

УДК 541(64+127):539.839:547.322

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
1,1,2,3-ТЕТРАХЛОРБУТАДИЕНА-1,3 ПОД ВЫСОКИМ
ДАВЛЕНИЕМ**

**Жулин В. М., Макарова З. Г., Климентова Н. В.,
Супрун А. Н., Акопян А. Н., Шаховской Г. П.**

Исследована полимеризация 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3 при 25–80° под давлением 0,001–14 кбар. В жидкой фазе наблюдается обычный ускоряющий эффект давления ($\Delta V^{\ddagger} = -36 \text{ см}^3/\text{моль}$), но при достижении давления, вызывающего кристаллизацию жидкого тетрахлорбутадиена (50°, 12 кбар), скорость полимеризации возрастает аномально, причем полимер с $M=15\,000$ –20 000 образуется практически только в условиях кристаллизации. При сополимеризации тетрахлорбутадиена с метилметакрилатом при 10 кбар состав сополимера мало отличается от состава исходной смеси ($r_1=r_2=0,85$), тогда как при атмосферном давлении тетрахлорбутадиен практически не сополимеризуется с метилметакрилатом и стиролом.

Ранее было найдено, что 1,3,5-трихлорпентадиен-1,3, 1,3,7-трихлорпентадиен-1,3 и 1,1,2,3-тетрахлорбутадиен-1,3 (ТХБ) образуют высокомолекулярные соединения главным образом по типу 1,4-присоединения только при высоких давлениях [1, 2]. Все три мономера полимеризуются спонтанно, а введение до 0,5 вес. % различных радикальных инициаторов не оказывает заметного влияния на скорость процесса и на ММ образующихся полимеров.

Анализ имеющихся данных [1, 2] свидетельствует о том, что рост скорости полимеризации с давлением для трех вышеперечисленных диенов в узком интервале давлений имеет аномальный характер, причем количественных данных о влиянии давления на данный процесс недостаточно для выяснения природы этого явления. В данной работе проведено более детальное исследование этого вопроса на примере полимеризации ТХБ.

Предварительные результаты исследования приведены в работе [3]. ТХБ получали по методике работы [4] и идентифицировали элементным анализом и по физическим характеристикам, которые соответствовали лит. данным [4, 5].

Найдено, %: С 25,03, Н 1,06, Cl 74,07. Вычислено, %: С 25,02, Н 1,11, Cl 73,87. $T_{кип}=64-65^\circ/20 \text{ мм}; d_{4^{20}} 1,4841; n_D^{20} 1,5290$.

Метилметакрилат (ММА) и стирол очищали по методикам работы [6]. Перед опытами ТХБ, стирол и MMA перегоняли на вакуумной установке при комнатной температуре ($10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$). Чистоту мономеров контролировали хроматографически.

Опыты проводили на установке высокого давления [7] в тефлоновых ампулах. Давление измеряли манганиновым манометром с точностью $\pm 10\%$, температура в термостате колебалась в пределах $\pm 1^\circ$. Загрузку реакционной смеси в ампулу осуществляли в атмосфере сухого очищенного от кислорода инертного газа с предварительной продувкой всей системы и раствора в течение 30 мин.

Метод, примененный в данной работе для фиксации давления кристаллизации, заключается в том, что в течение опыта измеряют сопротивление манганинового манометра, линейно изменяющееся с давлением, при котором находится исследуемое вещество. Вследствие того что вещество замерзает при некотором превышении давления сверх равновесного (явление, аналогичное переохлаждению), очень четко видно, что после плавного изменения сопротивления в некоторый момент оно резко падает и устанавливается на определенной величине, соответствующей давлению затвердевания вещества. Давление фазового перехода P рассчитывали по формуле

$$\Delta R = R - R_0 = 2,54 \cdot 10^{-6} P R_0, \quad (1)$$

где R_0 и R – сопротивления манометра при атмосферном давлении и давлении P соответственно.

Выход полимера α определяли путем отгонки непрореагированного мономера

в вакууме при комнатной температуре с последующей сушкой полимера до постоянного веса. Выход высокомолекулярной фракции определяли путем растворения всей массы полимера в бензole и высаживания 6-кратным количеством метанола. Осадок отделяли от раствора центрифугированием, растворяли в бензole и подвергали лиофильной сушке до постоянного веса. Полимер представлял собой мелкий порошок белого цвета, устойчивый при комнатной температуре. Данные элементного анализа приведены ниже.

