

УДК 541.64:547 322

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3,3-ДИХЛОРПРОПЕНА-1  
ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ВЫШЕ 6000 кГ/см<sup>2</sup>

Жулин В. М., Супрун А. П., Климентова Н. В.,  
Загорбанина В. Н.

Исследована радикальная полимеризация 3,3-дихлорпропена-1 при давлениях 7000–14 000 кГ/см<sup>2</sup>. Показано, что порядок реакции уменьшается при увеличении давления и составляет 0,5 при 10 000 кГ/см<sup>2</sup>. С ростом давления изменяется пространственная структура полимера.

Кинетика полимеризации 3,3-дихлорпропена-1 при атмосферном давлении и давлениях до 6000 кГ/см<sup>2</sup> была подробно изучена в [1, 2]. Оказалось, что полимеризация протекает с деградационной передачей цепи через мономер, а порядок реакции  $n$  по инициатору близок к единице.

Предположим, что обрыв кинетической цепи происходит путем взаимодействия аллильных радикалов, образующихся при передаче цепи через мономер. Тогда скорость полимеризации  $w$  может быть представлена в виде

$$w = \frac{k_p}{k_n} w_{in}, \quad (1)$$

где  $k_p$  – константа скорости реакции роста цепи,  $k_n$  – константа скорости передачи цепи через мономер,  $w_{in}$  – скорость инициирования.

Логарифмирование уравнения (1) с последующим его дифференцированием дает

$$(\partial \ln w / \partial p)_T = (\partial \ln k_p / \partial p)_T + (\partial \ln w_{in} / \partial p)_T - (\partial \ln k_n / \partial p)_T$$

Обозначим  $-RT(\partial \ln w / \partial p)_T = \Delta V_w^{\neq}$  – суммарный объемный эффект активации при полимеризации;  $-RT(\partial \ln w_{in} / \partial p)_T = \Delta V_{in}^{\neq}$  – объемный эффект активации инициирования. Тогда в соответствии с теорией активированного комплекса

$$\Delta V_w^{\neq} = \Delta V_p^{\neq} - \Delta V_n^{\neq} + \Delta V_{in}^{\neq}, \quad (2)$$

где  $\Delta V_p^{\neq}$  и  $\Delta V_n^{\neq}$  – объемные эффекты активации в реакциях роста и передачи цепи.

Из спектроскопических данных работы [2] следует, что  $\Delta V_p^{\neq} - \Delta V_n^{\neq} = -8 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Поскольку в интервале 1–1000 кГ/см<sup>2</sup> скорость реакции практически не изменяется ( $\Delta V_w^{\neq} = 0$ ), то в соответствии с уравнением (2)  $\Delta V_{in}^{\neq} = \Delta V_p^{\neq} - \Delta V_n^{\neq} = -8 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Осталось неясным, почему при давлениях выше 1000 кГ/см<sup>2</sup> процесс ускоряется давлением, несмотря на то, что величина  $n$  практически не изменяется. Представляло интерес также определить, будет ли изменяться  $n$  при давлениях выше 6000 кГ/см<sup>2</sup> и проследить за изменением свойств полимеров, образующихся при этих давлениях. С этой целью полимеризацию 3,3-дихлорпропена-1 проводили при 40° и давлениях 7000, 8000, 10 000 и 14 000 кГ/см<sup>2</sup>. Методика эксперимента и очистка исходных веществ приведены в [1, 2].

Результаты и их обсуждение

Согласно [2], порядок реакции по инициатору можно считать почти постоянным в интервале давлений 1–6000 кГ/см<sup>2</sup>, поэтому процесс полимеризации должен подчиняться уравнению (1). Поскольку  $\Delta V_{in}^{\neq} =$

$=\Delta V_{\text{п}}^{\neq}-\Delta V_{\text{р}}^{\neq}$ , то скорость реакции не должна изменяться с повышением давления в том случае, если  $\Delta V_{\text{иин}}^{\neq}$  и  $(\Delta V_{\text{п}}^{\neq}-\Delta V_{\text{р}}^{\neq})$  изменяются одинаково.

