

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

*И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский,
Б. Г. Дзантиев*

Проблема синтеза и изучение свойств полимеров с системой сопряженных связей все больше привлекают внимание исследователей. Интерес к этим полимерам вызван рядом их специфических свойств, таких как высокая термостойкость, парамагнетизм, повышенная электропроводность и др. [1—4]. Синтез таких полимеров может быть осуществлен как посредством внутримолекулярного отщепления от насыщенных карбоцепных или гетероцепных полимеров, так и путем полимеризации различных ацетиленовых производных. Второй из указанных путей синтеза дает возможность обеспечить непрерывное сопряжение по цепи макромолекулы, а также получать растворимые поливинилены [3].

Изучение механизма и кинетики полимеризации ацетиленовых производных представляет также и значительный теоретический интерес прежде всего по той причине, что в таких процессах развитие цепи может быть связано с возникновением радикалов особой структуры, реакционная способность которых уменьшается с ростом полимерной цепи из-за изменения степени делокализации неспаренных электронов. Изучение реакционной способности промежуточных продуктов полимеризации оказывается более просто осуществимым при радиационном инициировании, поскольку в этом случае стадия продолжения цепи проявляется более ярко, без кинетических осложнений, связанных с механизмом активации в первичной реакции зарождения цепи. Задачей настоящей работы было изучение кинетики и механизма радиационной полимеризации фенилацетиlena.

Экспериментальная часть

Полимеризацию фенилацетиlena инициировали действием электронов с энергией 1,5 Мэв. Облучение проводили в кюветах специальной конструкции (рис. 1, а). Пучок электронов вводили в кювету через плоскопараллельное стеклянное окошко толщиной 0,5 мм. Для точности терmostатирования в области положительных температур применяли кюветы второго типа (рис. 1, б). Точность терmostатирования проверяли в специальных опытах с термошарой, введенной в слой мономера. Полимеризацию проводили в интервале температур от -196 до +85°. Навеску тщательно очищенного мономера помещали в кювету, причем для стандартизации дозиметрии каждый раз брали слой одинаковой толщины (в $\text{г}/\text{см}^2$), затем кювету отшивали на воздухе или в вакууме. После облучения кювету вскрывали и подсоединяли к вакуумной установке. Мономер удаляли путем откачивания. Выход полимера определяли весовым путем. Глубина прев-

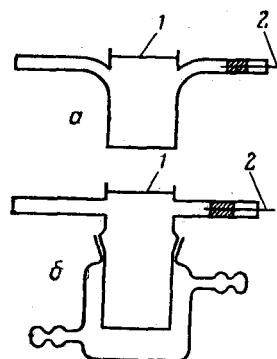


Рис. 1. Кюветы для радиационной полимеризации

1 — плоскопараллельное стекло толщиной 0,5 мм;
2 — токосъем

рашения не превышала 10—12%, так что во всех опытах исследовали начальную стадию полимеризации. Определение дозы проводили при помощи химического дозиметра следующего состава: 0,02 моль/л CuSO_4 , 0,002 моль/л FeSO_4 и 0,02 н. H_2SO_4 (рекомендован институтом им. Л. Я. Карпова). Выход Fe^{3+} определяли на спектрофотометре СФ-4.

Полученный полимер представляет собой желтый порошок, хорошо растворимый в ацетоне, бензоле и углеводородах и нерастворимый в спирте. Определение молекулярного веса полученных полимеров проводили изопиестическим методом. Были получены спектры ЭПР [4] и исследованы Ю. Ш. Мошковским ИК-спектры образцов полифенилацетилена.

Полимеризация в массе

Установлено, что выход полифенилацетилена растет пропорционально дозе в широких пределах ее изменения (10^7 — 10^8 рентген) (рис. 2, а). Таким образом, даже при наибольших применявшихся дозах еще не происходит заметной деструкции образовавшегося полимера. Следует отметить