Найдено, %: Н 1,07; 1,08; С 25,13; 25,08; Cl 72,73; 72,97.

Вычислено, %: Н 1,11; С 25,02; Cl 73,87.

Плотность полимера при 20°, определенная взвешиванием таблетки полимера в изопропиловом спирте, равна 1,800 г/см³. ММ полимеров измеряли эбулиоскопическим методом, ПМР-спектры полимеров снимали на приборах «Hitachi», «Perkin-Elmer» с рабочими частотами 90 и 60 МГц соответственно.

Полученные в настоящей работе данные (рис. 1, табл. 1) показывают, что полимеризация ускоряется с повышением давления. Это следовало ожидать на основании многих литературных данных по влиянию давления на скорость полимеризации. Известно, однако, что рост скорости реакций, протекающих в жидкой фазе, затухает с увеличением давления, так что относительный прирост скорости в области более высоких давлений меньше, чем в области сравнительно низких давлений. Между тем сопоставление максимальных скоростей процесса (рис. 1) показывает, что повышение давления от 8 до 10 кбар ускоряет реакцию в 2 раза, а от 10 до 12 кбар — в 10 раз. Указанные величины ускорения соответствуют объемам активации ΔV^* , равным -36 и -108 см³/моль. Значение $\Delta V^* = -36$ см³/моль представляется нормальным, поскольку, например, для термической полимеризации стирола найдена величина $\Delta V^* = -33$ см³/моль [8]. Величина $\Delta V^* = -108$ см³/моль явно аномальна и, видимо, обусловлена изменением физического состояния системы.

Существуют и другие особенности рассматриваемого процесса. Так, выход полимера достигает предельной величины ~60% при 12 кбар, но дальнейшее увеличение давления до 14 кбар не только не повышает, но даже снижает этот предел. Как показывают данные табл. 1, доля твердого полимера при 8 и 10 кбар составляет 0,5%, в то время как при 12 и 14 кбар в основном образуется твердый полимер с $M=15\,000-20\,000$.

Рассмотренные выше результаты, а также известные данные о влиянии давления на температуру плавления веществ приводят к выводу о том, что указанные особенности реакции можно объяснить ее протеканием в условиях, близких к области кристаллизации мономера.

Известно, что при полимеризации некоторых мономеров под действием облучения в обычных условиях наблюдается резкое увеличение скорости

Таблица 1
Полимеризация ТХБ при высоких давлениях

P, кбар	T°	Время, ч	Общий выход полимера, %	Выход твердого полимера, %
6	50	3	—	0,4
8	30	3	0,5	—
8	50	3	2,2	0,9
10	30	3	5,0	—
10	50	6	16,0	7,0
10	80	3	58,0	30,0
12	0	3	—	0,7
12	25	1	—	30,0
12	35	2,3	49,0	—
12	50	1	44,0	37
12	50	0,5	49,0	40
12	50	2,5	62,0	50 *
12	65	3,5	60,0	41,7 **
14	0	3	Полимер не образуется	
14	30	3	—	23
14	50	3	48	43 ***

* $M=10\,000$; ** $M=15\,000$; *** $M=20\,000$.

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ТХБ при 50° и давлении 8 (1), 10 (2), 14 (3) и 12 кбар (4)

Рис. 2. Кристаллизация и полимеризация ТХБ при 25 (1) и 50° (2); 3 — кристаллизация ТХБ с 2% стабильного радикала при 50°; 4 — кристаллизация ацетона при 25°

