

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА

П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова

Известно, что не все соединения, содержащие непредельную связь, полимеризуются одинаково легко. Причиной этого является различная активность двойной связи, обусловленная или влиянием природы и положением заместителей в основной молекуле и измеряемой величиной дипольного момента, или способностью молекулы поляризоваться под влиянием внешнего поля (например свет, электрическое поле другой молекулы, твердая поверхность катализатора и т. д.).

Указанные случаи активации охватывают все возможные проявления склонности двойной связи к реакции полимеризации. Дивинил, например, для которого дипольный момент $\mu = 0,00$, не обнаруживает склонности к полимеризации при тепловом иницировании, но полимеризуется легко под влиянием внешних воздействий (катализаторы и т. п.). Напротив, изопрен и пиперилен — соединения с более легкой поляризуемостью (C=C)-связи и собственным дипольным моментом ($\mu = 0,38 D$ и $\mu = 0,68 D$) — оказываются способными полимеризоваться при нагревании до сравнительно невысокой температуры, так же как и под влиянием некоторых иницирующих полимеризацию добавок.

Замыкание дивинильной группировки в кольцо, т. е. образование циклопентадиена (для которого $\mu = 0,45 D$), вызывает, как было показано Лебедевым [1], резкий рост скорости тепловой полимеризации (100% за 30 мин. при 130°) с образованием длинных цепей. Очевидно, что подробное изучение полимеризации циклогексадиена [$\mu = 0,6 D$], в различных условиях иницирования полимеризации представляет несомненный интерес. В этой работе описывается полимеризация циклогексадиена при тепловом и перекисном иницировании реакции.

Условия опытов и результаты

1,3-Циклогексадиен был получен по Гофману [2] реакцией дегидрогалогенирования дибромциклогексана. Полимеризацию проводили в масле и в бензоле. Мономер (после тщательной откачки) перегоняли в ампулы, которые затем отгаивали и помещали в термостат. Не вошедший в реакцию мономер (и растворитель) откачивали до постоянного веса остатка. Таким способом была получена зависимость выхода полимера от температуры и продолжительности нагревания, представленная в табл. 1. В этой таблице даны результаты полимеризации циклогексадиена (ЦГД) при тепловом и перекисном иницировании. В третьей графе таблицы показаны концентрации перекиси бензоила (ПБ) в % относительно исходного мономера.

Из данных табл. 1 следуют два вывода: во-первых, скорость полимеризации циклогексадиена не зависит от концентрации иницирующих добавок перекиси бензоила. Тепловая полимеризация и полимеризация в присутствии инициатора протекают с одинаковой скоростью (например,

Таблица 1

Кинетика полимеризации циклогексадиена в массе

Опыт, №	Взято в реакцию		Температура, °С	Время реакции, сек.	Выход полимера, моли	k, см ³ /моль·сек
	ЦГД, моли	ПБ, %				
1	0,780	0,00	130	27,4·10 ⁴	0,295	0,221·10 ⁻³
2	0,800	0,20	130	39,0·10 ⁴	0,361	
3	0,807	0,23	130	55,3·10 ⁴	0,459	
4	1,771	0,18	136	15,8·10 ⁴	0,631	0,330·10 ⁻³
5	1,440	0,00	136	25,5·10 ⁴	0,644	
6	0,702	0,00	150	24,1·10 ⁴	0,449	0,750·10 ⁻³
7	0,772	1,00	150	24,1·10 ⁴	0,469	
8	0,789	0,20	150	41,0·10 ⁴	0,599	
9	0,926	0,29	198	0,90·10 ⁴	0,466	11,53·10 ⁻³

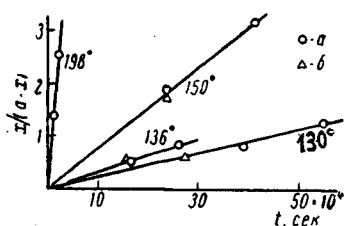


Рис. 1.