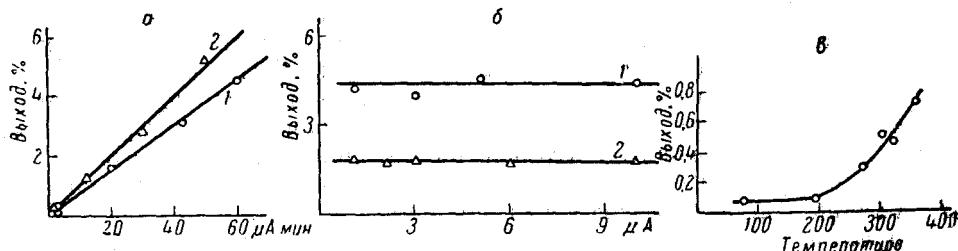


Рис. 2. Зависимость выхода полифенилацетилена: а — от дозы при 0°; б — от мощности дозы при данной дозе ($60 \mu\text{A} \cdot \text{мин}$); в — от температуры при данной дозе ($3 \mu\text{A} \cdot \text{мин}$).
а: 1 — в отсутствии кислорода; 2 — в присутствии кислорода; б: 1 — при 0°; 2 — при -78°

также, что этот факт говорит об отсутствии эффективно ингибирующих примесей, при наличии которых кривая имела бы S-образный ход. Очевидно также, что в данном интервале доз расход мономера и повышение вязкости среды еще не сказываются на кинетике полимеризации. Выход полифенилацетилена на 100 эв поглощенной энергии не превышает $G=8$ —9. Этот сравнительно низкий выход говорит о малой длине реакционной цепи, что подтверждается и определениями молекулярного веса. Молекулярный вес полифенилацетилена не превышает 1100 ($\pm 2,5\%$), что отвечает среднечисловой длине полимерной цепи, равной 11.

Очень необычным оказалось влияние кислорода на радиационную полимеризацию фенилацетилена. Известно, что радикальная полимеризация ингибируется кислородом. Между тем, в случае полимеризации фенилацетилена в присутствии кислорода воздуха выход полимера при прочих равных условиях увеличивается в 1,5—2 раза (рис. 2, а). Об отсутствии ингибирующего действия кислорода говорит и уже отмечавшаяся выше пропорциональность выхода полимера дозе (отсутствие периода индукции).

Основной кинетической особенностью радиационной полимеризации фенилацетилена оказалась независимость выхода полимера (при данной дозе) от мощности дозы, которая изменялась в 10 раз. Подобная независимость является тривиальной при облучении замороженного мономера, когда роль облучения сводится к «заготовке» активных центров, вступающих в реакцию лишь при размораживании. Однако в наших опытах выход полимера не зависел от мощности дозы и в тех случаях, когда облучение проводили при температуре, близкой к температуре плавления мономера, и даже когда облучали жидкий мономер.

На рис. 2, б показана зависимость выхода полимера от силы тока (мощность дозы) при 0 и -78° . При этих условиях независимость выхода поли-

мера от мощности дозы означает пропорциональность скорости полимеризации v первой степени интенсивности излучения: $v \sim I$ в отличие от характерного для радиационной полимеризации виниловых мономеров соотношения $v \sim \sqrt{I}$ [5], обусловленного обрывом цепей за счет рекомбинации радикалов. Как известно, зависимость $v \sim I$ может реализоваться при очень малых мощностях дозы, когда радикалы, образующиеся в треке, вступают в реакцию раньше, чем происходит их «перемещивание» с радикалами соседних треков. Однако зависимость $v \sim \sqrt{I}$ еще сохраняется даже при столь малых мощностях дозы, как 0,35 рентген/мин [6]. Между тем в нашем случае были применены мощности порядка 10^6 рентген/мин, когда возникновение зависимости $v \sim I$ по указанной причине следует считать полностью исключенным. Поэтому можно считать, что линейный характер «обрыва» возникает как важнейшее специфическое свойство полимеризации ацетиленовых углеводородов.

Другой важной специфической особенностью оказалась чрезвычайно слабая температурная зависимость скорости радиационной полимеризации фенилацетилена. Как видно из рис. 2,8, выход полифенилацетилена (при данной дозе) меняется при изменении температуры от +85 до -196° всего в 7 раз. Это соответствует крайне малому значению энергии активации (~700 кал/моль). Принимая во внимание, что энергия активации радиационного инициирования равна нулю, можно сделать вывод, что энергия активации продолжения цепи при полимеризации фенилацетилена очень мала. Поэтому в случае термического инициирования или инициирования перекисями общая энергия активации будет практически равна энергии активации инициирования.

Полимеризация в растворе

Проводились опыты по полимеризации фенилацетилена в нонане и этилацетате. Выход полимера определяли, как и в случае полимеризации в массе, весовым путем, после отгонки в вакууме мономера и растворителя. Чистый этилацетат после облучения полностью отгоняли, в случае же нонана после отгонки оставался небольшой маслообразный остаток. Этот «полимер» не отделялся нами от полифенилацетилена.