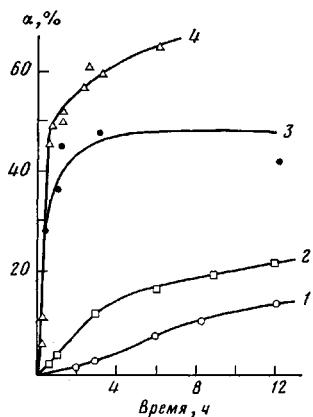


Рис. 1

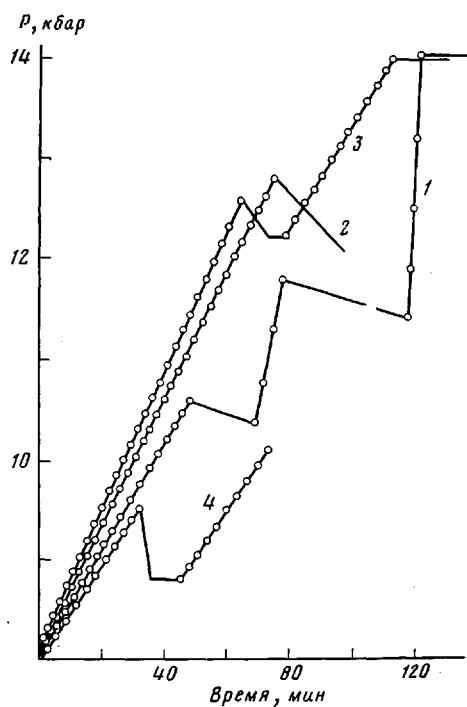


Рис. 2

процесса в области фазового перехода жидкость — твердое тело [9, 10]. Немногочисленные экспериментальные данные по радиационной полимеризации триоксана и стирола под давлением [11, 12] свидетельствуют о том, что при достижении давления, вызывающего затвердевание реакционной массы, скорость реакции заметно возрастает.

При увеличении давления температура плавления органических веществ повышается в среднем на 15–20° на каждую тысячу бар [13]. Известно эмпирическое уравнение, хорошо описывающее экспериментальные кривые плавления под давлением [14]

$$P = \alpha \Delta T + \beta (\Delta T)^2, \quad \Delta T = T - T_0 \quad (2)$$

где T_0 и T — температуры плавления (в К) веществ при атмосферном давлении и давлении P (в барах); $\alpha=56,2$, $\beta=0,088$.

При температуре проведения основных опытов (50°) давление плавления ТХБ, вычисленное по уравнению (2), составляет 11,85 кбар, что соответствует экспериментально установленному давлению быстрой полимеризации ТХБ при этой температуре.

Для выяснения области кристаллизации и быстрой полимеризации ТХБ использовали метод наблюдения за уменьшением давления, которое сопровождает как кристаллизацию, так и полимеризацию, поскольку оба процесса протекают с уменьшением объема. Методика проведения опытов состояла в следующем: ампулу из тефлона емкостью 12 см³ загружали исходным мономером в токе инертного газа и помещали в реактор с заданной температурой, после чего создавали в реакторе давление ~8 кбар, которое сохраняли в течение 0,5 ч для установления теплового равновесия; затем давление увеличивали, через каждые 150 бар прекращали увеличение и наблюдали за его изменением по манганиновому манометру в течение 2 мин. Полученные данные представлены на рис. 2.

При 25° и $P=10,6$ кбар (рис. 2, кривая 1) наблюдение продолжали 20 мин, причем за это время давление понизилось сравнительно немного. Повышение давления до 11,8 кбар привело к существенному падению давления (на 0,400 кбар за 50 мин). После быстрого увеличения давления до 14 кбар никакого изменения давления не наблюдали, а выход полимера

составлял 30%. При 50° давление увеличивали таким же образом, но доводили до величины 12,8 кбар, при которой падение давления происходило сразу же в течение первых 2 мин. Из рис. 2 (кривая 2) видно, что за 20 мин давление понизилось на 0,8 кбар, причем выход полимера составлял 46%.

Из этих опытов нельзя определить давление кристаллизации ТХБ, поскольку последний одновременно полимеризуется. Было найдено, однако, что полимеризация может быть ингибирована добавлением стабильного иминоксильного радикала. Рис. 2 (кривая 3) отражает поведение ТХБ, к которому добавлено 2 мол.% 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксида: при 50° и $P=12,6$ кбар происходит падение давления на 0,4 кбар за 8 мин, затем давление остается постоянным. После постепенного повыше-

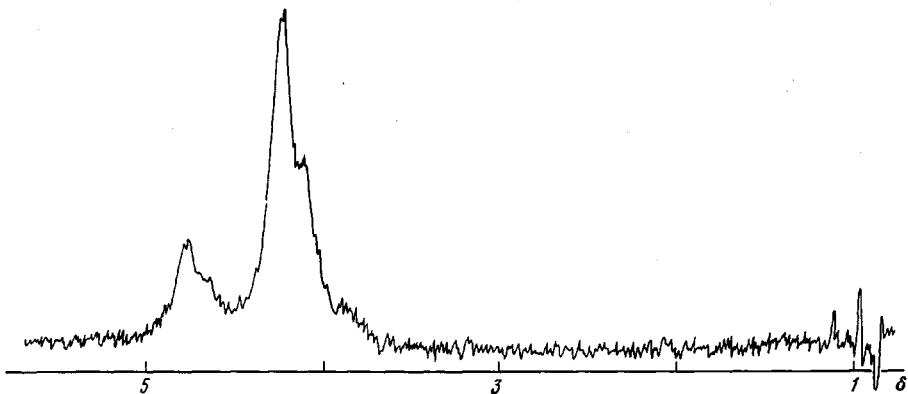


Рис. 3. ПМР-спектр поли-1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3 (сдвиги даны в м.д. от тетраметилсилана)

ния давления до 14 кбар в системе также не происходило заметных изменений. Выход полимера после опыта составил всего 2%.

