Значения вязкости растворов ПС в стироле при скорости сдвига 100–600 c^{-1}

Концентрация раствора ПС в стироле, %	Значения вязкости при		
	110°	120°	130°
Полисилоксан	3,9	3,4	3,0
30	2,3	1,7	–
40	3,1	2,6–2,4	2,4–2,0
50	8,5–8,1	6,8–6,2	–

На рис. 3 приведены зависимости вязкости конечных полимерных дисперсий от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Видно, что для низкомолекулярного полисилоксана и полимерной дисперсии, содержащей сферические частицы ПС, характерно ньютоновское течение. Для композиций, включающих стержнеподобные частицы, обнаружена аномалия вязкого течения, а при малых скоростях сдвига слабая дилатансия. Вероятно, в этом случае имеет место ориентация частиц, сопровождающаяся образованием цепочечных структур. Снижение вязкости с дальнейшим увеличением скорости сдвига связано с разрушением этих цепочечных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Getson I. C.* Pat. 3555109 (USA).– Printed in Official Gazette, 1971.
2. *Adams P. I., Lewis R. N.* Pat. 3694478 (USA).– Printed in Official Gazette, 1972.
3. *Lengniok G. F., Newroth C. A.* Pat. 3794694 (USA).– Printed in Official Gazette, 1974.
4. *Lengniok G. F.* Pat. 3525778 (USA).– Printed in Official Gazette, 1970.
5. *Kreuzer F. H., Wick M., Keil W., Marguardt K.* Kautschuk und Gummi. Kunststoffe, 1980, B. 33, № 8, S. 603.

Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию 8.IV.1985

УДК 541.64:547.315.3

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,1,2-ТРИХЛОР-3-МЕТИЛБУТА-1,3-ДИЕНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Жулин В. М., Макарова З. Г., Климентова Н. В., Супрун А. П., Саламандра Л. К., Тайц С. З., Игнатенко А. В.

Известно, что ряд трех- и четырехзамещенных хлорсодержащих бута-1,3-диенов образуют высокомолекулярные соединения только при давлениях порядка 1 ГПа и выше [1–3]. В настоящей работе приведены результаты исследования термической полимеризации 1,1,2-трихлор-3-метилбута-1,3-диена (ТХМБ) при давлениях от 1,0 до 1,4 ГПа.

ТХМБ получали дегидратацией 1,1,2-трихлор-3-метил-3-ол-бут-1-ена над пятиокисью фосфора с выходом 65%; т. кип. 332–333 К (20 мм рт. ст.); n_D^{25} 1,4989; d_4^{25} 1,2893. Найдено, %: С 35,10; 35,08; Н 3,01; 2,99; Cl 62,21; 62,11. Вычислено, %: С 34,99; Н 2,95; Cl 62,06. Чистоту ТХМБ контролировали ГЖХ.

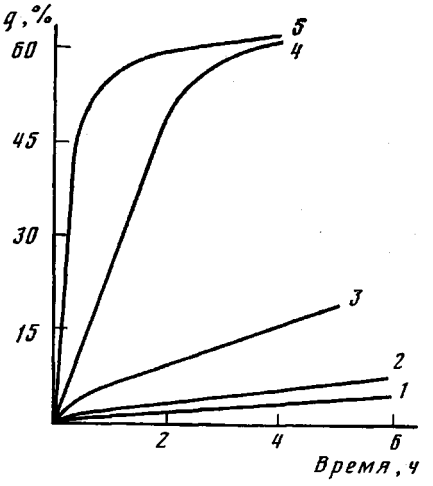
Для снятия кинетических кривых применяли метод, описанный в работе [3] и заключающийся в фиксации уменьшения давления в ходе полимеризации и определении количества непрореагировавшего мономера после окончания опыта. Часть опытов проведена на установке типа цилиндр – поршень [4]. Общий выход полимера определяли удалением непрореагировавшего мономера в вакууме при комнатной температуре. Выход высокомолекулярной фракции (твердого полимера) определяли после осаждения его шестикратным избытком метанола из раствора полученного полимера в бензоле с последующей лиофильной сушкой растворов полиме-

ра в бензоле до постоянного веса. Полимер представляет собой порошок белого цвета; ММ, определенная эбуллиоскопически, равна $(1,5-2,0)\cdot 10^4$. Найдено, %: С 35,67; 35,49; Н 3,01; 3,07; Cl 60,60; 60,96. Вычислено, %: С 34,99; Н 2,95; Cl 62,06.

