоила при  $80^\circ$   
Рис. 3. Средняя скорость превращения мономеров (за первые три часа реакции) в зависимости от концентрации перекиси бензоила ( $B$ ) при  $80^\circ$ .  $A$  — выход полимера,  $g$  на 100  $g$  мономеров в час

литературным данным [9—11] о том, что ТХЭ не полимеризуется по радикальному механизму и может вступать только в реакцию сополимеризации. Вероятность присоединения мономера ТХЭ к растущей цепи, оканчивающейся трихлорэтиленовым радикалом, равна нулю. Это значит, что в цепи полимера находятся только изолированные звенья ТХЭ. В пре-

дельном случае, при содержании ТХЭ, стремящемся к 100 мол. %, сополимер будет построен из звеньев бутадиена и ТХЭ, расположенных попарно.

Зависимость средней скорости превращения мономеров за первые 7 час. от соотношения мономеров при  $80^\circ$  представлена на рис. 2. Скорость процесса падает с увеличением содержания ТХЭ в смеси мономеров, стремясь к нулю при содержании ТХЭ, близком к 100 %.

Изучалась зависимость скорости конверсии мономеров от количества применяемой 'перекиси бензоила при молярном соотношении

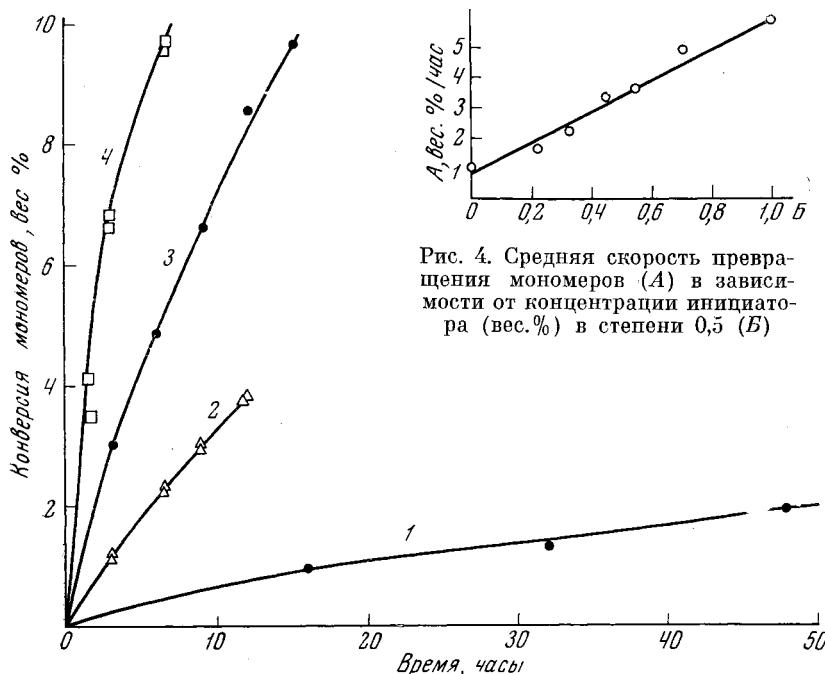


Рис. 4. Средняя скорость превращения мономеров ( $A$ ) в зависимости от концентрации инициатора (вес.%) в степени 0,5 ( $B$ )

Рис. 5. Полимеризация смеси бутадиена с ТХЭ в молярном соотношении 0,8 : 0,2 в присутствии 0,1 мол. % перекиси бензоила при температуре:

1 —  $50^\circ$ , 2 —  $70^\circ$ , 3 —  $80^\circ$ , 4 —  $90^\circ$

ТХЭ : бутадиен = 0,2 : 0,8 при  $80^\circ$  (рис. 3). Кривые конверсии мономеров во времени имеют типичный вид кривых полимеризации в блоке без заметного индукционного периода.

Скорость превращения мономеров в начальной стадии процесса (средняя скорость за первые 3 часа) прямоугольно зависит от молярной концентрации инициатора в степени 0,5 (рис. 4).

Зависимость скорости превращения мономеров от температуры изучалась для молярного соотношения ТХЭ : бутадиен = 0,2 : 0,8 в присутствии 0,1 мол. % перекиси бензоила. Кривые конверсии во времени при различной температуре представлены на рис. 5.

### Выводы

1. Изучена сополимеризация бутадиена ( $M_1$ ) с трихлорэтиленом ( $m_1$ ) в блоке при  $80^\circ$  в присутствии 0,1 мол. % перекиси бензоила при различных соотношениях мономеров. Определены относительные активности мономеров:  $r_1 = 12,32 \pm 0,31$ ,  $r_2 = -0,007 \pm 0,022$ .

2. Изучено влияние температуры на скорость сополимеризации трихлорэтилена с бутадиеном.

3. Изучено влияние концентрации перекиси бензоила на скорость процесса. Показана прямолинейная зависимость скорости превращения мономеров от мольной концентрации инициатора в степени 0.5.

Политехнический институт,  
Гливице, Польша

Поступила в редакцию  
10 XII 1965

### Литература

1. M. Morohaski, Y. Hanova, Tokai Technol. J., **15**, 71, 1954.
2. S. Okamura, J. Sagawa, H. Matsuoaka, Chem. High Polymer, **3**, 132, 1946.
3. Англ. пат. 577511, 1962.
4. Англ. пат. 895153, 1946.
5. Пат. США, 2408402, 1946.
6. K. W. Doak, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1525, 1948.
7. R. W. Laundrie, A. L. Roode, Industr. and Engng. Chem., **46**, 794, 1954.
8. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
9. W. L. Howard, R. E. Gilbert, J. Organ. Chem., **27**, 2685, 1962.
10. C. E. Frank, A. U. Blackham, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 3283, 1950.
11. J. W. Breitenbach, A. Schindler, Chem. Pflug Monatsh., **81**, 24, 1950.

### COPOLYMERIZATION OF TRICHLOROETHYLENE WITH BUTADIENE IN BLOCK

*E. Grzywa, Z. Jedliński*

#### Summary

The copolymerization of trichlorethylene and butadiene was studied. The monomer reactivity ratios in the copolymerization in bulk of trichlorethylene ( $M_2$ ) and butadiene ( $M_1$ ) at  $80^\circ\text{C}$  in the presence of 0.1 mol.% benzoyl peroxide have been determined to be:  $r_1 = 12.32 \pm 0.31$ ,  $r_2 = -0.007 \pm 0.022$ . The influence of the benzoyl peroxide and the temperature on the rate of the conversion of monomers was studied.