Для сравнения на рис. 2 (кривая 4) приведен опыт с кристаллизацией ацетона при 25°, которая начиналась в условиях наших опытов при 9,5 кбар и заканчивалась при 8,8 кбар. Последняя величина соответствует давлению, известному для ацетона из лит. данных [15].

Полимеризация ТХБ при 12 кбар происходит с большой скоростью, поэтому представлялось целесообразным оценить, как изменяется температура внутри ампулы во время протекания быстрой полимеризации, т. е. не связана ли указанная аномалия с неизотермичностью процесса. Для этого непосредственно в зону реакции вводили хромель-копелевую термопару. Было показано, что при максимальной скорости полимеризации (12 кбар, 50°) увеличение температуры в ходе процесса не превышает 2°.

Повышение температуры реакции при давлениях, меньших давления кристаллизации, приводит к плавному увеличению скорости полимеризации. Так, при 10 кбар за 3 ч при 50° образуется 12% полимера, тогда как при 80° за то же время — 58% (табл. 1); при 12 кбар, как показывают выходы полимеров, средняя скорость реакции приблизительно одна и та же в интервале температур 35—65°.

Разбавление исходной смеси ТХБ ацетоном (70 об.% ацетона) приводит к резкому падению скорости полимеризации: при 14 кбар и 50° выход полимера за 3 ч составил 0,8%.

На рис. 3 представлен ПМР-спектр полученного полимера ТХБ, из которого видно, что основная группа пиков принадлежит протонам метиленовых групп в α -положении к двойной связи (3,8—4,8 м.д.), т. е. соответствует структуре 1,4-типа. Это подтверждается также сравнением химических сдвигов полимера ТХБ и группы CH_2 в полимере 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (3,55 м.д. [16]).

Совокупность имеющихся экспериментальных данных позволяет заключить, что быстрая полимеризация ТХБ происходит в области фазового перехода жидкость — твердое тело, причем полимеризация и кристаллиза-

Таблица 2

Сополимеризация ТХБ с ММА и стиролом при 50°

Содержание ТХБ в исходной смеси, мол. %	Р, кбар	Время, ч	Характеристика сополимера		
			выход, %	содержание Cl, %	ТХБ, мол. %
М е т и л м е т а к р и л а т					
4 : 1	10	3	9,0	65,83	4,25 : 1 *
2,2 : 1	10	3	2,6	57,44	1,82 : 1
1 : 1	10	3	5,3	48,25	0,98 : 1
1 : 1	10	6	17,0	48,30	0,98 : 1
1 : 1	10	12	50,0	49,14	1,03 : 1
1 : 1,75	10	3	3,0	50,47	1,10 : 1
1 : 3,65	10	3	1,7	45,83	0,85 : 1
1 : 1	12	3	54,1	48,53	1 : 1
1 : 1	14	3	37,2	45,90	0,86 : 1 **
3 : 1	14	3	54	61,26	2,53 : 1
1 : 3,65	14	3	40,8	34,90	0,47 : 1
С т и р о л					
4 : 1	10	3	40,2	56,41	1,75 : 1 ***
1 : 1	10	3	17,0	44,05	0,8 : 1
1 : 1,5	10	3	13,1	42,76	0,75 : 1
1 : 4	10	3	16,9	48,42	1,03 : 1

* $M=170\ 000$; ** $M=90\ 000$; *** $M=34\ 000$.

ция, возможно, являются конкурирующими процессами. Этим можно объяснить существование предельного выхода полимера ~50% при 14 кбар.