Спектры ПМР снимали на приборе W_m=250 фирмы «Брукер» с рабочей частотой 250 МГц, эталон – ГМДС, 0,1 м. растворы мономера или твердого полимера в $CDCl_3$, хим. сдвиги в δ-шкале.

ПМР-спектр мономера состоит из двух мультиплетов с хим. сдвигами 5,15 и 1,85 м. д., относящихся к группам $=CH_2$ и $-CH_3$; соотношение интенсивностей мультиплетов 2 : 3.

В спектре ПМР полимера, полученного при 1,0–1,4 ГПа и 323 К, наблюдаются три группы линий. Сигналы в области 3,6–3,9 м.д. относятся к метиленовым протонам фрагмента 1,4-присоединения по типу «голова к хвосту» $=C-(CH_3)CH_2-CCl_2-$. Хим. сдвиг аналогичной группы $-CH_2$ в политрихлорбутадиене имеет близкое значение – 3,5–3,6 м.д. [5]. К фрагменту 1,4-присоединения можно также отнести сигналы малой интенсивности со средним хим. сдвигом 3,2 и 4,2 м.д., характеризующие геометрическую изомерию метильной группы при двойной связи. В области 1,7–2,6 м.д. наблюдается сложный мультиплет, обусловленный метиленовыми протонами фрагмента 1,4-присоединения по типу «хвост к хвосту» $=C(CH_3)-CH_2-CH_2-C(CH_3)=$ и метильными группами различных типов 1,4-присоединения. Мультиплет с хим. сдвигом 1,6 м.д. относится к 3,4-присоединению [5]. Судя по его относительной интенсивности (20%), рост цепи при полимеризации осуществляется в основном по типу 1,4-присоединения.



Кинетические кривые полимеризации ТХМБ при 323 К при давлениях 1 (*1*); 1,1 (*2*); 1,2 (*3*); 1,3 (*4*) и 1,4 ГПа (*5*)

Кинетические кривые полимеризации приведены на рисунке, а данные о выходе твердого полимера в зависимости от температуры в таблице. Эти данные необычны в том отношении, что реакция аномально ускоряется при давлениях выше 1,1 ГПа. Так, при увеличении давления от 1,1 до 1,2 ГПа суммарная скорость полимеризации w_c (таблица) возрастает в 4,2 раза, дальнейшее увеличение давления до 1,3 ГПа приводит к возрастанию w_c в 7 раз. В то же время в интервале 1,0–1,1 ГПа величина w_c возрастает всего в 1,3 раза, что можно было ожидать на основании известных данных о влиянии давления на реакции полимеризации. Суммарный объемный эффект активации ($V_c^{\neq}$), вычисленный, как указано в работе [3], для интервала 1,0–1,1 ГПа составляет –21 см³/моль, а для интервала 1,1–1,3 ГПа –133 см³/моль. Известная из литературных данных величина $V_c^{\neq}$ для полимеризации в жидкой фазе составляет –20÷–35 см³/моль.