На рис. 1 приведена зависимость отношения скорости инициирования при атмосферном давлении к скорости инициирования при давлении  $p$  от давления для динитрила азоизомасляной кислоты (кривая 1). Объемный эффект активации при инициировании динитрилом такой же, как при инициировании примененным в работе дициклогексилпероксидикарбонатом (ДЦПК) ( $\sim 8 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) [3–5]. На том же рисунке представлена зависимость  $\left(\frac{k_p}{k_n}\right)_p / \left(\frac{k_p}{k_n}\right)$ , построенная по результатам расчета по корреляционной формуле [6] для  $\Delta V_{\text{п}}^{\neq}-\Delta V_{\text{р}}^{\neq}=-8 \text{ см}^3/\text{моль}$ . В [7] показано, что корреляционная формула применима для расчета соотношений  $k_p/k_n$  при различных давлениях по известным для атмосферного давления значениям  $(\Delta V_{\text{п}}^{\neq}-\Delta V_{\text{р}}^{\neq})$  и  $k_p/k_n$ .

Данные рис. 1 показывают, что, несмотря на равенство величин  $\Delta V_{\text{иин}}^{\neq}$  и  $(\Delta V_{\text{п}}^{\neq}-\Delta V_{\text{р}}^{\neq})$  при атмосферном давлении, с ростом давления они изменяются так, что вторая становится больше, чем первая. Другими словами, начиная с давления  $1000 \text{ кГ/см}^2$ ,  $k_p/k_n$  растет быстрее, чем уменьшается

Таблица 1

Полимеризация 3,3-дихлорпропена-1 при  $40^\circ$   
(Инициатор — ДЦПК)

$p \cdot 10^{-3}$ $\text{kG/cm}^2$	ДЦПК, %	[ДЦПК], моль/л при 1 атм	Время, часы	Выход полимера	
				%	%/час
7	0,132	0,0052	4	7,3	1,82
	0,259	0,0105	6	13,0	2,17
	0,940	0,0378	2	10,4	5,2
8	0,132	0,0052	3	9,1	
	0,132	0,0052	6	16,2	2,87
	0,255	0,0105	1	3,2	
	0,255	0,0105	3	10,1	
	0,255	0,0105	4	14,2	3,50
	0,255	0,0105	4	14,0	
	0,940	0,0378	1	7,1	
	0,940	0,0378	2	13,7	7,0
	10	0,0518	0,0021	1	2,5
10	0,0518	0,0021	1	3,3	2,91
	0,0518	0,0021	2	5,6	
	0,0518	0,0021	6	18,2	
	0,1280	0,0052	1	4,8	
	0,1280	0,0052	2	10,7	5,5
	0,1280	0,0052	3	19,4	
	0,4330	0,0175	1	8,5	
	0,4330	0,0175	2	17,4	8,4
	0,4330	0,0175	3	24,0	
	0,0517	0,00209	2	24,3	12,2
14	0,1280	0,00520	1	39,0	39,0

$w_{\text{иин}}$ , а это объясняет (формула (1)), по крайней мере качественно, рост скорости полимеризации 3,3-дихлорпропена-1 в интервале давлений  $1000$ – $6000 \text{ кГ/см}^2$ .

Рассмотрим теперь влияние давления на скорость полимеризации 3,3-дихлорпропена-1 в интервале  $6000$ – $14\,000 \text{ кГ/см}^2$  (табл. 1).

На рис. 2 по данным табл. 1 построена зависимость логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации инициатора при  $10\,000 \text{ кГ/см}^2$ ; вычисленный по наклону прямой порядок реакции по инициатору составляет  $\sim 0,5$ . Это значит, что в рассматриваемом интервале давлений уравнение (1) непригодно. Для случая обрыва цепи путем взаимодействия

аллильных радикалов, образующихся в результате передачи цепи через мономер, можно вывести (с использованием обычного метода «стационарного состояния») следующее выражение для скорости полимеризации [8]:

$$w = \frac{k_p}{k_{\pi}} \left( w_{ii} + k_{rp} \sqrt{\frac{w_{ii}}{k_0}} [M] \right), \quad (3)$$

где  $k_{rp}$  – константа скорости продолжения (регенерации) цепи аллильными радикалами,  $[M]$  – концентрация мономера.

С помощью формулы (3) можно легко объяснить изменение механизма полимеризации с ростом давления. Второй член в скобках аналогичен выражению для скорости обычной неингибиранной полимеризации, по-

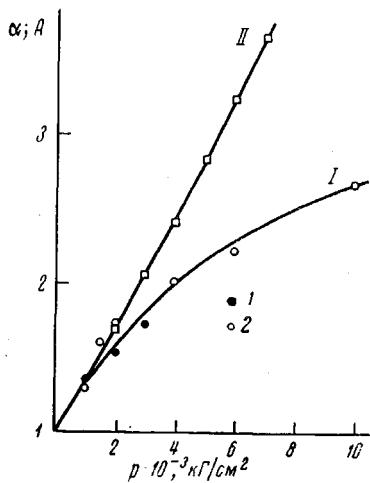


Рис. 1.