Настоящая работа показывает, что фазовый переход жидкость — твердое тело, происходящий под давлением, может приводить к «синтетическому эффекту», так как высокомолекулярный поли-1,1,2,3-тетрахлорбутадиен-1,3 образуется только в этих условиях. Одно из преимуществ высоких давлений заключается в существенном повышении температуры фазовых превращений. Тот же пример с ТХБ показывает, что если при атмосферном давлении он замерзает при -117° , то при 12 кбар — при 50° . В результате этого мономеры, обычно кристаллизующиеся при температурах, недостаточных для осуществления той или иной химической реакции, могут быть закристаллизованы на 150 — 200° выше, что может привести к их полимеризации под действием даже термического инициирования.

Полимеризация ТХБ под давлением обладает некоторыми специфическими чертами. Так, добавки инициаторов радикальной полимеризации (ДАК, перекиси бензоила и др.) не оказали заметного влияния на процесс. Это же относится и к инициаторам ионной полимеризации (SnCl_4 , эфират трехфтористого бора). В то же время стабильные иминоксильные радикалы и бензохинон значительно ингибировали полимеризацию ТХБ.

Указанные особенности проявляются и при сополимеризации ТХБ с такими мономерами, как ММА и стирол.

Стюарт [17] и Акопян [18] сообщали, что при атмосферном давлении в присутствии инициаторов радикальной полимеризации возможно получение сополимеров ТХБ с ММА, стиролом и хлоропреном, однако, судя по данным работы [18], нельзя считать утверждение об образовании сополимеров при 80° достаточно обоснованным. Хотя авторы работы [18] не приводят ММ сополимеров, эти величины скорее всего малы, и возможно, что в выбранных условиях получаются не сополимеры, а теломеры. Кроме того, даже при относительно небольшом содержании ТХБ в исходной смеси скорость образования сополимера весьма мала, а при соотношении ТХБ : ММА = 4 : 1 за 175 ч удалось выделить лишь следы сополимера [18].

В настоящей работе получены данные по сополимеризации ТХБ со стиролом и ММА (табл. 2). Как оказалось, применение давления позволяет получить с хорошим выходом высокомолекулярные ($M=50\ 000$ — $200\ 000$), растворимые в органических растворителях сополимеры, которые облада-

ют способностью образовывать пленки с хорошей адгезией и самозатухаемостью.

Как следует из табл. 2, при исходных соотношениях ТХБ : ММА от 4 : 1 до эквимольного состав полимера, образующегося при 10 кбар, близок к

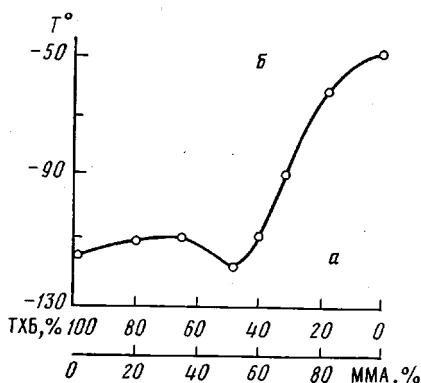


Рис. 4. Фазовая диаграмма смеси ТХБ с ММА при атмосферном давлении:
а — твердая фаза, б — жидкость

составу исходной смеси, однако при избытке ММА в исходной смеси состав сополимера уже не изменяется. Этот результат можно объяснить выпадением избытка ММА в виде твердой кристаллической фазы, в которой полимеризация ММА если и происходит, то в незначительной степени. Указанное объяснение подтверждается фазовой диаграммой, полученной при кристаллизации смеси ТХБ с ММА при атмосферном давлении (рис. 4). Диаграмма показывает, что при эквимольном соотношении $T_{пл}$ смеси мало изменяется по сравнению с чистым ТХБ, причем этому соотношению соответствует эвтектическая точка. Дальнейшее увеличение содержания ММА существенно повышает $T_{пл}$ смеси до -50° для чистого ММА. Таким образом, при соотношении ТХБ : ММА < 1 часть ММА выделяется из раствора, по-видимому, еще до достижения давления 10 кбар. Аналогичное явление существует, вероятно, и при сополимеризации ТХБ со стиролом, хотя для этой пары мономеров получено меньшее количество данных.

По данным табл. 2 можно выдвинуть предположение о существовании при сополимеризации ТХБ с ММА «порогового эффекта», аналогичного наблюдающемуся при полимеризации ТХБ. Так, при ТХБ : ММА = 1 : 1, 10 кбар и 50° за 3 ч получено 5,3% сополимера, а при 12 кбар — 54,1%. Дальнейшее повышение давления до 14 кбар не приводит к увеличению выхода (37,2%, 3 ч), что можно объяснить протеканием полимеризации только во время подъема давления с последующей кристаллизацией мономера при давлении выше 12 кбар.