Аналогичное аномальное ускорение реакции в определенном интервале давлений наблюдалось ранее при изучении полимеризации 1,1,2,3-тетрахлорбута-1,3-диена (ТХБ) при той же температуре 323 К [3]. При повышении давления с 0,8 до 1,0 ГПа скорость полимеризации ТХБ возрастает в 2 раза, а в интервале 1,0–1,2 ГПа – в 10 раз. Следует отметить, что ТХБ кристаллизуется при давлении, лишь немногим превышающем 1,2 ГПа, т. е. аномальное ускорение происходит в области предкристаллизационного состояния мономера. В настоящей работе найдено, что ТХМБ кристаллизуется при атмосферном давлении при более низкой температуре, чем ТХБ (143 и 156 К соответственно). Его давление кристаллизации

(при 323 К), вычисленное по той же формуле, что и для ТХБ [3], составляет 1,3 ГПа. Экспериментально кристаллизацию ТХМБ зафиксировать не удалось, поскольку добавление стабильного радикала не приводило в отличие от ТХБ к ингибированию полимеризации при этих давлениях. Однако с достаточной уверенностью можно утверждать, что при 1,3 ГПа кристаллизация ТХМБ не происходит.

С нашей точки зрения необычное ускорение полимеризации (30 раз) в интервале 1,1—1,3 ГПа связано с аномальным изменением физических свойств жидкого мономера, обусловленным образованием кластеров по мере приближения к температуре и давлению, при которых происходит кристаллизация. В области термодинамических параметров, близких к кристаллизационным, значительная доля объема может быть занята антикристаллическими кластерами, что приводит к большим «переохлаждени-

Полимеризация 1,1,2-трихлор-3-метилбута-1,3-диена при высоких давлениях

P, ГПа	T, К	Время, ч	Выход твердого полимера, %	w_c^*	P, ГПа	T, К	Время, ч	Выход твердого полимера, %	w_c^*
1,0	323	3	0,8	0,6	1,1	363	3	9,8	–
1,0	323	6	1,6	–	1,1	373	3	12,4 **	–
1,0	343	3	1,4	–	1,1	383	3	20,8 **	–
1,0	363	3	6,8	–	1,2	323	5	14,0	3,4
1,0	373	3	6,5 **	–	1,3	323	4	54,0	24,0
1,0	383	3	5,4 **	–	1,4	323	3	47,3	–
1,1	323	5	2,3	0,8	1,4	323	4	57,0	–
1,1	343	3	4,3	–	1,4	343	–	***	–

* Определена по линейным участкам кинетических кривых.
** В ПМР-спектре образцов (окрашенный полимер) появился мультиплет со средним хим. сдвигом 1,75 м. д., что обусловлено деструкцией полимера: по данным элементного анализа содержание хлора в полимере уменьшилось на 10—15%.
*** Спустя 5 мин происходит взрывное разложение полимера.

ям» и к легкому переходу жидкости в стеклообразное состояние [6].

Именно существование явления аномального ускорения процесса давлением дает возможность осуществить синтез высокомолекулярного полимера. Как показывают данные таблицы, с повышением температуры выход твердого полимера при T=363 К (1,0 ГПа) проходит через максимум. При давлении 1,1 ГПа выход полимера возрастает по мере повышения температуры 383 К, однако, начиная с 373 К, судя по данным элементного анализа, полимер начинает разлагаться с выделением HCl.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жулин В. М., Байкова Р. И., Прокопчук Н. Р., Батура Л. Н., Кабердин Р. В., Бусловская Е. Е., Ольдекоп Ю. А.* Изв. АН БССР. Сер. хим., 1979, № 7, с. 57.
2. *Жулин В. М., Макарова З. Г., Климентова Н. В.* Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 10, с. 724.
3. *Жулин В. М., Макарова З. Г., Климентова Н. В., Супрун А. П., Акопян А. Н., Шаховской Г. П.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2621.
4. *Никишин Г. И., Спектор С. С., Шаховской Г. П., Глуховцев В. Г., Жулин В. М.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1664.
5. *Супрун А. П., Соболева Т. А.* Высокомолек. соед., 1964, т. 4, № 6, с. 1128.
6. *Уббелоде А.* Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969.

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

Поступила в редакцию
10.IV.1985