Рис. 1. Зависимость от давления отношения скорости инициирования при атмосферном давлении  $\alpha$  к скорости инициирования при давлении  $p$  (I) по данным [3, 4] (1) и [5] (2) и зависимость  $(k_p/k_{\pi})_p/(k_p/k_{\pi}) = -A$  (II)

Рис. 2. Зависимость логарифма скорости полимеризации 3,3-дихлорпропена-1 от логарифма концентрации ДЦПК при  $40^\circ$  и давлении  $10\,000 \text{ кГ/см}^2$

Рис. 3. Зависимость от давления логарифма скорости полимеризации 3,3-дихлорпропена-1 (1) и логарифма скорости неингибиранной полимеризации мономеров с суммарным объемным эффектом активации  $-20 \text{ см}^3/\text{моль}$  (2)

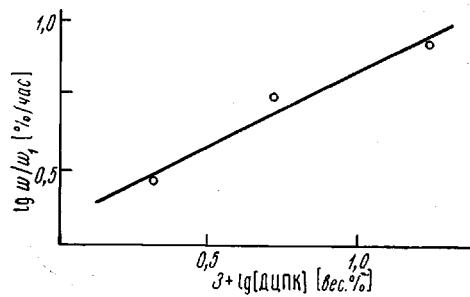


Рис. 2.

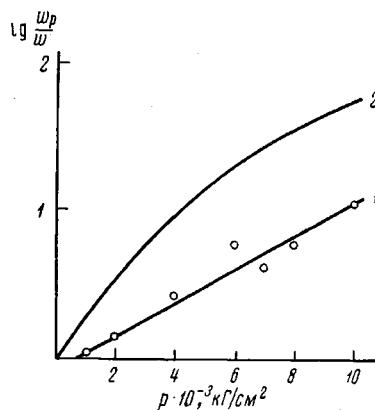


Рис. 3.

этому он существенно возрастает с повышением давления, а первый член (скорость инициирования) при этом уменьшается. Следовательно при достаточно высоких давлениях автоингибиранная полимеризация превращается в обычную, при этом естественно порядок реакции по инициатору становится равным 0,5. Уменьшение порядка реакции по инициатору с повышением давления наблюдалось также при полимеризации аллилацетата [9], аценафтилена [10], пропилена [8]. Об изменении механизма полимеризации свидетельствуют также различия в зависимости скорости неингибиранной и ингибиранной полимеризации от давления. В [7] показано, что скорости неингибиранной полимеризации могут быть вы-

числены на основании корреляционного уравнения [6], если известен суммарный объемный эффект активации и скорость реакции при атмосферном давлении. Из рис. 3 видно, что ход кривых весьма различен, и эффект давления при неингибированной полимеризации больше.

Теперь следует остановиться на структуре полимера и ее изменении с повышением давления. Результаты работ [1, 2, 11] свидетельствуют о том, что по данным ЯМР химическая структура поли-3,3-дихлорпропе-

Рис. 4. Термомеханические кривые полимеров, полученных при давлениях 1 (1), 2000 (2), 6000 (3), 8000 (4), 10 000 (5) и 14 000  $\text{kG}/\text{cm}^2$  (6). Кривые сняты при постоянно приложенной нагрузке сжатия 0,1  $\text{kG}/\text{cm}^2$ , скорость подъема температуры – 1,2 град/мин

Рис. 5. ИК-спектры поли-3,3-дихлорпропена, полученного при давлениях 1 (1), 6000 (2), 10 000 (3) и 14 000  $\text{kG}/\text{cm}^2$  (4)

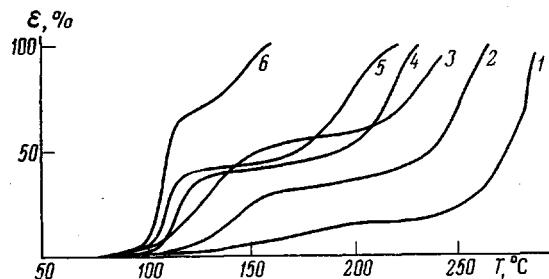


Рис. 4.

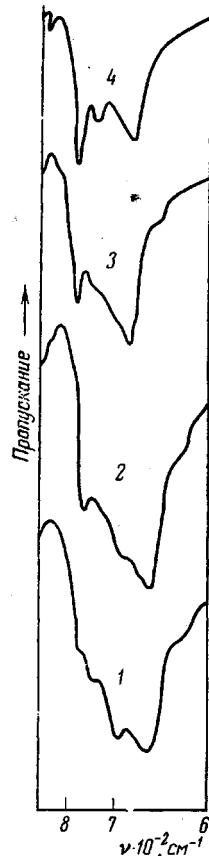


Рис. 5.