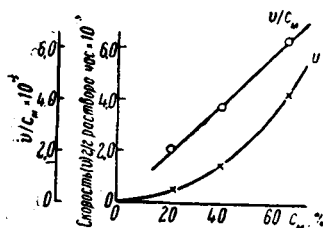


Рис. 3

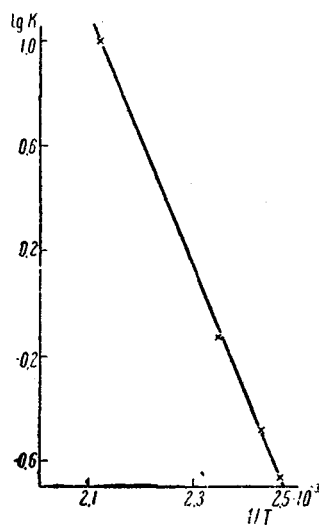


Рис. 2

Рис. 1. Бимолекулярный закон полимеризации циклогексадиена при тепловом (а) и перекисном (б) иницировании

Рис. 2. Температурная зависимость тепловой полимеризации циклогексадиена

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера в бензоле

опыты 6 и 7) и приводят к равным выходам полимера. Во-вторых, кинетика полимеризации в присутствии инициатора и без него описывается законом бимолекулярных реакций.

На рис. 1 величина $x/(a-x)$ представлена как функция продолжительности реакции. Рассчитанные точки хорошо укладываются на одну прямую для обоих способов иницирования.

На рис. 2 дана зависимость $\lg k$ от $1/T$. Энергия активации реакции равна $E = 22,3$ ккал/моль.

В табл. 2 приведены результаты изучения полимеризации в растворе для концентраций в растворе 68; 39,8 и 21,87% ЦГД в бензоле.

На рис. 3 показана зависимость скорости реакции v (выход полимера в г на 1 г раствора в час) и отношения v/c_m от концентрации циклогекса-

Таблица 2

Полимеризация циклогексадиена в растворе
(Температура 156°; время реакции 71 час)

Взято, г			Концентрация ЦГД, %	Выход полимера, %	Скорость (v), г/г·час	v/c _M
ЦГД	бензол	всего				
1,407	0,663	2,07	68,0	0,618	4,22·10 ⁻³	6,2·10 ⁻⁵
0,917	1,374	2,29	40,0	0,239	1,46	3,65
0,678	2,435	3,11	21,85	0,100	0,45	2,05

диена в растворе. Положение опытных точек подтверждает второй порядок наблюдаемой реакции.

Из данных табл. 1 и 2 находим следующее выражение для скорости тепловой полимеризации циклогексадиена

$$-\frac{d[C_6H_8]}{dt} = k[C_6H_8]^2, \quad (1)$$

где k — бимолекулярная константа, равная

$$k = 0,2 \cdot 10^{-15} \cdot e^{-22300/RT}$$

и $[C_6H_8]$ — число молекул циклогексадиена в 1 мл.

Кроме кинетических характеристик полимеризации циклогексадиена были подробно изучены молекулярные веса (\bar{M}) полимеров, полученных в различных условиях. В табл. 3 даны средние значения \bar{M} для полимеров, полученных при различных температурах и разбавлениях при перекисной и тепловой полимеризации.

Таблица 3

Молекулярные веса полимеров

°C	c _M , %	\bar{M}	c _M , %	c _{ПВ} , %	\bar{M}	c _M , %	°C	\bar{M}
130	68,0	170	100	0,2	172	100	130	171
130	40,0	168	100	1,0	169	100	150	190
130	21,85	175	100	0,0	172	100	195	211
130	—	—	100	0,4	165	—	—	—

Таблица 4

Термополимеризация циклогексадиена

Температура опыта, °C	Выход за один час			Температура опыта, °C	Выход за один час		
	общий % превращения	димер, %	полимер, %		общий % превращения	димер, %	полимер, %
130	0,45	0,45	0,0	150	3,06	2,66	0,40
140	1,33	1,33	0,0	160	5,80	4,80	1,0

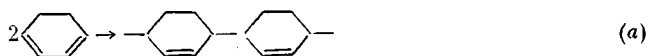
Как следует из приведенных данных, молекулярный вес не зависит ни от концентрации циклогексадиена, ни от способа иницирования реакции. Изменение (притом очень слабое) обнаруживается только при изменении температуры опыта.