По данным ПМР-спектров, сополимеры ТХБ с ММА и стиролом имеют в основном статистическое расположение звеньев.

По полученным данным (10 кбар, соотношение ТХБ : ММА не ниже 1 : 1) по уравнению Файнемана — Ресса [19], были оценены константы сополимеризации ТХБ и ММА: $r_1=r_2=0,85$.

Таким образом, кинетическое поведение исследованных систем под давлением характеризуется интересными особенностями. Известно, что ММА легко полимеризуется, а ТХБ вообще не полимеризуется при атмосферном давлении, их сополимеризация из-за разностей в активности в обычных условиях практически не протекает. В то же время при давлениях ~ 10 кбар эти мономеры активно вступают в сополимеризацию, проявляя близкую реакционную способность. Кроме того, вблизи температуры и давления их совместной кристаллизации скорость сополимеризации, по-видимому, аномально высока.

Отмеченные явления интересны как с теоретической, так и с практической точек зрения, поскольку расширяют перспективы использования высоких давлений для синтеза высокомолекулярных соединений.

Авторы благодарят А. А. Дедловского за творческую помощь в проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

- Супрун А. П., Жулин В. М., Климентова Н. В., Соболева Т. А., Акопян А. Н. А. с. 418050 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1979, № 3, с. 236.
- Воинцева И. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1973, с. 80.
- Жулин В. М., Макарова З. Г., Климентова Н. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 10, с. 724.

4. Акопян А. Н. В кн.: Химия непредельных соединений. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1979, с. 118.
5. Акопян А. Н., Саакян А. М., Джавадян Э. А. Ж. общ. химии, 1963, т. 33, вып. 9, с. 2965.
6. Мономеры / Под ред. Коршака В. В. М.: Изд-во иностр. лит., 1951, с. 131, 159.
7. Жулин В. М., Гоникберг М. Г., Загорбина В. Н. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1962, № 4, с. 716.
8. Жулин В. М., Сташина Г. А., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 7, с. 1511.
9. Шапиро А. Химия и технология полимеров, 1964, № 4, с. 52.
10. Каргин В. А., Кабанов В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 6, с. 602.
11. Yamazawa Y., Iwai T., Ito A., Hayashi K. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 2, p. 257.
12. Guarise G. R., Palma A., Siviero E., Talamini G. Polymer, 1970, v. 11, p. 613.
13. Hamann S. D. High Pressure Chemistry and Physics. L.: Acad. Press, 1963.
14. Weale R. E. Chemical Reaction of High Pressure. L.: E. N. Spon, 1967, p. 45.
15. Дядин Ю. Д., Зеленин Ю. М., Безуглов С. Г., Бондарюк И. В. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1978, № 7, с. 70.
16. Супрун А. П., Соболева Т. А. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 6, с. 1128.
17. Stewart C. A. Pat. 3058960 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1963, v. 58, p. 3583.
18. Крбекян Г. Е., Саакян Э. Г., Акопян А. Н. Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 5, с. 372.
19. Finemann M., Ross S. D. J. Polymer Sci., 1950, v. 25, p. 259.

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

Поступила в редакцию
22.VII.1981

KINETIC FEATURES OF POLYMERIZATION
OF 1,1,2,2-TETRACHLOROBUTADIENE-1,3
UNDER HIGH PRESSURE

*Zhulin V. M., Makarova Z. G., Klementova N. V., Suprun A. P.,
Akopyan A. N., Shakhevskoi G. P.*

S u m m a r y

The polymerization of 1,1,2,2-tetrachlorobutadiene-1,3 at 25–80° and under 0.001–14 kbar pressure has been studied. In liquid phase the usual accelerating effect of pressure is observed ($\Delta V^* = -36 \text{ cm}^3/\text{mol}$), but when the pressure resulting in the crystallization of liquid tetrachlorobutadiene is attained (50°, 12 kbar) the rate of polymerization is increased anomalously. The polymer with $M=15\,000$ –20 000 is formed practically only in conditions of crystallization. For the copolymerization of tetrachlorobutadiene with methyl methacrylate at 10 kbar the composition of the copolymer is close to the composition of initial mixture ($r_1=r_2=0.85$), while under the atmospheric pressure the copolymerization of tetrachlorobutadiene with methyl methacrylate and styrene practically does not proceed.