В обоих растворителях выход полимера резко отличался от ожидавшегося по правилу аддитивности, т. е. для случая распределения энергии излучения пропорционально электронной концентрации компонент (рис. 3). В том и другом случае наблюдается весьма эффективный перенос энергии излучения, поглощаемой молекулами растворителя, к молекулам фенилацетилена. Заметим, что в системе этилацетат — метилметакрилат выход полимера, наоборот, в точности соответствует энергии, поглощаемой метилметакрилатом [5]. Очевидно, структуры типа полифенилацетилена, так же как и ароматические углеводороды, обладают свойством акцептировать энергию ионизирующих излучений.

Обсуждение результатов эксперимента

Закономерности процессов полимеризации фенилацетилена являются во многих отношениях специфичными, а иногда даже диаметрально противоположными известным для обычной радикальной полимеризации.

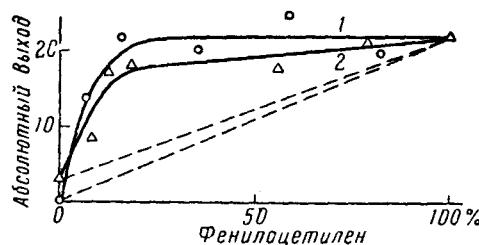
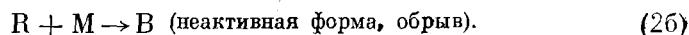
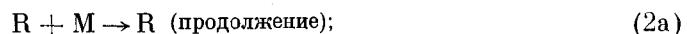


Рис. 3. Зависимость абсолютного выхода полифенилацетилена от его концентрации:
1 — в этилацетате; 2 — в нонане

Полифенилацетилен показывает неисчезающий во времени и при растворении узкий сигнал ЭПР, причем количество парамагнитных частиц на грамм полимера наиболее велико для темноокрашенных полимеров (увеличивается с увеличением молекулярного веса) [4]. Сигнал ЭПР не исчезает также и после длительного прогрева полимера при 250° и более высокой температуре. С понижением температуры интенсивность сигналов ЭПР увеличивается согласно закону Кюри. Интенсивности сигнала соответствуют в среднем содержанию 0,085 парамагнитных частиц на макромолекулу полифенилацетиленена. По-видимому, этот «дефицит» неспаренных электронов говорит не о том, что в данном образце каждая сотая молекула содержит по одному неспаренному электрону, а о том, что каждой молекуле присуща некоторая степень неспаренности [4].

Вопрос о строении получаемых в наших опытах полимеров и о наличии там неспаренных электронов представляет особый интерес и будет дополнительно рассмотрен в дальнейшем. Пока же мы ограничимся утверждением, что подобные молекулы с заметной степенью неспаренности электронов нельзя рассматривать ни как обычные насыщенные молекулы, ни как обычные полимерные радикалы, реакционная способность которых практически не зависит от длины цепи.

Специфика свойств полифенилацетиленена и подобных ему соединений может объяснить и линейный закон «обрыва» цепей, обусловливающий полученную на опыте совершенно необычную для радиационной полимеризации зависимость $V \sim I$ (скорость полимеризации пропорциональна скорости инициирования). Если по мере роста длины полимерной цепи активность полимерного радикала убывает (из-за увеличения делокализации электрона с ростом степени сопряженности), то реакция продолжения цепи на каждом звене с какой-то (возрастающей с удлинением цепи) вероятностью оказывается в то же время обрывом. Иными словами, четко разграниченные процессы «обрыва» и «продолжения» заменяются единым процессом «затухания». Кинетику такого процесса можно условно описать следующим простейшим образом (пренебрегая для модельности различием радикалов на разных стадиях):



Тогда $d[R]/dt = k_0 I - k_{2b}[R][M]$ и для скорости полимеризации, пренебрегая расходом мономера на инициирование, получаем следующее выражение:

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_{2a} + k_{2b})[R][M] = k_0 I \left(1 + \frac{k_{2a}}{k_{2b}} \right),$$

$$v = k_0 I \left(1 + \frac{k_{2a}}{k_{2b}} \right).$$

Подобный случай представляет определенный интерес как новый (не рассматривавшийся ранее) вариант цепной кинетики. Что же касается конкретного механизма обрыва цепи, то для его точного описания нужно было бы знать структуру возникающих молекул полимера. Не касаясь здесь всех аспектов этого вопроса, заметим лишь, что ИК-спектроскопией установлено отсутствие тройной связи в полифенилацетилене (исключен обрыв путем восстановления тройной связи). Не исключено осуществление мономолекулярного обрыва путем циклизации полимерного радикала. Наличие такого механизма проверяется сейчас методом ИК-спектроскопии. Следует оговорить, что мы не рассматриваем здесь вопроса о природе первичных и вторичных активных центров, в частности не дискутируем возможности как радикальной, так и ионной их природы.

Из приведенной выше схемы становится понятной и малая энергия активации радиационной полимеризации. Учитывая, что энергия активации инициирования $E_1=0$, из уравнения (1) получаем, что энергия активации всего процесса лежит в пределах от нуля ($k_{2a}/k_{2b} \ll 1$) до $E = E_{2a} = -E_{2b}$ (что тоже близко к нулю) при $k_{2a}/k_{2b} > 1$. При другом методе инициирования полимеризации фенилацетилена измерение энергии активации процесса полимеризации дало бы почти точное значение энергии активации инициирования.

Специфическая природа полифенилацетилена обусловливает, в частности, наблюдавшийся нами при радиационной полимеризации в нонане и этилацетате эффективный перенос энергии излучения к молекулам фенилацетилена и его полимера. Предложенный механизм «затухания» объясняет и отсутствие ингибирующего действия кислорода. По-видимому, ингибирующее действие кислородапренебрежимо мало по сравнению с «естественным» обрывом за счет убывания активности полимерного радикала; более того, облучение в присутствии кислорода может приводить к возникновению более активных перекисных радикалов.

Выводы

1. Радиационным путем (выход на 100 эв $G=8-9$ молекул) получен желтый полимер полифенилацетилена, образцы которого дают узкий сигнал ЭПР.
2. Установлена необычная для радиационной полимеризации в жидкой фазе зависимость $v \sim I$ (скорость полимеризации пропорциональна скорости инициирования).
3. Установлено ускоряющее действие кислорода на полимеризацию фенилацетилена.
4. Энергия активации радиационной полимеризации фенилацетилена мала и равна ~ 700 кал/моль.
5. Установлена сильная передача энергии от растворителя к фенилацетилену при полимеризации в растворе.
6. Предложен механизм, объясняющий полученные необычные экспериментальные факты спецификой свойств сильно сопряженных продуктов полимеризации фенилацетилена. В этих продуктах имеет место сильная делокализация неспаренных элементов. Реакционная способность подобных молекул убывает с ростом их длины, что и приводит к замене четко разграниченных процессов «обрыва» и «продолжения» цепи единым процессом «затухания».

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. Высш. школы, Химия и хим. технол., 1, 122, 1958.
2. J. Voigts, Trans. of N. J. Acad. Sci., Ser. II, 20, 367, 1958.
3. А. А. Берлин, Н. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Л. Лиманов, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
4. А. А. Берлин, А. А. Блюменфельд, Н. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации. Изд. АН СССР, 1959.
6. A. Chapiro, Radiation Res., 6, 11, 1957.

RADIATION POLYMERIZATION OF PHENYLACETYLENE

I. M. Barkalov, A. A. Berlin, V. I. Go'ldanskii, B. G. Dzantiev

S u m m a r y

On irradiating phenylacetylene with fast electrons a yellow colored polymer is formed, giving a narrow ER signal. The radiochemical yield G is 8—9 moles/100 eV.

A kinetic study of the polymerization reaction both in bulk and in solution was undertaken. The specific properties of polyphenylacetylene are the cause of the proportionality between the rate of polymerization and the rate of initiation ($V \sim I$), unusual for the case of radiation polymerization in the liquid phase.

By a study of the ER spectrum it was found that in polyphenylacetylene there is considerable delocalization of the unshared electrons. Owing to the fact that the reactivity of such molecules diminishes with their length there is no definite boundary between the chain propagation and termination processes. The proposed «fading» mechanism makes it possible to explain the $V - I$ relation and the low over-all activation energy.

With the specific properties of this type of reaction are associated the accelerating action of oxygen and the high energy transfer from the solvent to phenylacetylene observed during polymerization in solution.