В описанных выше опытах (табл. 1) было установлено, что при температурах выше 150°, наряду с димером, основным продуктом превращения

циклогексадиена (табл. 3), является полимер, выход которого с повышением температуры довольно быстро растет (табл. 4). Показанный в табл. 3 рост величины \bar{M} связан именно с этим. Установлено прямым опытом, что готовый димер при длительном нагревании (~ 10 час. при 190°) остается неизменным. Следовательно, процесс полимеризации возникает и развивается независимо от процесса димеризации.

Обсуждение результатов опытов

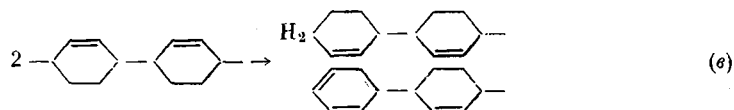
Механизм термического инициирования и полимеризации до сих пор остается дискуссионным. При полимеризации стирола и других соединений установлена совпадающая зависимость средней длины цепи от скорости полимеризации для тепловой полимеризации и инициированной добавками (перекиси и т. п.). Так как при перекисном (или других добавках) инициировании полимеризация протекает через монорадикалы, то был сделан вывод, что и при термоинициировании также должны возникать монорадикалы. Выше было показано, что тепловая полимеризация (димеризация) циклогексадиена описывается уравнением (1). Второй порядок реакции возможен при бимолекулярном механизме зарождения:



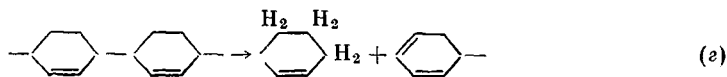
В результате возникает неактивный бирадикал типа диаллила, способный, однако, с большой скоростью и малой энергией активации рекомбинировать:



с образованием бициклогексена¹. Скорость образования бициклогексена определяется поэтому скоростью зарождения бирадикала (реакции (a)) и описывается уравнением (1). Бициклогексен — устойчивый конечный продукт. При температурах выше 150° , наряду с димеризацией, возникает (табл. 4) процесс высокомолекулярной полимеризации. Этот процесс связан, несомненно, с появлением монорадикала, так как бирадикал превращается только в димер. Можно поэтому утверждать, что при повышенных температурах существует переход бирадикала в монорадикал, происходящий или в результате реакции диспропорционирования:



или в результате внутримолекулярной перегруппировки:



Второй процесс (e) эндотермичен на $17\text{--}20$ ккал/моль и, по-видимому, менее вероятен, однако окончательный выбор требует дополнительных исследований.

¹ Бициклогексен или эндоэтиленбициклогексен содержит две изолированные этиленовые связи, что доказывается реакцией бромирования.

Появление монорадикалов под влиянием перекиси бензоила при температурах ниже 150° не вызывает полимеризации циклогексадиена (табл. 1). Так как константа распада перекиси в бензоле известна и равна $k = 2,5 \cdot 10^{13} \cdot e^{-3000/RT}$, то легко показать, что распад инициатора (0,1—0,2g) будет полностью завершён ещё в период термостатного нагрева. Радикалы исчезнут в результате рекомбинации до того, как система примет температуру 150° .

Выводы

1. Установлено, что при термоиницировании возникновение начальных центров полимеризации осуществляется в результате бимолекулярной реакции с образованием бирадикала. Реакция идет с очень низким предэкспоненциальным фактором.

2. Бирадикальный центр исчезает в реакции самонасыщения и циклизации (если к тому нет стерических затруднений).

3. При повышенных температурах бирадикал переходит в монорадикал, обеспечивающий развитие высокомолекулярной полимеризации.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Лебедев, ЖРФХО, 45, 1382, 1913.
2. F. Hofmann, P. Damm, Mitt. schlesischen Kohlenforsch. Kaiser — Wilhelm Ges., 2, 97, 1925.
3. D. Johnson, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 74, 938, 1952.

POLYMERIZATION OF CYCLOHEXADIENE

P. S. Shantarovich, I. A. Shlyapnikova

S u m m a r y

The thermal polymerization of cyclohexadiene has been investigated. It has been shown that below 200° the main product is the dimer. Dimerization of cyclopentadiene obeys second order reaction kinetics. Evidently the reaction takes place with the formation of a biradical of the type of diallyl which as a result of self-saturation transforms to the final product (dimer). The activation energy of the dimerization reaction is 22 kcal/mole.