на-1 заметно не изменяется даже при полимеризации при 14 000  $\text{kG}/\text{cm}^2$ . Образующийся полимер в пределах ошибок измерений содержит только звенья  $-\text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CHCl}-$ . Это обусловлено значительным превышением скорости изомеризации радикалов  $\sim \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CHCl}_2$  над скоростью их присоединения по двойной связи во всем интервале давлений [1, 2].

Однако свойства полимера заметно изменяются с повышением давления. Как видно из табл. 2, температура текучести  $T_t$ , определенная по началу резкого подъема термомеханических кривых (рис. 4) \*, уменьшается с повышением давления. Если бы полимеры отличались только величиной молекулярного веса, то для полимеров, полученных при более высоких давлениях, величина  $T_t$  должна была бы быть выше, так как молекулярный вес возрастает с увеличением давления. Отсюда следует, что с повышением давления при полимеризации изменяется пространственная структура полимеров, о чем свидетельствуют также рентгенограммы порошкообразных образцов полимеров: при высоких давлениях образуется менее упорядоченный полимер.

\* Кривые до давления 6000  $\text{kG}/\text{cm}^2$  взяты из [2].

В табл. 2 приведены так называемые коэффициенты упаковки, представляющие отношения собственного объема атомов и групп атомов, входящих в молекулу, к истинному объему, определяемому по плотности полимеров [12]. Приведенные величины показывают, что плотность упаковки полимера уменьшается с увеличением давления при полимеризации. В то же время коэффициент упаковки для всех образцов близок к среднему значению, характерному для многих полимеров (0,681) [12].

Таблица 2

Свойства поли-3,3-дихлорпропена-1, полученного  
при различных давлениях  
(40°, инициатор — ДЦПК)

$p, \text{кГ/см}^2$	$[\eta]^*$ , $\text{dl/g}$	Плотность, $\text{г/см}^3$	Коэффициент упаковки	$T_g, ^\circ\text{C}$
1	0,10	1,5520	0,682	250
2000	0,16	—	—	235
6000	0,18	1,5470	0,680	215
8000	0,37	—	—	205
10 000	0,42	1,5380	0,676	175
14 000	0,40	1,5330	0,674	130

\* В тетрагидрофuranе, 25°.

Химическая структура поли-3,3-дихлорпропена-1 показывает, что в одном звене полимера содержатся два асимметрических атома углерода рядом друг с другом. Поэтому в отличие от многих других полимеров виниловых мономеров в данном случае имеется больше возможностей образования стереоизомерных звеньев.

Можно предположить, учитывая имеющиеся литературные данные, что структурные изменения полимера заключаются в увеличении доли изотактических конфигураций с повышением давления при полимеризации. Это значит, что в полимере, полученном при атмосферном давлении, в преобладающем количестве содержатся синдиотактические конфигурации, обусловливающие более высокую степень кристалличности полимера.

На изменение пространственной структуры указывают также и ИК-спектры в области 600–800  $\text{см}^{-1}$  (рис. 5).

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность А. А. Аскадскому за обсуждение физико-механических свойств полимеров и И. П. Яковлеву за снятие ИК-спектров.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР  
Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
31 III 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

- Н. В. Климентова, В. М. Жулин, А. П. Супрун, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б10, 415, 1968.
- В. М. Жулин, Н. В. Климентова, А. П. Супрун, М. Г. Гоникберг, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А11, 101, 1969.
- В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, В. Н. Загорбанина, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 827, 997.
- В. М. Жулин, Р. И. Байкова, М. Г. Гоникберг, Г. П. Шаховской, Высокомолек. соед., А13, 1071, 1971.
- А. Н. Ewald, Disc. Faraday Soc., 1956, N 22, 138.
- Б. С. Эльянов, М. Г. Гоникберг, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1044.
- В. М. Жулин, Диссертация, 1971.
- А. А. Жаров, Диссертация, 1967.
- C. Walling, J. Pelloon, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4782, 1957.
- М. М. Romani, K. E. Weale, Trans. Faraday Soc., 62, 2264, 1966.
- Н. В. Климентова, А. С. Шашков, Г. Л. Берестнева, В. В. Коршак, А. П. Супрун, Высокомолек. соед., Б10, 656, 1968.
- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.